

Sevgili EŞİM ve AİLEME,

ÖNSÖZ

Kendisi ile çalışma olanağı veren ve çalışmalarım boyunca danışmanım olarak her zaman desteğini yanımda hissettiğim, yetişmemde ve kariyer hayatımı yönlendirmemde büyük emekleri olan birlikte çalışmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Prof. Dr. Önder PEKCAN' a,

Tez izleme komitemde yer alarak görüşlerini, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Fatma Tepehan, Prof. Dr. Yusuf Yağcı ve gruplarına,

Tezimin özellikle son iki yılında çalışma olanağı bulduğum, bilgisiyle ve yorumlarıyla destek olan Prof. Christ Glorieux' a,

Doktora çalışmamın farklı aşamalarında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen İTÜ Spektroskopi laboratuvarında doktorasını tamamlayan tüm arkadaşlarıma,

Doktora sürecinin farklı aşamalarında bilimsel olarak destek olan İTÜ Fizik Mühendisliği öğretim üyelerine,

Tezimin bir bölümünde laboratuvarlarının kapısını açan ve çalışma fırsatı bulduğum Prof. Dr. Ferid Salehli, Prof. Dr. Candan Tamerler ve Dr. Argun Gökçebakan' a,

Yoğun çalışma temposu içerisinde sevgisini, desteğini, anlayışını ve yardımını esirgemeyen ve tüm zorlukların üstesinden gelmemi sağlayan sevgili eşim Serdar EVİNGÜR' e,

Son olarak beni bugünlere getiren ve ideallerime ulaşabilmem için maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan ve ilk öğretmenlerim sevgili Annem' e, Babam' a ve kardeşlerim Caner ve Şener AKIN' a,

Sonsuz TEŞEKKÜRLER.

Haziran 2011

Gülşen AKIN EVİNGÜR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xx
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK VARSAYIMLAR.....	13
2.1 Faz Geçişlerinde İstatistiksel Teoriler	13
2.1.1 Klasik teori	13
2.1.2 Sızma teorisi.....	17
2.1.2.1 Ağ yapı oluşumu sürecinde uygulanması.....	21
2.1.2.2 Elektriksel iletkenlik sürecinde uygulanması.....	25
2.1.2.3 Esneklik sürecinde uygulanması.....	27
2.2 Jellerde Hacimsel Faz Geçişleri	29
2.2.1 Kuruma kinetiği.....	30
2.2.2 Şişme kinetiği.....	35
2.2.3 Esneklik kinetiği.....	41
3. FLORESANS TEKNİK	45
3.1 Floresans Spektroskopisi	45
3.1.1 Floresans ve floresans geçişler	45
3.1.2 Floresans sönüm	49
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
4.1 Kullanılan Malzemeler	51
4.2 Malzemelerin Hazırlanışı.....	55
4.2.1 PAAm – κ -karagenan(κ C) karışık jelinin hazırlanması.....	55
4.2.2 PAAm – PNIPAAm karışık jelinin hazırlanması.....	55
4.2.3 PAAm – MWNT karışık jelinin hazırlanması.....	56
4.3 Kullanılan Teknikler	56
4.3.1 Kararlı durum floresans spektrometresi.....	56
4.3.1.1 Jelleşme ölçümleri	59
4.3.1.2 Kuruma ölçümleri	60
4.3.1.3 Şişme ölçümleri	60
4.3.2 Ağırlık ve hacim ölçümleri	61
4.3.3 Esneklik ölçümleri.....	61
4.3.4 İletkenlik ölçümleri.....	62
5. VERİLER VE TARTIŞMA	65
5.1 PAAm-Kappa karagenan(κ C) Jelleri.....	65
5.1.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler	65

5.1.2 Kuruma davranışları	71
5.1.2.1 Sıcaklık etkisi	71
5.1.2.2 Derişim etkisi	79
5.1.3 Şişme davranışları	84
5.1.3.1 Sıcaklık etkisi	84
5.1.3.2 Derişim etkisi	93
5.1.4 Esneklik davranışları	98
5.1.4.1 Sıcaklık etkisi	98
5.1.4.2 Derişim etkisi	100
5.1.4.3 Evrensellik	102
5.2 PAAm- PNIPAAm Karışık Jelleri	104
5.2.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler	104
5.2.2 Kuruma davranışları	110
5.2.2.1 Sıcaklık etkisi	110
5.2.2.2 Derişim etkisi	119
5.2.3 Şişme davranışları	124
5.2.3.1 Sıcaklık etkisi	124
5.2.3.2 Derişim etkisi	129
5.2.4 Esneklik davranışları	134
5.2.4.1 Sıcaklık etkisi	134
5.2.4.2 Derişim etkisi	136
5.2.4.3 Evrensellik	138
5.3 PAAm- MWNT (Çok duvarlı karbon nanotüp) Karışık Jelleri	140
5.3.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler	140
5.3.2 Kuruma davranışları	146
5.3.2.1 Sıcaklık etkisi	146
5.3.2.2 Derişim etkisi	149
5.3.3 Şişme davranışları	156
5.3.3.1 Sıcaklık etkisi	156
5.3.3.2 Derişim etkisi	159
5.3.4 Esneklik davranışları	165
5.3.4.1 Sıcaklık etkisi	165
5.3.4.2 Derişim etkisi	169
5.3.4.3 Evrensellik	172
5.3.5 İletkenlik davranışları	174
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	177
KAYNAKLAR.....	187
EKLER	201
ÖZGEÇMİŞ.....	223

KISALTMALAR

PAAm	: Poliakrilamit
BIS	: N, N'- metilenbisakrilamit
NIPAAm	: N- izopropilakrilamit
TEMED	: N, N, N', N'- tetrametiletildiamin
APS	: Amonyum persülfat
Py	: Piranin
κC	: Kappa- karagenan
SWNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
LCST	: Düşük çözünme faz geçiş sıcaklığı
SSF	: Kararlı durum floresans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri.	21
Çizelge 2.2 : Üç boyutta(3D) farklı sistemler için tanımlanmış r ve s kritik üstellerin değerleri.	27
Çizelge 2.3 : Farklı sistemler için tanımlanmış x ve y kritik üstellerin değerleri.	29
Çizelge 5.1 : Farklı κC derişimleri için deneysel olarak hesaplanan t_c ve β kritik üstelleri.	67
Çizelge 5.2 : Farklı teorik yöntemlerle hesaplanan kritik genlik oranları[18].	70
Çizelge 5.3 : Kuruma süreci boyunca PAAM içinde bulunan farklı % (w/v) κC jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	76
Çizelge 5.4 : Farklı % (w/v) κC derişimleri için kuruma boyunca hesaplanan enerji değerleri.	79
Çizelge 5.5 : Sabit sıcaklıkta kuruma süreci boyunca PAAM içinde bulunan farklı % (w/v) κC jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	82
Çizelge 5.6 : PAAM- κC karışık jelinin şişme süreci sonucunda sabit % (w/v) κC derişiminde farklı sıcaklıklarda deneysel olarak hesaplanan parametreler.	90
Çizelge 5.7 : Farklı % (w/v) κC derişimlerinde şişme boyunca (1) endotermik ve (2) ekzotermik süreçlerinde floresans, ağırlık ve hacimsel ölçümleri sonucu hesaplanan enerji değerleri.	93
Çizelge 5.8 : PAAM- κC karışık jelinin şişme süreci sonucunda sabit sıcaklıklarda farklı % (w/v) κC derişiminde deneysel olarak hesaplanan parametreler.	97
Çizelge 5.9 : Esneklik modülünün farklı % (w/v) κC derişimi sıcaklıkla değişimi.	100
Çizelge 5.10 : Farklı PAAM- PNIPAAm derişimleri için deneysel olarak hesaplanan t_c ve β kritik üsteli.	108
Çizelge 5.11 : PAAM- PNIPAAm karışık jelinin kuruma süresince sabit derişim farklı sıcaklıklardaki sonuçları.	112
Çizelge 5.12 : Farklı % molar NIPAAm derişimleri için kuruma boyunca hesaplanan enerji değerleri.	116
Çizelge 5.13 : Kuruma ve şişme süresince farklı NIPAAm derişimlerinde LCST değerleri.	119
Çizelge 5.14 : PAAM- PNIPAAm karışık jelinin kuruma süresince sabit sıcaklık, farklı % molar NIPAAm derişimlerdeki sonuçları.	121
Çizelge 5.15 : Sabit derişim ve farklı sıcaklıklarda şişen PAAM- PNIPAAm karışık jeline ait fiziksel parametreler.	127
Çizelge 5.16 : Sabit sıcaklık ve farklı % molar NIPAAm derişimlerinde şişen PAAM- PNIPAAm karışık jeline ait fiziksel parametreler.	132
Çizelge 5.17 : PAAM- PNIPAAm karışık jelinin farklı sıcaklık ve NIPAAm molar derişiminde elastik modül ve sertliğin değişimi.	136

Çizelge 5.18 : PAAm-MWNT karışık jel sistemi için deneysel olarak bulunan t_c ve β kritik üsteli.....	145
Çizelge 5.19 : Kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit % (w/v) MWNT derişimde farklı sıcaklıklarda jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	148
Çizelge 5.20 : Kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit sıcaklıkta farklı % (w/v) MWNT derişimde jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	154
Çizelge 5.21 : Şişme süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit % (w/v) MWNT derişimde farklı sıcaklıklarda jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	158
Çizelge 5.22 : Sabit sıcaklıkta şişme süreci boyunca PAAm – MWNT jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.	162
Çizelge 5.23 : PAAm- MWNT karışık jelinin farklı sıcaklık ve % (w/v) MWNT derişiminde esneklik modül ve sertliğin değişimi.	169
Çizelge 5.24 : T= 30 °C’ de esneklik modülünün MWNT derişimi ile değişimi. ...	173

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tek boyutlu latiste küme örneği[20].	13
Şekil 2.2 : Bethe latisi[20].	16
Şekil 2.3 : Kare bir latiste bağ sızma ve nokta sızma modeli[20].	17
Şekil 2.4 : Kare bir latiste mümkün tüm bağların gösterimi[20].	17
Şekil 2.5 : Ağ yapısı oluşumu için (a) $t < t_c$, (b) $t \geq t_c$ ve (c) $t > t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamındaki küme oluşumunun şematik gösterimi. Seçilen ajan molekülüyle oluşan farklı boyutlardaki polimer kümeleri ise yeşil renkle tasvir edilmiştir[164].	23
Şekil 2.6 : Şişmiş ve büzülmüş jelin şematik gösterimi.	30
Şekil 2.7 : Jel ağının şişme işlemi. Sürekli çizgiler jel ağını, siyah noktalar çapraz bağlayıcı noktalarını göstermektedir. r ve r' ise sırasıyla şişmeden önce ve sonraki konum vektörlerini gösterirken u yer değiştirme vektörüdür[33].	36
Şekil 2.8 : Jellerde şişme işlemi difüzyon ve kesme relaksasyonu olarak adlandırılan ardışık iki işlem sonucunda gerçekleşir. Başlangıçta jelin çapı $2a$ ve şişme sonucunda bu $(2a+\Delta)$ değerine ulaşır. Difüzyon işlemi çapı, δu_r kadar değiştirir sonra kesme relaksasyonu bu değeri δu_r olacak şekilde azaltır[33].	38
Şekil 2.9 : Tek bir polimer zincirinin bir kartezyen koordinat sisteminde gösterilişi[186].	42
Şekil 3.1 : Jablonski diyagramında olası elektronik geçişler[188].	46
Şekil 4.1 : Karbon nanotüpün atom yapısı. Grafitin bal peteği görünümündeki atom tabakası. Karbon atomları altıgenlerin köşelerinde yer alıyor. Karbon nanotüp, bu tabakanın bir silindiri üzerine sürekli bir şekilde sarılmasıyla elde edilir. Sarmal vektör, (n,m) ikilisiyle tanımlanır. Vektörün uzunluğu, tüpün çevresi ve sarmal açısı hakkında bilgi verir[139].	55
Şekil 4.2 : Perkin Elmer LS 50 spektrofotometresinin şematik gösterimi[190].	57
Şekil 4.3 : Perkin-Elmer LS- 50 spektroskopisinin optik düzeneği[191].	59
Şekil 4.4 : Kuruma deneyi süresince jelin spektroskopi aletinde bulunduğu pozisyon, I_o gelen ışık şiddetini, I_{em} 427 nm' deki emisyon ışık şiddetini, I_{sc} 340 nm' deki saçılan ışık şiddetini göstermektedir.	60
Şekil 4.5 : Şişme deneyi süresince jelin spektroskopi aletinde bulunduğu pozisyon, I_o gelen ışık şiddetini, I_{em} 427 nm' deki emisyon ışık şiddetini, I_{sc} 340 nm' deki saçılan ışık şiddetini göstermektedir.	61
Şekil 4.6 : Sıkıştırma deneyleri için kullanılan Hounsfield H5K-S modelinin genel görünümü.	61
Şekil 4.7 : (a) Deneye başlamadan hemen önce ve (b) Deneyin sonunda karışık jelin durumu.	62
Şekil 4.8 : İletkenlik ölçümünde kullanılan düzenek[192].	63

Şekil 5.1 : Farklı reaksiyon zamanlarında floresans molekül, piranine ait spektrum.	65
Şekil 5.2 : PAAm- κ C polimerizasyonu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin % 0.5 ve 2.5 (w/v) κ C değerleri için değişimi.	66
Şekil 5.3 : % 0.5 ve 2.5 (w/v) κ C derişimlerinin jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değişimi.	68
Şekil 5.4 : PAAm- % 2.5 (w/v) κ C karışık jel sisteminin ağ yapı oluşumunda bağlı piranin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.	69
Şekil 5.5 : $C/C^+=0.23$ jel kesrine ait eğrilerinin % 1.5 ve 2.5 (w/v) κ C derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik $\bar{u}$, β hesaplanmıştır.	71
Şekil 5.6 : 50 °C’ de % 3 (w/v) κ C katkılı örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum.	72
Şekil 5.7 : % 0.5 (w/v) κ C derişimi için kuruma boyunca piraninin molekülünün düzeltilmiş floresans ışık şiddetinin zamanla değişimi.	73
Şekil 5.8 : % 0.5 (w/v) κ C derişimleri için kuruyan PAAm- κ C jeline ait kuruma miktarı, W' ’ nın kuruma zamanı, t ile değişimi.	74
Şekil 5.9 : PAAm içinde % 0.5 (w/v) κ C derişimi için 30, 40 ve 60 °C ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(kg)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.	75
Şekil 5.10 : PAAm- κ C karışık jel sisteminin % 0.5 (w/v) κ C derişimi için ağırlık verilerinin (2.85) eşitliğine göre lineer değişimi.	75
Şekil 5.11 : % 2.5 (w/v) κ C derişimi için hesaplanan hacim değerlerinin kuruma zamanı ile değişim grafiği.	77
Şekil 5.12 : Farklı κ C derişimlerinin sabit sıcaklıkta (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının Arrhenius değişimine göre değişimi.	78
Şekil 5.13 : % 1 (w/v) κ C katkılı örneğin 30 °C’ de piranin molekülüne ait spektrum.	80
Şekil 5.14 : % 2 ve 3 (w/v) κ C derişimlerinin 30 °C’ de kuruma boyunca W' ’ nın kuruma zamanı ile değişimi.	80
Şekil 5.15 : % 2 ve 3(w/v) κ C derişimlerinin 30 °C’ de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(kg)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.	81
Şekil 5.16 : % 2 ve 3 (w/v) κ C derişimlerinin 50 °C’ de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $V(m^3)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.	81
Şekil 5.17 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim tekniklerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının sabit sıcaklıklarda ve farklı % (w/v) κ C derişimleri için değişimi.	83
Şekil 5.18 : % 2.5 (w/v) κ C katkılı örneğin şişme sürecinde 40 °C’ deki spektrumu.	84
Şekil 5.19 : % 2.5 (w/v) κ C katkılı karışık jeli için 40 ve 50 °C floresans şiddetinin şişme zamanına göre grafiği.	85
Şekil 5.20 : Stern- Volmer eşitliğine göre % 2.5 (w/v) κ C katkılı karışık jeli için 40 ve 50 °C’ de değişimi.	86
Şekil 5.21 : % 2.5 (w/v) κ C derişimleri için şişen PAAm- κ C jeline ait şişme miktarı, W' ’ nın, t ile logaritmik değişimi.	87
Şekil 5.22 : $B_1- R$ ve $\alpha_1- R$ grafiği[47].	88
Şekil 5.23 : 40 ve 50 °C’ de (a) % 1.5 ve (b) 2.5 (w/v) κ C derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(kg)$ & şişme zamanı değişim grafiği	89

Şekil 5.24 : PAAm- κ C karışık jel sisteminin (a) % 1.5 ve (b) 2.5 (w/v) κ C derişimi için 40 ve 50 $^{\circ}$ C' de hesaplanan hacim değerlerinin şişme zamanı ile değişim grafiği.	91
Şekil 5.25 : Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık, (c) hacim verilerinden elde edilen kollektif difüzyon katsayısı değerlerinin % 1.5 ve 2.5 (w/v) κ C derişimleri için değişimi.	92
Şekil 5.26 : 30 $^{\circ}$ C' de % 2 ve 3 (w/v) κ C katkılı karışık jelleri için floresans şiddetinden Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan, W' nın şişme zamanına göre değişimi.	94
Şekil 5.27 : 30 $^{\circ}$ C' de % 2 ve 3 (w/v) κ C derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen W(kg) & şişme zamanı değişim grafiği.	94
Şekil 5.28 : 30 $^{\circ}$ C' de % 2 ve 3 (w/v) κ C derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen hacim, V(m ³) & şişme zamanı değişim grafiği.	95
Şekil 5.29 : PAAm- κ C karışık jelleri için (a) floresans, (b) ağırlık, (c) hacim ölçümleri sonucu elde edilen kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin % (w/v) κ C fonksiyonu olarak değişimi.	96
Şekil 5.30 : Şişmiş denge durumundaki % 2.5 (w/v) katkılı PAAm- κ C karışık jelinin 30 ve 40 $^{\circ}$ C' de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.	98
Şekil 5.31 : Şişmiş denge durumundaki % 2.5 (w/v) katkılı PAAm- κ C karışık99	99
Şekil 5.32 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin farklı sıcaklıklarda elde edilen esneklik modülünün sıcaklıkla değişimi.	99
Şekil 5.33 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin % 1 ve 2 (w/v) κ C derişimlerinde 50 $^{\circ}$ C' de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.	100
Şekil 5.34 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin % 1 ve 2 (w/v) derişimlerinde 50 $^{\circ}$ C' de gerinim&gerilim eğrileri.	101
Şekil 5.35 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin farklı κ C derişimlerinde elde edilen esneklik modülünün κ C derişim değişimi.	102
Şekil 5.36 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin farklı κ C derişimlerinde elde edilen 25, 30 ve 40 $^{\circ}$ C' deki esneklik modülünün κ C derişim değişimi.....	103
Şekil 5.37 : 40 $^{\circ}$ C' de esneklik modülünün, % (w/v) κ C derişimine göre logaritmik değişimi103	103
Şekil 5.38 : Farklı reaksiyon zamanlarında % 10 molar derişimli PAAm- PNIPAAm karışık jelindeki floresans molekülüne ait emisyon spektrum eğrileri.	104
Şekil 5.39 : PAAm- PNIPAAm polimerizasyonu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı (a) % 10 molar NIPAAm, (b) % 50 molar NIPAAm ve (c) % 80 molar NIPAAm değerleri için değişimi.....	105
Şekil 5.40 : (a) % 10 NIPAAm, (b) % 50 NIPAAm ve (c) % 80 NIPAAm derişimlerinde jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değişimi.....	106
Şekil 5.41 : PAAm- PNIPAAm ağ yapı oluşumunda bağlı piranin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.	107
Şekil 5.42 : C/C ⁺ = 0.28 jel kesrine ait eğrilerinin % 25 NIPAAm ve % 50 NIPAAm molar derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik üs, β hesaplanmıştır.	109

Şekil 5.43 : % 10 NIPAAm derişimi için 20 °C sıcaklığında kuruma boyunca piraninin molekülünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.	110
Şekil 5.44 : Düzeltilmiş floresans şiddetinin 20 °C ve % 90 molar NIPAAm değişimi için kuruma süresince değişimi.	111
Şekil 5.45 : % 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 ve 60 °C ‘de kuruma boyunca ağırlık ile zamanın değişimi.	113
Şekil 5.46 : 20 ve 60 °C sıcaklıklarında % 90 molar NIPAAm derişimi için kuruma boyunca hacim ile zamanın değişimi.	113
Şekil 5.47 : % 10, 75 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının sıcaklığa göre değişimi.	115
Şekil 5.48 : Kuruma ve şişme süresince floresans, ağırlık ve hacim ölçüm sonuçlarına göre % molar NIPAAm derişiminin LCST’ ye göre değişimi.	116
Şekil 5.49 : Farklı NIPAAm derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının Arrhenius değişimine göre değişimi.	117
Şekil 5.50 : Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinde enerjinin NIPAAm derişimi ile değişimi.	118
Şekil 5.51 : % 10 molar NIPAAm derişimi için 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarında kuruma boyunca piraninin molekülünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.	119
Şekil 5.52 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C’ de kuruma boyunca W & t ile değişimi.	120
Şekil 5.53 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C’ de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen W(kg) & kuruma zamanı değişim grafiği.	120
Şekil 5.54 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C’ de kuruma boyunca hacim hesaplaması sonucu elde edilen V(m ³) & kuruma zamanı değişim grafiği.	122
Şekil 5.55 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim tekniklerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının sabit sıcaklıklarda ve farklı % molar NIPAAm derişimleri için değişimi.	123
Şekil 5.56 : % 10 molar NIPAAm derişimi için 30 ve 50 °C sıcaklıklarında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.	124
Şekil 5.57 : % 90 molar NIPAAm katkılı PAAm- PNIPAAm karışık jeli için (a) 30°C ve (b) 50 °C sıcaklıklarında floresans şiddetin zaman ile değişimi.	125
Şekil 5.58 : % 90 molar NIPAAm derişimlerinin 30 ve 50 °C’ de şişme boyunca (a) Stern-Volmer eşitliğinden hesaplanan, W (b) W(kg) ve (c) V(m ³) & kuruma zamanı, t ile değişimi.	126
Şekil 5.59 : Farklı % molar NIPAAm karışık jelinin şişme süresince (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacimsel verilerden hesaplanan difüzyon katsayılarının sıcaklık ile değişim grafikleri.	128
Şekil 5.60 : 60 °C’ de % 10 ve 90 molar NIPAAm katkılı karışık jelleri için floresans şiddeti, $I=I_{em}/I_{sc}$ ’ nın şişme zamanına göre değişimi.	129
Şekil 5.61 : 20 °C’ de % 10 ve 50 molar NIPAAm katkılı karışık jelleri için (a) floresans ölçüm sonuçları kullanılarak Stern- Volmer eşitliğinden	

hesaplanan W , (b) $W(kg)$ ve (c) $V(m^3)$ & kuruma zamanı, t' ye göre değişimi.	130
Şekil 5.62 : 20 ve 50 $^{\circ}C$ sıcaklık değerlerinde şişme süresince (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim verilerinden hesaplanan kollektif difüzyon katsayıları & % molar NIPAAm derişimi değişim grafikleri.	133
Şekil 5.63 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 75 molar NIPAAm derişimlerinde 50 ve 60 $^{\circ}C$ ’ de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.	134
Şekil 5.64 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 75 molar NIPAAm derişimlerinde 50 ve 60 $^{\circ}C$ ’ de gerilim&gerinim eğrileri.	134
Şekil 5.65 : Şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan esneklik modülünün & sıcaklık ile değişim grafikleri.	135
Şekil 5.66 : Şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan sertlik & sıcaklık ile değişim grafikleri.	135
Şekil 5.67 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 50 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinde 30 $^{\circ}C$ ’ de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.	136
Şekil 5.68 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 50 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinde 30 $^{\circ}C$ ’ de gerilim& gerinim eğrileri.	137
Şekil 5.69 : $T=30^{\circ}C$ ’ de şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda esneklik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün, (b) sertliğin % molar NIPAAm derişimi ile değişim grafikleri.	137
Şekil 5.70 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 25 ve 75 molar NIPAAm derişimlerinde 30 $^{\circ}C$ ’ de kuvvet & sıkıştırma eğrileri.	138
Şekil 5.71 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 25 ve 75 molar NIPAAm derişimlerinde 30 $^{\circ}C$ ’ de gerilim & gerinim eğrileri.	139
Şekil 5.72 : $T=30^{\circ}C$ ’ de şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda esneklik ölçümlerinden hesaplanan esneklik modülünün NIPAAm derişimi ile değişim grafiği.	139
Şekil 5.73 : 30 $^{\circ}C$ ’ de esneklik modülünün, NIPAAm derişiminin kritik değerine göre logaritmik değişimi.	140
Şekil 5.74 : PAAm- MWNT karışık jeli için farklı reaksiyon zamanlarında piranin aromatik molekülüne ait floresans emisyon spektrum eğrileri (a) tüm jelleşme boyunca piraninin bağlanmasını gösteren eğri, (b) jelleşme sürecinin başlangıç zamanlarında 380 nm’ den 427 nm’ ye spektrumun kaymasını gösteren eğri.	141
Şekil 5.75 : PAAm- MWNT karışık jel sistemin (a) % 0.6 (w/v) ve (b) 5 (w/v) MWNT karışık jelinin oluşumu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı MWNT derişimleri için değişimi.	142

Şekil 5.76 : (a) % 0.6 (w/v) ve (b) % 5 (w/v) MWNT derişimlerinde jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değişimi.	143
Şekil 5.77 : MWNT katkılı PAAm ağ yapı oluşumunda bağlı piranin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.....	144
Şekil 5.78 : Jel kesrine ait eğrilerin % 1 (w/v) MWNT derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrisi. Doğrunun eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik üstelleri, β hesaplanmıştır.....	144
Şekil 5.79 : % 3 (w/v) MWNT derişimi için 60. dk' da 30 ve 60 °C sıcaklıklarında kuruma boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.....	146
Şekil 5.80 : % 10 (w/v) MWNT sabit derişimlerinde 30 ve 60 °C için kuruma boyunca (a) Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan W , (b) $W(kg)$ ve (c) $V(m^3)$ & kuruma zamanı, t' ye göre değişimi.	147
Şekil 5.81: % 3 ve 10 (w/v) MWNT derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının farklı sıcaklıklarda değişimi.....	149
Şekil 5.82 : 30 °C' de $t=150$.dk' da % 3 ve 10 (w/v) MWNT farklı derişimler için kuruma boyunca piraninin molekülünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.	150
Şekil 5.83 : 60 °C' de % 0.3 ve 3 (w/v) MWNT farklı derişimlerde kuruma boyunca (a) düzeltilmiş floresans ışık şiddetinin & t ile değişimi, (b) Stern- Volmer eşitliğine göre elde edilen W' nın & t ile değişimi, (c) W/W_{∞} & $t^{1/2}$ ile değişimi.	151
Şekil 5.84 : % 3 ve 10 (w/v) MWNT sabit derişimlerinde 30 °C için kuruma boyunca (a) ağırlık ölçümlerinden elde edilen $W(kg)$ ve (b) hacim ölçümlerinden elde edilen $V(m^3)$ & kuruma zamanı, t' ye göre değişimi.....	152
Şekil 5.85 : 30 ve 50 °C' de (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının % (w/v) MWNT değişimi.....	153
Şekil 5.86 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerindeki salınım difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlı değişiminden ve Arrhenius bağıntısından hesaplanan enerjinin % (w/v) MWNT derişimi ile değişimi.	155
Şekil 5.87 : % 3 (w/v) MWNT derişimi için 30 ve 60 °C sıcaklıklarında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.	156
Şekil 5.88 : % 10 (w/v) MWNT sabit derişimli PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C' de şişme boyunca piraninin molekülünün (a) düzeltilmiş floresans şiddeti kullanılarak Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan W , (b) $W(kg)$ ve (c) $V(m^3)$ & şişme zamanı, t' ye göre değişimi.	157
Şekil 5.89 : PAAm- MWNT karışık jelinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinden hesaplanan kolektif difüzyon sabiti, D_0' m, % (w/v) MWNT derişimine göre değişimi.	159
Şekil 5.90 : (a) % 3 (w/v) ve (b) % 10 (w/v) MWNT derişimi için 60 °C sıcaklığında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.....	160
Şekil 5.91 : 50 °C' de % 1 ve 10 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jeli için floresans şiddetinin değişimi.	161

Şekil 5.92 :	% 0.6 ve 15 (w/v) MWNT katkılı 60 °C' de PAAm- MWNT karışık jeli için Stern- Volmer eşitliğine göre elde edilen W' nin & t ile değişimi.	161
Şekil 5.93 :	% 1 ve 15 (w/v) MWNT katkılı 60 °C' de PAAm- MWNT karışık jeli için elde edilen V' nin & t ile değişimi.	162
Şekil 5.94 :	% 0.3 ve 15 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin şişme sürecinde (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim verilerinden elde edilen kollektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla logaritmik değişimi.	163
Şekil 5.95 :	Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinde enerjinin % (w/v) MWNT derişimi ile değişimi.	164
Şekil 5.96 :	Şişmiş denge durumundaki (a) % 0.3 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 40°C' de ve (b) % 5 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C' de kuvvet & sıkıştırma eğrileri. ..	165
Şekil 5.97 :	Şişmiş denge durumundaki (a) % 0.3 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 40 °C' de ve (b) % 5 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C' de gerilim & gerinim eğrileri.	166
Şekil 5.98 :	% 1 (w/v) MWNT' den daha düşük katkılı, şişmiş PAAm- MWNT karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün ve (b) sertliğin & sıcaklık ile değişim grafikleri.	167
Şekil 5.99 :	% 1 (w/v) MWNT' den daha yüksek katkılı, şişmiş PAAm- MWNT karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün ve (b) sertliğin & sıcaklık ile değişim grafikleri.	168
Şekil 5.100 :	Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin (a) düşük MWNT katkılı % 0.2 ve 1 (w/v) MWNT derişimlerinde ve (b) yüksek derişimli % 5 ve 40 (w/v) MWNT derişimlerinde 30 °C' de kuvvet&sıkıştırma eğrileri.	170
Şekil 5.101 :	Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin (a) düşük MWNT katkılı % 0.2 ve 1 (w/v) MWNT derişimlerinde ve (b) yüksek derişimli % 5 ve 40 (w/v) MWNT derişimlerinde 30 °C' de gerilim& gerinim eğrileri.	171
Şekil 5.102 :	Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin farklı MWNT derişimlerinde elde edilen (a) esneklik modülünün ve (b) sertlik değişimi.	172
Şekil 5.103 :	Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin 30 °C' deki esneklik modülünün MWNT derişim değişimi.	173
Şekil 5.104 :	30 °C' de esneklik modülünün, % (w/v) MWNT derişimine göre logaritmik değişimi.	174
Şekil 5.105 :	Farklı MWNT derişimleri için oda sıcaklığında frekansın iletkenliğe karşı değişimi.	175
Şekil 5.106 :	% (w/v) MWNT katkılı PAAm karışık jelinin oda sıcaklığında 5 kHz'de iletkenliğin MWNT ile değişimi.	175
Şekil A.1 :	Sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelin şişmesi; $U(r,\infty)$ şişme dengesindeki $U(r,t)$ herhangi bir andaki ve $U(r,0)$ başlangıç anındaki jele ait yer değiştirme vektörünü temsil etmektedir.	213
Şekil B.1 :	Gauss dağılım fonksiyonu.	215
Şekil B.2 :	Malzemenin bozunum(öncesi) ve bozunum sonrası (B) gösterilişi.	215
Şekil B.3 :	Tek bir polimer zincirinin bozunum öncesi(r_0) ve bozunum	

	sonrası(r) koordinat sisteminde gösterilişı.....	216
Şekil B.4	: Malzemeye tek düzenli bozunum uygulanmasının şematik gösterilişı.....	218
Şekil B.5	: Jellerin (a) sentez sonrası, (b) şişme sonrası ve (c) deformasyon sonrası oranlarının şematik gösterilişı.....	219

SEMBOL LİSTESİ

p_c	: Eşik değeri
t_c	: Jel noktası
G	: Jel kesri
S	: Ortalama küme büyüklüğü
I	: Floresans şiddet
β	: Jel kesrine ait kritik üs
γ	: Ortalama küme büyüklüğüne ait kritik üs
σ^*	: Kompleks iletkenlik
w	: Frekans
E	: Esneklik enerjisi
r	: İletkenler ve yalıtkanlardan oluşan tanımlayan kritik üs
s	: Süper iletkenlerden oluşan sistemi tanımlayan kritik üs
G_e	: Etkin esneklik modülü
x	: Etkin esneklik modülünü tanımlayan kritik üs
G_s	: Süper esneklik modülü
y	: Süper esneklik modülünü tanımlayan kritik üs
J	: Birim alandaki iletim hızı
M_t	: Yüzeyden ayrılan su miktarı
D	: Salınım katsayısı
f	: Sürtünme katsayısı
K	: Osmotik bulk modülü
μ	: Kesme modülü
a	: Şişme dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısı
τ	: Şişme zaman sabiti
D_0	: Kollektif difüzyon katsayısı
G	: Esneklik modülü
N	: Zincir sayısı
r	: Polimer zincir uçları arası mesafe
$\langle r^2 \rangle$	: Zincir uçları arasındaki uzaklığın kareleri ortalaması değeri
n	: Polimer zincirindeki segment sayısı
l	: Polimer zincirinin uzunluğudur
x, y, z	: r vektörünün bileşenleridir
$\lambda_{1,2,3}$	: Deformasyon oranları
$\lambda_{x,y,z}$	: Zincirin (x,y,z) koordinatlarından (x, y, z) koordinatlarına gelmesi ile oluşan deformasyon oranlarıdır
S	: Bir zincirin entropisi
ΔS	: Entropi değişimi
$\langle r_0^2 \rangle$	: Stres uygulanmış zincir uçları arası mesafenin kareleri ortalamasıdır
E	: İç enerji

q	: Isı
ΔA	: Helmholtz serbest enerji değişimi
M_c	: İki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin molekül ağırlığı
ρ	: Polimerin yoğunluğu
R	: Gaz sabiti
ν_2^0	: Sentez sonrası jel içerisindeki polimerin hacim kesri
ν_2	: Şişmiş durumdaki jel içerisindeki polimerin hacim kesri
$V_{\text{ş}}$	: Şişmiş jel örneklerinin hacmi
V_k	: Kuru jel örneklerinin hacmi
V_D	: Deformasyon sonrası jel örneklerinin hacmi
V_{ss}	: Sentez sonrası jel örneklerinin hacmi
N_A	: Avogadro sayısı
P	: Basınç
$A_{\text{ş}}$	: Şişmiş jel örneğinin yüzey alanıdır
ν_e	: Kuru durumdaki jelin birim hacimdeki etkin zincirlerin mol sayısı
F	: Floresans molekül
k_q	: sönm hız sabiti
k_M	: Hız sabitlerinin toplamı
I_0	: Söndürücü yokluğunda floresans şiddet
I	: Söndürücü varlığında floresans şiddet
I_{sc}	: Saçılan ışık şiddeti
I_{em}	: Emisyon ışık şiddeti
ϵ'	: Dielektrik sabiti
ϵ''	: Dielektrik kayıp
t	: zaman
I_{ct}	: Jelleşme sonrası oluşan küçük kümelerden gelen ışık şiddeti
I_{ms}	: Jelleşme sonrası ortalama küme büyüklüğünden gelen ışık şiddeti
W	: Stern- Volmer denkleminde hesaplanan şişme miktarı
W	: Ağırlık
V	: Hacim
ΔE	: Enerji değişimi
T	: Sıcaklık
k	: Boltzman sabiti
D_i	: Difüzyon katsayısının ilk değeri
T	: Sertlik
λ	: Dalga boyu
Δx	: Sıkıştırma miktarı

KARIŞIK JELLERDE FAZ GEÇİŞLERİ

ÖZET

PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jelleri serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Jelleşme, kuruma ve şişme için kararlı durum floresans spektrometre tekniği kullanıldı. Jelleşme, kuruma ve şişme floresans molekül olarak piranin kullanıldı. Bağlanan piraninlerin floresans spektrumu, sol- jel faz geçişinin görüntülenmesi ve monomer içeriğinin fonksiyonu olarak sol- jel geçişinin evrenselliğinin test edilmesini sağlamaktadır. Karışık jellerin jelleşmesinin evrenselliği klasik ve sızma teorileri ile modellendi. Kuruma ve şişme süreçleri monomerlerin içerikleri ve sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edildi. Kuruma sürecinde salınım katsayıları Stern Volmer ile birleştirilen hareketli difüzyon modelinden hesaplandı. Şişme sürecinde kolektif difüzyon katsayıları ve Li-Tanaka zaman sabitleri Stern- Volmer ile birleştirilen Li- Tanaka modelinden hesaplandı. Ayrıca floresans ölçümlerinin sonuçları ağırlık ve hacim deneyleri desteklenmektedir. Şişmiş karışık jelin esneklik ölçümleri farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde gerçekleştirildi. Karışık jellerin esneklik modülü sıkıştırma gerilim gerinim eğrilerinin doğrusal bölümünün eğiminden karar verildi. Karışık jellerin esnekliği ve bunların evrenselliği esneklik teorisi ile modellendi. Son olarak, PAAm- MWNT karışık jelinin elektriksel iletkenlik ölçümleri frekans ve MWNT içeriğinin fonksiyonu olarak çalışıldı.

Kararlı floresans teknik, sıkıştırma test ve dielektrik spektroskopik tekniği kullanılarak PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm, PAAm- MWNT karışık jellerinin jelleşme ve esneklik evrenselliğinin, kuruma, şişme, esneklik ve iletkenlik davranışının deneysel olarak araştırılmasını ve modellenmesini içeren bu tez, literatüre göre bir ilktir.

PHASE TRANSITIONS IN COMPOSITE GELS

SUMMARY

PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm, and PAAm- MWNT composite gels have been prepared by free radical crosslinking copolymerization. The steady state fluorescence (SSF) technique was employed for gelation, drying and swelling. Pyranine was used as a fluorescence probe during gelation, drying and swelling. Fluorescence spectra from the bonded pyranines allowed us to monitor the sol- gel phase transition, and to test the universality of the sol- gel transition as a function of monomer contents. The universality of gelation of the composite gel was modeled by the classical and percolation theory. Drying and swelling processes were analyzed as a function of contents of monomers and temperature. Desorption coefficients were calculated from the moving boundary diffusion model combined with the Stern- Volmer on the drying process. Collective diffusion coefficients and the Li-Tanaka time constants were calculated from the Li-Tanaka model combined with the Stern- Volmer on the swelling process. Furthermore, the results of fluorescence measurements were supported by gravimetric and volumetric experiments. Elasticity measurements of the swollen composite gels were performed at different temperatures and concentrations. The elastic modulus of the composite gels was determined from the slope of the linear portions of compression stress- strain curves. The elasticity of the composite gels and its universality were modeled by the theory of elasticity. Lastly, the electrical conductivity measurements of PAAm- MWNT composite gels were studied as a function frequency and the contents of MWNT.

The thesis including the searching experimentally and modeling of the universality of gelation, drying, swelling, the behavior of elasticity and conductivity of PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm, and PAAm- MWNT composite gels by using steady state fluorescence, tensile testing and dielectric spectroscopy technique is the first according to the literature.

1. GİRİŞ

Çapraz bağlı polimerler yani jeller herhangi bir çözücü içerisinde çözücüyü absorblayıp, çözülmeden belli bir dereceye kadar şişebilen üç boyutlu ağ yapılar olarak tanımlanırlar[1]. Polimerlerin içerdikleri monomer, çapraz bağlayıcı ve çözücü türleri ağ yapıların sınıflandırılmasında önemli rol oynarlar. Flory' e göre, çapraz bağlı ağ yapıları en genel olarak üç boyutlu ağ yapılarını meydana getiren çapraz bağlarının türlerine göre fiziksel veya kimyasal jeller olarak sınıflandırılabilirler[2-4]. Hidrojen bağı veya zayıf etkileşimler ile meydana gelen fiziksel jeller sıcaklık, pH veya elektrik alan değişimleri ile tersinirdir. Karagenan, agar ve konyakun gibi jeller fiziksel jellere örnek olarak verilebilir. Ağ yapıları kovalent bağlardan meydana gelen kimyasal jeller çevresel etkiler altında kararlı yapı sergilerler. Poliakrilamit (PAAm), polimetil metakrilat (PMMA) jelleri bu gruba girer.

Her zaman bir bilim dalı içerisindeki gelişmelere kronolojik düzen içerisinde bakılması aydınlatıcı olmuştur. Jellere bu açıdan yaklaşıldığında; bu konuda yapılan temel çalışmalar, teorik varsayımlar, evrensellik, hacimsel faz geçişleri, esneklik özellikleri ve kullanılan teknikler olarak ele alınabilir.

Polimer ağ yapısı ile ilgili çalışmalar, Gouth tarafından 1805' te kauçuklar üzerinde yapmış olduğu esneklik deneyleri ile başlamıştır[5]. 1920 yılında Staudinger polimerlerin kovalent bağlar yardımıyla birbirine bağlı moleküller olduğunu bulmuştur[6]. 1929 yılında Carothers, kimyasal jellerin, kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu ile iki şekilde sentezlenebileceğini göstermiştir[7-8]. Jel ağ yapısı üzerine ilk teorik çalışmalar Flory[9] ve Huggins[10] tarafından yapılmıştır. Flory- Huggins teorisi, Van der Waals gaz- sıvı teorisine çok benzeyen bir ortalama alan teorisidir ve ağ şeklindeki sistemin yoğun ve seyreltik halleri arasında bir faz geçişine işaret etmektedir. 1943 yılında ise Flory ve Rehner ağ yapının şişme kinetiğinin istatistiğini açıklamışlardır. Şişen bir jelin entropisinin değiştiğini ifade etmişlerdir[11]. Ağ yapı oluşumunu istatistiksel olarak Flory[2] ve Stockmayer[12-13] açıklamışlardır. Flory ve Stockmayer tarafından ortaya atılan

klasik jelleşme teorisi küçük dallı moleküllerin nasıl etkileşebileceği ve çok büyük moleküller oluşturduğu fikrine dayanmaktadır. Bethe kafesi olarak adlandırılan ve kapalı döngülerin ihmal edildiği özel bir latis üzerinde çalışılmıştır. 1961 yılında Lipitov ve Proshlyakova tarafından jelleşme mekanizması, jelleşmenin istatistiği, jellerin yapısı ve mekaniksel özellikleri arasındaki ilişkinin anlatıldığı derleme makalesi yayınlamışlardır[14]. 1974 yılında Gordon tarafından jelleşme süreci teorik olarak önerilmiştir[15]. 1976 yılında de Gennes[16] ve Stauffer[17]'ın jelleşme teorisine büyük katkıları olmuştur. Klasik jelleşme teorisinin genelleştirilmiş hali ve üç boyutta ağ yapı oluşumunu inceleyen sızma teorisi Aharony[18] ve Stauffer[19] tarafından açıklanmıştır[20].

Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde formüle edilebilir. Bu latis üzerine her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır. Eğer iki işgal edilmiş nokta en yakın iki komşunun bağlanmasıyla oluşmuş ise bu iki işgal edilmiş nokta bir küme oluşturur. Burada p çok küçük ise pek çok bağlanmamış küme vardır. p biraz artarsa oluşan kümelerin sayısı da artar. $p \approx 1$ ise işgal edilmiş noktaların çoğu bir geniş küme oluşturur ki bu latisin bir ucundan diğer ucuna uzanır. Böyle bir küme sonsuz latis adını alır ve sonsuz küme oluşur. Burada p 'nin belli bir değeri, p_c ' de sonsuz kümenin olmadığı durumdan sonsuz kümenin olduğu duruma faz geçişi gerçekleşir. Jeller, sıvıdan katı hale geçebilirler. Jellerin bu davranışları faz geçişleri ve kritik olgu ile açıklanabilir. Kritik olgu, kritik nokta olarak tanımlanan faz geçiş noktası civarında ortaya çıkar[19, 21]. Kritik noktada sistemi tanımlayan ortalama bağlantı uzunluğu sonsuza gider ve moleküler detaylar önemsiz hale gelerek sistem kritik noktada tüm uzunluk ölçeklerinde aynı gözüktür. Bu önemli özellik jellerde faz geçiş noktası civarında tanımlı olan ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi fiziksel büyüklüklerin çalışılmasına yol açmıştır. Renormalizasyon grup teorisi ve ölçekleme teorileri kullanılarak [22-23] kritik nokta civarında fiziksel sisteme ait herhangi bir büyüklüğün üstel bir değişim şeklinde tanımlanan kuvvet yasası ile ifade edilebileceği bulunmuştur. Günümüzde bu fiziksel büyüklükleri tanımlayan kritik üslerin ortalama bağlantı uzunluğunun sonsuz olduğu kritik nokta civarında sistemin mikroskobik detaylarından bağımsız olup evrensel olduğu tartışılmaktadır[24]. 2000 yılından bu yana grubumuz tarafından jellerin evrenselliği

foton geçirme tekniği [25] ve floresans spektroskopisi tekniği[26-28] kullanılarak araştırılmıştır.

Jellerde, hacimsel faz geçişi teorik olarak 1968 yılında yayımlanmıştır[29]. Bu yayına göre, Flory- Huggins teorisine göre, serbest halde ve gerilim altında şişen jel için faz geçişinin ve faz diyagramının gerilim altında olan bir jelin faz geçişi yapabileceği sonucuna ulaşmışlardır. 1973 yılında Tanaka ve diğ. dinamik ışık saçılma spektrometresini kullanarak jel içindeki kollektif difüzyon hareketini gözlemleyebildiler[30]. Jellerde kritik olay, 1977 yılında Tanaka tarafından poliakrilamit jeli içerisinde yoğunluk dalgalanması sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir[31]. Bu çalışmada sıcaklığın azalması ile saçılan ışığın şiddetinin değişimi incelenmiştir. 1978 yılında aseton-su karışımı içerisinde bulunan iyonize akrilamit jellerinde hacimsel faz geçişini gözlemlenmesi ile jellerde hacimsel faz geçişleri ve ilgili kritik olaylara olan ilgi artmıştır [32]. 1979 yılında Tanaka ve Fillmore tarafından jellerde şişe kinetiğinde sınır koşullarının etkili olduğu ve sınır koşullarında difüzyon katsayısının nasıl değiştiğini teorik ve lazer ışık saçılması spektroskopisi deneyleri ile gösterilmiştir[33]. Poliakrilamit jelinin şişe kinetiğinde kesme modülünün etkisi araştırılmıştır[34]. şişen polimer ağ yapıda ve doğrusal büyük ağ yapılar da kritik olgu Erman ve Flory tarafından bulunmuştur[35]. Jellerde bu faz geçişlerini çözücü bileşenleri[36-37], elektrik alan[38], sıcaklık[39], ultraviyole[40] ve görünür ışık [41] gibi faktörler etkilemektedir. Jellerde, hacimsel faz geçişleri evrensel olup, farklı kimyasal bileşenlere sahip tüm jellerde gözlemlenmiştir[42]. 1990 yılında Li ve Tanaka jellerde şişe ve büzülme kinetiğinin saf difüzyon olmadığını göstermişlerdir[43]. Bu hacim değişikliğinin sebebi, bu uyarıcıların jeldeki polimer zincirleri arasındaki çekme ve itme kuvvetleri arasındaki denge durumunu etkilemesidir. Bunun sonucunda ağ yapısı iyice büzülüp daha sıkı hale gelebilir yani jelin hacmi küçülür veya ağ yapısındaki zincirler iyice gerilir yani jelin hacmi değişir. 1992 yılında Li ve Tanaka tarafından jellerde faz geçişleri ve faz geçişlerini etkileyen faktörler araştırılmıştır[44] ve şişmiş ve büzülmüş durumlar arasında termodinamik olarak kararlı olan yeni fazlar bulunmuştur[45]. Hu ve diğ. tarafından poliakrilamit jelinin hacimsel faz geçişleri floresans teknik ile araştırılmıştır[46]. Jellerde hacimsel faz geçişleri 1973'den 1993 yılına kadar olan gelişmeleri, kullanılan teknikleri, faz geçişlerinin termodinamiği, biyolojik yapılar da kullanımı ve etkileyen faktörler bir derleme makalesi ile

sunulmuştur[47]. Kimyasal ve fiziksel jellerde şişme ve büzülme kinetikleri için nötron saçılma[48], sanki-elastik (quasi-elastic) ışık saçılması[49], makroskobik deneyler[50], anlık interferometrik[51], foton geçirme teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca zaman ayırmalı floresans teknik (FTRF) ve floresans spektroskopisi teknikleri ile jellerin şişme kinetikleri incelenmiştir. Grubumuz tarafından akrilamit jelinin şişme mekanizması [52] ve şişmede çapraz bağlayıcının etkisi foton geçirme tekniği[53-56] ile araştırılmıştır.

Jellerde kuruma mekanizması birçok araştırmacı[57-58] tarafından modellenmiştir. İlk öne sürülen kuruma mekanizması; hava ortamında malzemenin yüzeyinden buharlaşan nem olarak tanımlanmıştır. Yüzeydeki su miktarı dengeye gelmesiyle, malzemede kuru ve ıslak olmak üzere iki bölge oluşur. Hawlader ve diğ. kuruma esnasında büzölmeye uğrayan malzemelerin ıslak ve kuru bölgelerinde ısı ve kütle transferini tarif etmek için tek boyutlu bir difüzyon modeli kullanmışlardır[59]. Poliakrilamit jellerinde su difüzyonu ve kuruma, Roques ve diğ. tarafından araştırılmıştır. Bu kritik fiziksel olayı analiz etmek üzere bağımsız parametrelere sahip bir matematik modeli önermişlerdir[60]. Özel polimerlerin ve jellerin kuruma dinamiği, polimerin içindeki makro moleküllerin içyapısı ve su molekülleri ile ilişkilendirilmiştir. Monomer ve çapraz bağlayıcı oranları kuruma dinamiğinde önemlidir. Scherer kuruma mekanizmasını difüzyon[61], kesme modülü[62] ve kuruma mekanizmasında zorlamanın ve çatlakların önemini araştırmıştır[63] ve bir derleme çalışması yayınlamıştır[64]. Coumans ve diğ. kuruma karakteristiğini difüzyon eşitliği ile modellemişlerdir[65]. Oksijensiz atmosferde silan jellerinin kuruma işlemleri floresans teknik kullanılarak çalışılmıştır[66]. Suyu sevmeyen malzemelerin küresel yapısında kuruma mekanizmasının termodinamik özellikleri ve yapısı Wallqvist tarafından yayınlanmıştır[67]. 1999 yılında Poli(N-izopropilakrilamit) jelinin hacimsel faz geçişi kuruma kinetiği ile [68] ve parçacık boyutunun etkisi[69] açıklanmıştır. Günümüze gelindiğinde, 2001 yılından itibaren grubumuz tarafından akrilamit jelinin kuruma mekanizması foton geçirme tekniği kullanılarak çapraz bağlayıcının[70] ve suyun etkisi[71] araştırılmıştır. Suyu sevmeyen karışık jellerde ise kuruma mekanizması zaman ayırmalı floresans teknik(FTRF) kullanılarak incelenmiştir[72-73]. Poliakrilamit jelinin kuruma mekanizmasının sıcaklıkla ve çapraz bağlayıcı ile nasıl değiştiği floresans teknik kullanılarak ve Fick difüzyon modeli kullanılarak açıklanmıştır[74-75]. Ayrıca κ-

karagenan jelinin kuruma mekanizmasının sıcaklıkla nasıl değiştiği yayınlanmıştır[76].

Yüksek apraz bağlı Poliakrilamit jelinin esneklik özellikleri 1973 yılında Tanaka, Hocker ve Benedek tarafından saçılan ışığın açısı ve sıcaklığın değişimi olarak incelenmiştir[30]. Zrinyi tarafından Polivinilasetat jelinin sıkıştırılabilirliği derişime bağlı olarak açıklanmıştır[77]. 1982 yılında Ilavsky tarafından farklı çözücüler kullanılarak jellerin şişmesi ve esnekliği araştırılmıştır[37]. İyonik ve iyonik olmayan jellerde esneklik davranışları ve kritik üstelleri Opperman ve diğ. tarafından araştırılmıştır[78]. Bu çalışmada jeldeki iyonik grupların esneklik modülünü etkilediği ve şişmiş olan bir jelin esnekliğinin azaldığı görölmüştür. 1987 yılında Tanaka ve diğ. tarafından jelin esneklik bozunum enerjisi modellenmiştir[79]. 1987 yılında esneklik modülünün çapraz bağlayıcı, bisakrilamit oranı ile arttığı görölmüştür[80]. 1988 yılında elektriksel iletkenlik özelliği gösteren jelin şişme kinetiğine bağlı olarak esneklik modülü arasındaki bağlantı araştırılmıştır[81]. Jelatin ve Poliakrilamit karışık jelinin şişme ve mekanik özellikleri 1990 yılında çalışılmıştır ve şişme oranının gerilimle nasıl değiştiği açıklanmıştır[82]. Esneklik modülünün ölçeklenmesi teorik olarak denge şişme durumunda bulunan yaklaşık kritik jel [83] ve polielektrolitler [84] için gösterilmiştir. Suyu seven jellerin mekaniksel özellikleri teorik ve deneysel olarak 1996 yılında bir derleme makalesi ile Anseth ve diğ. tarafından incelenmiştir[85]. İyonik olmayan ve zayıf iyonize akrilamit jelinin esneklik ve osmotik basıncına bağlı davranışları incelenmiş ve şişmiş denge durumundaki jelin esneklik modülünün kritik üstelleri hesaplanmıştır[86]. Şişmiş denge durumundaki akrilamit ve itakonik asit karışık jelinin mekanik özellikleri 2000 yılında yayınlanmıştır[87]. Poliakrilamit jeline glikozun tuzaklanması ile hazırlanan jelde şişme ve viskoz esneklik özelliğinin glikoz sensörü olarak kullanımı araştırılmıştır[88]. Suyu seven jellerden Poli(N-izopropilakrilamit) içinde çapraz bağlayıcı olarak polidimetilsiloksin kullanılarak mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Jel, suyu seven yapıdan suyu sevmeyen yapıya geçerken, çapraz bağlayıcının etkisi sıkıştırma deneyi ile gösterilmiştir[89]. İyonize edilmiş poliakrilamit-polidimetilakrilamit jel sisteminin su-aseton karışımı içindeki şişme ve mekaniksel özellikleri farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır[90]. Jellerin ilaç salınımında kullanımı, şişme ve mekaniksel özelliklerinin ilaç salınımı için modellenmesi ve derleme çalışması 2008 yılında yapılmıştır[91].

Çapraz bağı ağ yapı oluşumları, şişme, kuruma ve esneklik çalışmaları diferansiyel ölçekleme kalorimetresi (DSC), elektron spin rezonans (ESR), dinamik ışık saçılması ve UV gibi farklı deneysel teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bu tekniklerin yanısıra, reaksiyon sistemine katılan ajan moleküllerin polarlık, viskozite gibi çevresel etkilere duyarlılığını esas alan floresans teknik polimer kimyasında oldukça etkin bir rol oynar[92-93]. Floresans teknikte reaksiyon ortamında bulunan ajan moleküller sistemin yapısal özelliklerine son derece duyarlı olup ağ yapı oluşumlarının ve hacimsel faz geçişlerinin çalışılmasına olanak sağlamaktadır. Ağ yapı oluşumu, şişme ve kuruma üzerine yapılan pek çok deneysel çalışmanın yanısıra gerek teorik gerekse bilgisayar simülasyonları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Ancak, jelleşme sürecinde hesaplanan sistemin evrenselliğini tanımlayan kritik üstellerin deneysel olarak hesaplanması mümkün olmamıştır[2, 12, 18-20, 94-95], ve ayrıca şişme ve kuruma sürecini tanımlayan fiziksel büyüklükler karışık jel sistemlerinde floresans teknik kullanılarak çalışılmamıştır. Bu nedenle, karışık jel sistemlerinde floresans teknik kullanılarak jelleşme ve hacimsel faz geçişlerinin incelenmesi bu tez ile mümkün olmuştur.

Bu tez çalışmasında kimyasal jel olarak Poliakrilamit (PAAm), Poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAAm), biyolojik jel olarak κ -karagenan(κ C) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) kullanılarak PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jel sistemleri ile çalışılmıştır.

PAAm jeli akrilamit jelinin çapraz bağı halidir. PAAm jelinin elde edilmesinde APS ve TEMED kullanılmasıyla kolaylıkla elde edilebilir. Biyolojik uygulamalarda PAAm iki halde doğal ve yapay kullanılmaktadır. Kolay parçalanabilir olmaları nedeniyle proteinlerle birlikte biyolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. PAAm ‘ in çapraz bağı hali, suyu tutması özelliği nedeniyle, yumuşak jellerin kullanıldığı alanlarda örneğin kontakt lens üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca iyonik olmayan PAAm, içilebilir su üretim endüstrisinde önemli rol oynamaktadır. PAAm jeli hazırlanmış karışık jel sistemleri ile şu çalışmalar öne çıkmaktadır: PAAm jelinin oluşumu ve yapısı, oluşumunda çapraz bağlayıcı etkisi ve jel noktasının bulunuşu deneysel olarak gösterilmiştir[96]. Poliakrilamit- Poli(N-izopropilakrilamit) karışık jelinin sentezlenmesi ve şişme sürecinin sıcaklıkla nasıl değiştiği ve faz geçiş sıcaklığının değiştiği araştırılmıştır[97-98]. Poliakrilamit- poliakrilik asit karışımının kuruma mekanizması araştırılmıştır[99-100].

Sıcaklığa duyarlı NIPAAm jeller ile ilgili 1970' ler den sonra birçok bilimsel araştırma ve yayın yapılmıştır. Su molekülleri ve amit grupları arasındaki hidrojen bağları sayesinde NIPAAm jel yapısı içindeki mikro jel parçacıkları oda sıcaklığında şişerler. Birbirine yakın kısımlar üzerindeki propil grupları arasında da su sevmeyen etkileşmeler mevcuttur. Saf su içinde 32-34⁰C gibi kritik bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında hidrojen bağları kopar ve böylece çekici su-sevmeyen etkileşmelerin baskınlık kazanmasıyla parçacıklar küçülmeye uğrarlar. Bu sıcaklık düşük çözünme faz geçiş sıcaklığı (LCST) olarak bilinir. Sıcaklık ve pH değişimine duyarlı yapısından dolayı son yıllarda ilaç salınım sistemleri gibi pek çok uygulama alanı bulunan NIPAAm jelleri, üzerinde en çok çalışılan, suda şişebilen mikro jel yapısına sahiptirler. NIPAAm jeli ile oluşturulmuş karışık jel sistemleri ile yapılan çalışmalar şu şekildedir: 1986 yılında NIPAAm' nın faz geçiş sıcaklığı gösterme özelliğinden yararlanarak enzim davranışları incelenmiştir[101]. Görünebilir ışık ile jellerde faz geçişlerinin gösterilebileceği çalışılmıştır[41]. 1992 yılında NIPAAm' nın sentezlenmesi, jelleşmesi, tuzlarla ve çözücülerle etkileşimi, uygulamaları ve farklı teknikler kullanılarak araştırılmıştır[102]. İki monomerden oluşmuş sistemlerde NIPAAm' ın LCST 'nin nasıl değiştiği yayınlamıştır[103]. İyonik olmayan NIPAAm' ın içinde NaCl miktarının artması ile LCST' nin azaldığı görülmüştür[104]. NIPAAm' ın faz geçiş sıcaklığından faydalanan enzimlerin ve mikro organizmaların özellikleri incelenmiştir[105]. PNIPAAm - akrilik asit ikili jel sistemi ısıtıldığında birinci dereceden faz geçiş olduğu, hidrojen bağları arasındaki etkileşimler ve suyu sevmeyen yapılar arasında etkileşimler olduğu yayınlamıştır[106]. NIPAAm jelinin akrilik asit ve metilakrilik asit içindeki şişme davranışı incelenmiş ve çapraz bağlayıcı derişiminin LCST' yi etkilediği 1997 yılında bulunmuştur[107]. PNIPAAm - PAAm karışık jel sisteminin ışık geçirgenliği deneyi ile bu malzemeye ait LCST değerleri deneysel olarak gösterilmiştir[108]. PNIPAAm ve PAAm karışık jel sisteminin belirli dalga boylarında biyolojik sistemlerde nasıl kullanıldığı ve LCST değerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır[109]. 2000 yılında Poliakrilamit ve PNIPAAm karışık jelinin floresans teknik kullanılarak "Deuterium isotope effects" araştırılmıştır[110]. PNIPAAm jel hazırlanma sıcaklığının etkisi, şişme süresince NIPAAm yapısının nasıl etkilendiği, şişme ve mekaniksel ölçümlerde sıcaklığın etkisi araştırılmıştır[111]. NIPAAm jelinin farklı sıvılar içinde şişme dinamiğinin incelenmesi, Flory- Huggins teorisi ile modellenmesi, polimer ve su molekülleri ile etkileşmesi, sıcaklığın PNIPAAm jeline

etkisi ve yük taşıyıcılarının NIPAAm jeline etkisi araştırılmıştır[112]. Farklı derişimlerde hazırlanan PNIPAAm ve PAAm karışık jel sisteminin şişme mekanizması ısısal mekanik(TMA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) teknikleri ile incelenmiştir[113]. NIPAAm jeli ile hazırlanmış farklı karışık jel sistemlerinin hazırlanması, diferansiyel sıcaklık tarama tekniği (DSC) ile analiz edilmesi ve hacimsel faz geçişlerinde entalpinin kimyasal derişimlere bağlı olmadığı gösterilmiştir[114]. PNIPAAm ve PAAm karışık jelinin sentezlenmesi, şişme ve monomerler arası suyu sevmeyen etkileşimler araştırılmıştır[115]. Grubumuz tarafından NIPAAm jelinin hazırlanma süresince sıcaklığın etkisi, jelleşme süresince gözlemlenen faz geçişlerinin modellenmesi[116] ve NIPAAm' nın jelleşme süresince çapraz bağlayıcının etkisi yayınlanmıştır[117]. NIPAAm jelinin jelleşme sürecinin evrenselliği araştırılmıştır ve klasik teori ile uyumlu çıktığı bulunmuştur[118]. 2007 yılında NIPAAm ve PAAm tersinir emilim polimerleşmesi ile hazırlanması, dinamik ışık saçınım tekniği ile incelenmiştir[119]. Silva ve grubu tarafından PNIPAAm - PAAm jelinin yapısı, şişme dinamiği SEM tekniği ile araştırılmıştır[120]. Grubumuz tarafından PNIPAAm - PAAm jelinin kuruma ve şişme sürecinde farklı NIPAAm derişiminin etkisi incelenmiştir[121].

κ -karagenan, kırmızı deniz yosunundan elde edilen, sülfatlı doğrusal bir polisakkarittir. Temel yapı olarak tekrarlayan $\alpha(1-3)$ -D-galaktoz ve $\beta(1-4)$ -3,6-anhidro-D-galaktoz disakkarit birimlerine sahiptir ve her bir tekrarlanan disakkarit biriminde 1,3 bağıyla bağlanmış galaktozların dördüncü karbonunda bir sülfat grubu içerir. Karagenan gıda, seramik, kağıt, tekstil ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır. κ -karagenanın tersinir jelleşme mekanizması, düzenli moleküllerin sonlu ağ yapıyı oluşturacak şekilde kümeleşmeleri süreci tarafından takip edilen, rastgele yumak-ikili sarmal yapısal dönüşümünü içerir. Düşük sıcaklıklarda sahip olunan biçim, ikili sarmal şeklinde önerilmiştir ve bu yapı karagenan lifleri üzerine yapılan X ışını kırınım deneyleriyle belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise karagenanların tek-lifli rastgele yumaklar şeklinde davrandığı düşünülmektedir. κ -karagenan jelinin oluşum mekanizması [122], yapı analizi [123] jelleşmenin derişime bağımlılığı [124] araştırılmıştır. 2003 yılında κ -karagenan jelinin sıvı- jel ve jel- sıvı durumuna geçişleri ve katyon etkileşimleri[125] ve ayrıca jelleşme süresince histerisis değişimi foton geçirme tekniği[126] ile incelenmiştir. κ -karagenan su sisteminde ısısal faz geçişlerinde kritik üsteller çalışılmıştır[127]. PNIPA- κ -karagenan akıllı jeli gama

ışması ile elde edilerek, şişme ve mekaniksel özellikleri pH ve sıcaklık ile değişimleri incelenmiştir[128]. PAAm- karagenan karışık jel sistemi graft yöntemi ile oluşturulmuş ve FTIR, NMR, X-ray difraksiyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir[129]. PAAm- karagenan ve polivinilsülfonik asit ile graft tekniği ile oluşturulan jel sisteminin sentezlenmesi ve şişme mekanizması pH ve farklı tuz çözeltilerinin fonksiyonu olarak araştırılmıştır[130]. Karagenan jeli ile hazırlanmış karışık jel sisteminin ilaç salınım sistemi için şişme davranışları pH' ın fonksiyonu olarak yayınlamıştır[131]. 2007 yılında grubumuz tarafından κ -karagenan' nin jelleşmesi farklı tuz derişimleri için floresans spektroskopisi ile çalışılmıştır[132]. 2008 yılında hazırlanan akrilamit- karagenan jeli gama ışıması ile hazırlandıktan sonra şişme davranışları incelenmiştir[133]. Yüksek su emme özelliğine sahip kappa-karagenan jelinin bitkilerde uygulanışı araştırılmıştır[134]. 2009 yılında gama ışıması ile hazırlanan poliakrilamit-karagenan jelinin şişme mekanizması ışıma miktarının, karagenan derişiminin ve NaCl tuzunun fonksiyonu olarak incelenmiştir[135]. Grubumuz tarafından, PAAm- karagenan karışık jelinin kuruma ve şişme kinetiği kappa karagenan derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonu olarak araştırılmıştır[136-138].

Karbon nanotüpler (CNT)lerin [139] sentezlenmesiyle bazı nano yapılarının ne kadar farklı davranabilecekleri ve bu farklılıklardan çok değişik işlevlerin elde edilebileceği teorik ve deneysel anlaşıldı. Temel olarak tek duvarlı ve çok duvarlı yapıda bulunan karbon nanotüpler de tek duvarlı yapı, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmuş tek grafin tabakasının silindir şeklindeki durumudur. Çok duvarlı yapıda ise çok sayıda tek duvarlı karbon nano tüpün eş eksenli silindirler halinde aralarındaki boşluk yaklaşık olarak 0,34 nm olacak şekilde oluşturdukları bir grafin silindir yapısıdır. Günümüzde karbon nanotüplerin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır[140]. Bunlardan bazıları; düz panel ekranlar, elektron tabancası, gaz deşarj tüpleri, mikrodalga yükselticileri, yakıt hücreleri, bataryalar, hidrojen depolama, nanopropeller ve sensörlerdir. Bunlara ilaveten polimer- karbon nanotüp karışık sistemleri tenis racketlerinden hava ve uzay araçlarının gövde parçalarına kadar geniş bir uygulama alanı bulmuştur[141]. Karbon nanotüplerin, polimerlere katkılanması sonucu elde edilen ilk polimer- karbon nanotüp karışık sistemleri çalışılmıştır[142]. Karbon nanotüpler, çelikten daha güçlü, alüminyumdan daha hafif ve bakırdan daha iletkenidir. Bu nedenle polimer-karbon nanotüp karışık sistemlerle ilgili çalışmalar

2000 yılından sonra hız kazanmıştır. Polikarbonat/ çok duvarlı karbon nanotüp kompozit sisteminin reolojik ve dielektrik spektroskopi kullanılarak AC ve DC iletkenlik ölçümleri ile ilgili çalışmalar Petra Pötschke ve diğ. tarafından yapılmış ve sızma eşik değeri hesaplanmıştır[143-145]. Polipropilen/ çok duvarlı karbon nanotüp karışık sisteminin elektriksel direnci ve reolojik davranışları incelenmiştir[146]. Poliakrilamit/karbon nanotüp kopolimer ince filmlerinin “ultraviyole ışıma ile polimerleşme” tekniği ile oluşturulması, AFM, FFM ve FTIR teknikleri ile ince filmin oluşumu ve “friction signals” ile “load” arasındaki değişim açıklanmıştır [147].

Polimer-karbon nanotüp kompozitleriyle ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalarda, nanotüplerin malzemenin elektriksel iletkenliğinin yanı sıra mekanik ve ısısal özelliklerini de artırdığı gözlemlenmiştir. 1996 yılında karbon nanotüplerin mekaniksel özellikleri değişen nanotüp uzunluğu, dış ve iç çapın fonksiyonu olarak incelenmiştir[148]. Epoksi ve çok duvarlı karbon nanotüp karışık sisteminin mekaniksel özellikleri farklı test cihazları ile incelenmiştir[149]. Aynı malzemenin elektriksel ve mekanik özellikleri AC spektroskopi ve Solatron 1260 Empedans/faz analiz aleti kullanılarak araştırılmış ve % 1- 4 derişimlerinin arasında katkılı karışık sistem için elastik modülü azalmıştır[150]. Polyamit- karbon nanotüp katkılı sisteminin mekaniksel özellikleri Zwick tensiyometre ile incelenmiş ve kopma anında düşük uzamayla malzeme sert ama kırılgan özellik göstermiştir[151]. Polimetilmetakrilat (PMMA)- MWNT karışık sisteminin sertliği nanotüpün uzunluğuna, derişimine ve çeşidine bağlı olarak araştırılmıştır. Sertlik, % 170 artış ile % 1 çok duvarlı karbon nanotüpte gözlemlenmiştir[152]. Polimerlerde karbon nanotüplerin etkisi derleme makalesi yayınlanmıştır[153]. % 0- 2 arasında tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ile katkılanırılmış PMMA polimerinin elektriksel ve mekaniksel özellikleri 2005 yılında incelenmiştir. Elastik modülünün SWNT derişimi ile azaldığı ve sertliğin arttığı gözlemlenmiştir[154]. Polimit- MWNT polimerinin polimerleşmesi incelendikten sonra elektriksel ve mekaniksel özellikleri incelenmiş ve elastik modülünün % 6 artış ile , % 0.077- 1.89 MWNT katkılı polimit olduğu görülmüştür[155]. Polietilenterepilat (PET) polimeri MWNT ile katkılanırılmış, mekaniksel özelliklerinin evrenselliği araştırılmıştır ve reolojik sızma eşik değeri 0.158 rad/s’ de % 0.5 MWNT katkılı PET olduğu bulunmuştur[156]. Karbon nanotüplerin mekaniksel özelliklere etkisi farklı polimer

malzemelerinin içinde incelemiş ve derleme makalesi yayımlanmıştır[157]. PMMA ve Polistiren(PS) polimerleri % 0.1- 10 oranlarında çok duvarlı karbon nanotüp ile katkılandırılmıştır. Katkılandırılan PMMA ve PS polimerlerinin sertliğinin ve mekanik özelliklerinin arttırılması sağlanmıştır[158]. Karbon nanotüplerin sıkıştırma ve çekme simülasyon çalışmaları kanıtlanmıştır. Teorik çalışmaların, deneysel sonuçlarla uyumlu çıktığı gösterilmiştir[159]. Polimer nano kompozitlerin mekaniksel özelliklerinin modelleme teknikleri yayınlanmıştır[160]. Nano kil ve nanotüp katkılı polimerlerle yazılan derleme makalesi yayımlanmıştır[161]. Grubumuz tarafından PAAm- MWNT karışık jelinin oluşum ve iletkenliğinin evrenselliği çalışılmıştır[162].

Bu tez çalışmasının amacı yukarıda saydığımız yöntemlerden farklı olan kararlı durum floresans tekniği, sıkıştırma teknikleri ve dielektrik spektroskopisi kullanılarak karışık jellerin faz geçişlerini anlamaktır. PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT jelleşme süreçleri floresans şiddet, I zamanın fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Soldan jele geçerken kritik zaman değeri bulunmuştur. Kritik zaman civarında jel kesrini tanımlayan kritik α , β hesaplanmıştır. Ayrıca karışık jellerinin kuruma, şişme ve esneklik süreçleri sıcaklık ve derişimin fonksiyonu olarak çalışılmıştır. PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin kuruma sürecinde floresans şiddet, I artmıştır. Bu artış Stern Volmer ve hareketli sınır difüzyon modelleri ile açıklanmıştır. Şişme süreci ise Stern Volmer ve Li- Tanaka modeli kullanılarak yorumlanmış ve Li- Tanaka zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Ayrıca, karışık jel sisteminin esnekliği entropi modeli ile yorumlanmış ve evrenselliği araştırılmıştır. Son olarak, PAAm- MWNT karışık jelinin elektriksel iletkenliği frekans ve MWNT derişiminin fonksiyonu olarak çalışılmış ve modellenmiştir. Bu nedenle, bu tezde kullanılan karışık jel sistemleri, teknikler ve modellemeler literatür açısından ilktir.

Bu tez çalışması 5 bölümden oluşmaktadır. Tezin ikinci bölümünde tanımlar, faz geçişleri, kuruma, şişme ve esneklik sürecinde jellerin dinamiği ile ilgili bilgiler verilmiştir. Çalışmalarımızda kullandığımız floresans teknik, floresans sönüm, dielektrik spektroskopisi ve sıkıştırma tekniklerinin ayrıntıları üçüncü bölümde sunulmaktadır. Jel örnekleri hazırlanırken kullanılan kimyasal malzemeler, aletler ve kararlı durum floresans spektrometresinin, dielektrik spektroskopisinin çalışma prensipleri dördüncü bölümde yer almaktadır. Deneysel çalışmanın tamamını

bünyesinde barındıran beşinci bölüm içerisinde, PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinde sol- jel geçişleri; sıcaklık ve derişimin kuruma, şişme ve esneklik süreçlerine etkisi ve ayrıca PAAm- MWNT jeline iletkenlik mekanizması incelenmiştir. Bölüm 6, bu tez çalışmasında elde edilen temel sonuçları ve değerlendirmeleri içermektedir.

2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1 Faz Geçişlerinde İstatistiksel Teoriler

2.1.1 Klasik teori

Klasik Teori, Flory- Stockmayer teorisi olarak ta bilinmektedir. Bu teori küçük dallı moleküllerin nasıl tepkimeye girerek çok büyük molekülleri oluşturduğunu açıklamak için geliştirilmiştir [2-4, 12]. Flory- Stockmayer teoriyi geliştirirken herhangi bir kapalı çevrime sahip olmayan sonsuz dala sahip ve Bethe kafesi olarak bilinen çok özel bir ağ yapısı kullanılmıştır [20, 95].

Flory- Stockmayer teorisi iki monomer arası her bağın gelişigüzel oluştuğunu kabul ederek döngü bağları, dışlanmış hacim etkilerini ihmal eder. Bu teoride A monomeri ile B monomerini, B monomeri ile C monomerini ve C monomeri ile A monomerini bağlayan, kapalı döngü şeklindeki bağlar izinli değildir. Flory-Stockmayer teorisinde gelişigüzel ve kapalı döngülerin ihmalı (dışlanmış hacim etkisi) nedeni ile oluşan büyük moleküller sanki ağaç (Cayley tree) gibidir ve dalları arasındaki döngü şeklindeki bağlar mevcut değildir.

Sonsuz uzunlukta bir lineer zincir üzerinde, latis noktalarının sabit uzaklıklara yerleştirildiği bir sistem için nokta sızma çalışmasını ele alalım. Bu latis noktalarının her biri p olasılığı ile gelişigüzel doludur. Aralarında boş nokta içermeyen, tamamen işgal edilmiş ve birbirine komşu noktaların oluşturduğu gruba küme denir. Tek bir boş nokta, grubu iki farklı kümeye ayırır. Kümenin diğer kümelerden ayrılması için, kümenin sol ve sağ ucundaki komşu noktanın boş olması şarttır.



Şekil 2.1 : Tek boyutlu latiste küme örneği[20].

Bu sebeple, Şekil 2.1’ deki beş dolu nokta içeren küme için bu beş noktanın dolu olması ve bu noktaların komşu olduğu iki noktanın da boş olması gerekir. İşgal edilen her noktanın olasılığı p ’dir. Bütün noktalar gelişigüzel işgal edildiği içini keyfi olarak seçilmiş iki noktanın işgal edilme olasılığı p^2 ile gösterilir. Aynı şekilde, üç

nokta için p^3 , beş nokta için p^5 ’ dir. Kümenin uçlarındaki iki noktanın beşli kümenin sağ ucunda olma olasılığı $p^5(1-p)^2$ şeklinde ifade edilir.

Genelleştirme yapılırsa s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına n_s

$$n_s = p^s(1-p)^2 \quad (2.1)$$

olarak yazabiliriz.

$p < 1$ için küme büyüklüğü s sonsuza giderken küme sayısı üstel olarak sıfıra yaklaşır.

1’ den küçük her p için, zincirde dolu olmayan noktaların oluşturduğu bazı boşluklar olacaktır. Zincirin herhangi bir yerinde en az bir tane boş nokta olacak ve dolu noktalar sürekli bir şekilde sıralanmayacak, yani zincirin iki ucunu birleştiren tek boyutlu bir küme oluşmayacaktır. Zincirin bütün noktaları $p=1$ için doludur ve bütün zincir tek bir küme oluşturur. Buradan sızma eşiğinin 1 olduğu sonucu çıkmaktadır:

$$p_c=1 \quad (2.2)$$

Bu sebepten, bir boyutta $p > p_c$ bölgesinin gözlenmesi mümkün değildir. Buna rağmen bu alışılmadık faz geçişinin yüksek boyutlarda sızmayla ve bazı kümelenme davranışları ile bir takım benzerlikleri vardır.

Eğer s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısı n_s ise, bir latis noktasının s büyüklüğündeki kümeye ait olma olasılığı $n_s s$ ’ dir. Rastgele seçilmiş bir latis noktasının bu kümeye ait olma olasılığı p ,

$$p = \sum n_s s \quad (p < p_c) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Buradan rastgele seçilmiş dolu bir noktanın bu s tane latis noktası içerme olasılığı (s ’ li kümeye ait olma olasılığı)

$$w_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır. Rastgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü

$$S = \sum_s sw_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.5)$$

olarak tanımlanır. Buradaki toplam sonlu kümeler üzerindendir. Ortalama küme büyüklüğü, S kümenin ne kadar büyük olduğunu ölçer ve latıs noktaları üzerinden ortalama alır. Bu eşitlik hesaplanınca çıkan sonuç

$$S = \frac{(1 + p)}{(1 - p)} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Eşik değerin altında küme büyüklüğü ıraksaktır çünkü ağ yapı eşik değerin üzerinde oluşur. p_c civarında

$$S \propto (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.7)$$

şeklinde bir kuvvet yasası olarak ifade edilir. Burada, γ kritik üs olarak tanımlanır. Bununla birlikte incelenecek bir diğer parametrede karakteristik uzunluk olarak bilinen ξ bağıntı uzunluğudur. Bu uzunluk aynı küme içindeki iki gelişigüzel seçilmiş dolu nokta arasındaki ortalama uzunluğun karekökü olarak tanımlanır. Kısacası bağıntı uzunluğu, ξ için tipik bir küme yarıçapı denebilir. Dolu bir latıs noktasından r kadar uzakta olan bir noktanın aynı kümeye ait olma olasılığı $g(r)$ bağıntı fonksiyonu ile tanımlanırsa, $r=0$ için $g(r) = 1$ olacak ve $r=1$ ise komşu nokta aynı kümeye ait olacaktır. Bu ise p olasılığına eşittir. R uzunluğundaki bir nokta için, bu nokta ve orijin arasındaki $(r-1)$ inci nokta olu olmak zorundadır. Böylece, bütün p ve r ler için

$$g(r) = p^r \quad (2.8)$$

olur. $p < 1$ için r sonsuza giderken bağıntı fonksiyonu üstel olarak sıfıra gider.

$$g(r) = e^{\frac{r}{\xi}} \quad (2.9)$$

Burada $\xi = -\frac{1}{\ln p}$ olup p, p_c ye yakın iken

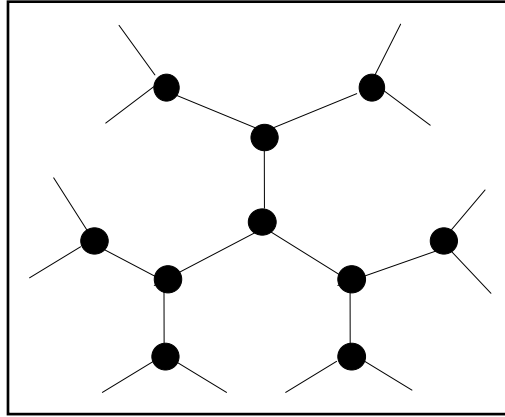
$$\xi = -\frac{1}{|p_c - p|} \quad (2.10)$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntı uzunluğu p_c civarında ıraksar. s latıs noktası olan bir kümenin tek boyutta küme uzunluğu $(s-1)$ dir. Eğer s büyükse $(s-1)$ s den çok farklı değildir. O halde ortalama uzunluk, ξ ortalama küme büyüklüğü ile orantılıdır.

$$S \propto \xi \quad (p \rightarrow p_c) \quad (2.11)$$

Bağıntı uzunluğu $\xi \approx |p_c - p|^{-\nu}$ şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir.

Burada ν kritik üs olarak tanımlanır.



Şekil 2.2 : Bethe latisi[20].

Bir boyutlu durumun yanında, sonsuz boyutluluğa karşılık gelen başka bir durum da kesin olarak çözülebilir. Şekil 2.2' de gösterilen Bethe latisi için $z=3$ gibi z tane bağ içeren bir merkez noktası (orijin) ile başlanır. Her bağ, yine z tane bağın çıktığı başka bir noktada sonlanır; bu z tane bağın bir tanesi orijinle bağlantıyı kuran bağıdır, diğer $(z - 1)$ tanesi yeni noktalara gider. Bu dallanma işlemi defalarca tekrarlanır. Bethe latisindeki sızma eşiğini bulalım. Orijinden başlayarak ilerlediğimizde vardığımız her noktada yeni dolu noktalar dolu olma olasılığıdır. Bu olasılığın bire eşit olması durumunda

$$(z - 1)p_c = 1 \quad (2.12)$$

Sistemin bir ucundan diğer ucuna ulaşılabilir ve burada

$$p_c = \frac{1}{(z - 1)} \quad (2.13)$$

Bethe latisi için kritik değer olarak tanımlanır. Kritik değer civarında jel kesri, G ve ortalama küme büyüklüğü, S' ye ait ifadeler ölçekleme yasasıyla,

$$G \propto (p - p_c)^{-\beta} \quad (2.14)$$

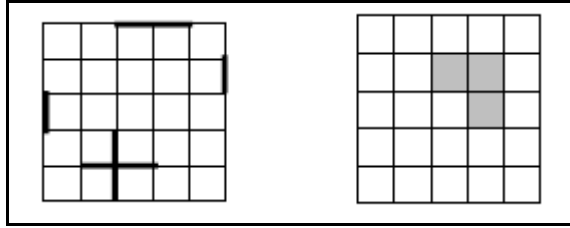
$$S \propto (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanır. Burada β ve γ kritik üsler olarak tanımlanır. Kritik noktanın yeri değişebilir yani evrensel değildir ancak kritik üsler hep aynı kalır. Klasik teoride kritik üsler $\beta=\gamma=1$ şeklinde olup sistemin boyutundan ve mikroskopik detaylarından bağımsızdır.

Bethe latisinde hesaplanan kritik üsler gerçek latislerde ortalama alan yaklaşımı, Van der Waals eşitliği gibi basit yaklaşımlar kullanılarak elde edilen sonuçlarla aynı çıkmıştır. Bu sonuçların hepsi, *ortalama alan yaklaşımı* olarak adlandırılır.

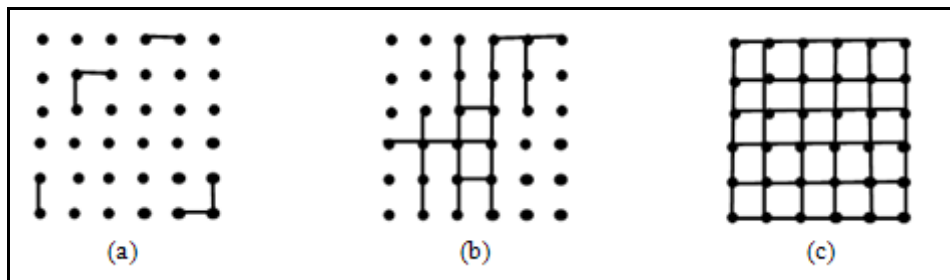
2.1.2 Sızma teorisi

Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde formüle edilebilir. Bu latis üzerinde her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır.



Şekil 2.3 : Kare bir latiste bağ sızma ve nokta sızma modeli[20].

Sızma teorisi nokta sızma ve bağ sızma olmak üzere iki farklı model içerir. Nokta sızma modeli sonsuz bir latis üzerindeki noktalar p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş ve en yakın komşu noktalar arası bağların mevcut olduğu düşünülür. Bağ sızma modelinde latisimizde noktalar arası bağlar p olasılığı ile gelişigüzel ve bağımsız olarak doludur veya $(1-p)$ olasılığı ile boştur. Şekil 2.3’ de kare bir latis için nokta sızma ve bağ sızma modelleri tasvir edilmiştir. Bethe latisi için nokta ve bağ sızma modelleri aynı evrensellik grubuna sahiptirler.



Şekil 2.4 : Kare bir latiste mümkün tüm bağların gösterimi[20].

Şekil 2.4’ de köşeleri monomerler tarafından işgal edilmiş kare bir latis üzerinde farklı p olasılıkları için bağ oluşumları gösterilmiştir. Şekil 2.4 (a)’da p ’nin eşik değeri p_c ’ den düşük olduğu durumda sistemde sadece belirli sayıda monomerler arası bağlar olduğu görülmektedir. Şekil 2.4(b)’de eşik değeri p_c ’ de, sistemin bir

ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir latis oluşumu ve Şekil 2.4(c)'de ise p_c ' nin üzerinde sistemde mümkün tüm bağların oluştuğunu görmekteyiz.

Sızma teorisi tam olarak çözülebilmemiş değildir, fakat evrensel özellikler gibi pek çok ilginç noktaya sahiptir. Bu özellikler eşik değer, p_c ' deki sonsuz kümenin özel geometrik yapısına bağlıdır. Eşik değeri p_c ' de kendine benzerlik (self-similarity) meydana gelir. Bu da sistemin bu eşik değerinde her uzunluk ölçeğinde aynı gözükür.

Şekil 2.4' de, $p < p_c$ için tüm kümeler sonludur ve bir uçtan diğer uca uzanan sonsuz (spanning) küme oluşmaz iken, $p \geq p_c$ için sonsuz bir küme oluşumu görülmektedir. Burada faz geçişi p ' nin belli bir değerinde sonsuz kümenin olmadığı durumdan, sonsuz kümenin olduğu bir duruma geçiştir. Kritik olguda en önemli etken düzen parametresini tanımlamaktır. Bu parametre $p < p_c$ için yoktur ve $p \geq p_c$ için sıfırdan farklı bir değerdedir. Sızmada düzen parametresi işgal edilmiş bir noktanın sonsuz kümeye dâhil olma olasılığı olan P_∞ değeridir. Bir başka deyişle, P_∞ kesri noktaların sonsuz sistemdeki sonsuz ağ yapıya veya sonlu sistemdeki en geniş kümeye ait olma olasılığı olarak tanımlanarak,

$$P_\infty = \frac{\text{sonsuz kümedeki nokta sayısı}}{\text{işgal edilmiş noktaların toplam sayısı}} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir ve P_∞ ' u tam olarak hesaplamak için tüm konfigürasyonlar üzerinden ortalama almamız gerekir. $p < p_c$ için sonsuz küme oluşmadığından $P_\infty = 0$ olur. $p = 1$ ' de P_∞ maksimum değerine ulaşır çünkü bu anda sadece sonsuz küme mevcuttur. Bu özelliklerden ötürü sızma için düzen parametresi P_∞ olarak tanımlanır. p_c ' deki faz geçişinin p sürekli bir biçimde değiştiği için sürekli olduğu düşünülür. Kritik bölgede $p \geq p_c$ için P_∞ ,

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta \quad (2.17)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada β kritik üs olarak tanımlanır. Sistem hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için küme büyüklüğü dağılımı, $n_s(p)$

$$n_s(p) = \frac{\text{s büyüklüğündeki kümelerin ortalama sayısı}}{\text{toplam latıs noktası sayısı}} \quad (2.18)$$

şeklinde tanımlanır ve $p \geq p_c$ için sonsuz küme n_s ' den çıkartılır. n_s ' nin hesaplanmasında $n_s(p)$ ' yi kare latıs üzerinde küçük s ' ler için gözönüne almak gerekir. Tek bir izole işgal edilmiş nokta ($s=1$) bulma olasılığı;

$$n_1(p) = p(1-p)^4 \quad (2.19)$$

şeklinde bulunur. Burada bir noktanın işgal edilme olasılığı p , diğer dört komşunun boş olma olasılığı ise $(1-p)^4$ ' dür. Benzer şekilde iki noktanın dolu olma olasılığı;

$$n_2(p) = 4p^2(1-p)^6 \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. Buradaki dört bir kümedeki iki parçacığın dört mümkün durumda olmasını ifade etmektedir. $N \sum_s sn_s$ sonsuz küme içinde olmayan işgal edilmiş noktaların toplam sayısıdır, (N latıs noktalarının toplam sayısı), buna göre

$$\sum_s sn_s(p) + P(p) = p \quad (2.21)$$

bağıntısı elde edilir, burada toplam tüm sonlu kümeler üzerindendir. Benzer olarak, Nsn_s , s büyüklüğündeki kümelerdeki işgal edilmiş noktaların sayısı olduğu için

$$\omega_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.22)$$

büyükluğu rastgele seçilmiş işgal edilmiş bir noktanın s ' li kümeye ait olma olasılığı şeklinde tanımlanır. Kritik nokta $p=p_c$ ' de $n_s \sim s^{-\gamma}$ şeklinde ölçeklenir. Bu kuvvet yasasının anlamı $p=p_c$ ' de sonsuz latıs üzerinde tüm büyüklüklerde kümeler mevcuttur. İlgilenilen pek çok özellik n_s ile ilişkilidir. Örneğin ortalama küme büyüklüğü

$$S(p) = \sum_s s \omega_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.23)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki toplam sonlu kümeler üzerindendir. Ortalama küme büyüklüğü, S kümenin ne kadar büyük olduğunu ölçer ve tüm latıs noktaları

üzerinden ortalama alır. Eşik değerin altında küme büyüklüğü ıraksar çünkü ağ yapı eşik değerin üzerinde oluşur. $S(p)$, p_c civarında

$$S(p)_\infty \sim (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.24)$$

şeklinde bir kuvvet yasası olarak ifade edilir. Burada γ kritik üs olarak tanımlanır. Bununla birlikte incelenecek bir diğer parametrede karakteristik uzunluk olarak bilinen ξ bağıntı uzunluğudur. Bu uzunluk aynı küme içindeki iki rastgele seçilmiş dolu nokta arasındaki ortalama uzunluğun karekökü olarak tanımlanır. Kısacası bağıntı uzunluğu, ξ için tipik bir küme yarıçapı denebilir. Bunun için jelleşme yarıçapı, R' yi s parçacıklı bir tek küme için,

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (r_i - \bar{r})^2 \quad (2.25)$$

şeklinde elde ederiz. Burada

$$\bar{r} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s r_i \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanır. Burada r_i küme içindeki i . parçacığın pozisyonunu temsil eder. Bağıntı uzunluğu, ξ tüm sonlu kümelerin jelleşme yarıçapı üzerinden ağırlıkça ortalama olarak tanımlanır. s büyüklüklü kümenin istatistiksel ağırlığı ω_s olasılığı ile verilir öyle ki bu verilen bir noktanın böyle bir kümenin elemanı olması ile kümedeki s noktalarının sayısının çarpımı yani $s^2 n_s(p)$ şeklinde tanımlanır. Buradan tüm sonlu kümeler üzerinden jelleşmenin ortalama yarıçapı bağıntı uzunluğuna bağlı olarak

$$\xi^2 = \frac{\sum_s s^2 n_s R_s^2}{\sum_s s^2 n_s} \quad (2.27)$$

şeklinde verilir. Bağıntı uzunluğu p_c civarında ıraksar ve

$$\xi \sim |p_c - p|^{-\nu} \quad (2.28)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada, ν , kritik üs olarak tanımlanır. Sonuç olarak kritik üsler mikroskopik detaylarına bağlı değildir. Sızma teorisi için eşik değeri, p_c evrensel değildir. Kritik üsler kritik değeri civarında kuvvet yasası şeklinde ifade edilir ve evrenseldirler. Çizelge 2.1' de sızma eşiğindeki kritik üs değerlerinin boyuta göre değişimleri verilmiştir. Kritik üsler ortalama uzunluğun

çok küçük olduğu kritik noktadan uzakta hesaplanamaz. Çünkü evrensellik $\xi \rightarrow \infty$ olduğu bölgede işler. Evrensellik sınıflandırılmasında hangi parametrelerin önemli olduğu araştırılmıştır ve boyutun kritik üsleri etkilediği görülmüştür. Klasik ya da Flory- Stockmayer teorisinde kritik üsler boyuttan bağımsızdır çünkü bu teoride “hyperscaling” uygulanmaz. Latis yapıları kritik üsleri değiştirmedikinden, evrensellik sınıflandırılmasında önemli bir parametre değildir.

Sonuç olarak kritik üsler sistemin mikroskobik detaylarına bağlı değildir. Sızma teorisi için eşik değer, p_c evrensel değildir. Kritik üsler kritik değer civarında kuvvet yasası şeklinde ifade edilir ve evrenseldirler.

Çizelge 2.1 : Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri[18].

Büyüklik	Kritik üs	d=2	d=3
Düzen parametresi	β	5/36	0.40
Ortalama küme büyüklüğü	γ	43/18	1.73
Bağıntı uzunluğu	ν	4/3	0.89

2.1.2.1 Ağ yapı oluşumu sürecinde uygulanması

Ağ yapı oluşum modellerinde, monomerler arası mevcut bağların olasılığı olarak verilen p ’nin eşik değer p_c ’den düşük olduğu durumda sistemde sadece monomerler arası belirli sayıdaki bağların mevcut olduğu anlatılmıştır. Eşik değer p_c ’de monomerler arası bağların sayısının artması sonucu sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir latis oluşumu ve p_c ’nin üzerinde ise artık sistemde mümkün tüm bağların oluştuğu anlaşılmıştır. Ağ yapı oluşum modellerinde teorik olarak eşik değer, p_c civarında ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi bazı fiziksel büyüklükler teorik olarak ölçülebilmektedir. Burada deneysel olarak kullandığımız floresans teknikle ağ yapı oluşum süreci zamanın bir fonksiyonu olarak takip edilmektedir. Floresans teknikle ağ yapı oluşum sürecinin modellenmesi için ilk olarak monomerler arası bağ oluşum olasılığı, p ile zaman arasındaki ilişkinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kare bir latis üzerinde farklı latis büyüklükleri için zamana bağlı algoritmalar kullanılarak Monte Carlo simülasyonları

yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu eşik değer, p_c civarında bağ oluşum olasılığı, p 'nin zamana,

$$p(t) = at^2 + bt \quad (2.29)$$

eşitliği ile bağlı olduğu gösterilmiştir. Burada zaman ve bağlanma olasılığı sırasıyla $0 < t < 1$, $0 < p < 0.55$ değerleri arasındadır. Yapılan fit sonucu eşik değer civarında hesaplanan a katsayısı b katsayısına göre çok küçük ve ihmal edilebilir bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak eşik değer civarında bağlanma olasılığı, p zamanla,

$$|p - p_c| \sim |t - t_c| \quad (2.30)$$

şeklinde lineer olarak ele alınabilir[163]. Floresans teknik ile ağ yapı oluşumunun yorumlanması için ortamda sadece monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı moleküllerinin olduğu bir çözelti içerisinde floresans ajan olarak seçilen moleküllerin çok az bir miktarının atılıp, bunların üç boyutlu bir latisin köşelerini işgal ettiğini düşünelim. Reaksiyon başlangıcında ajan molekülleri Şekil 2.5' te şematik olarak tasvir edildiği üzere ortamda yeni oluşmaya başlayan farklı boyutlardaki küçük polimer kümeleri içerisinde serbest halde bulunurlar ve Bölüm 3 içerisinde detayları sunulan Stern-Volmer sönmü mekanizması gereği çözücü molekülleri tarafından söndürülürler. Oluşan polimer kümelerin büyümesi ile bu kümeler içerisinde bulunan ajan moleküllerin sayısı da monomer moleküllerinin sayısı gibi artış gösterir. Ağ yapı oluşumundan önce küçük kümeler tarafından sarılmış olan floresans moleküllerden alınan floresans şiddet, bu kümelerin ortalama büyüklüğü, S ile orantılı kabul edilmektedir. Bu olasılığı Bölüm 2 içerisinde detayları verilen sızma modelini kullanarak açıklamaya çalışalım. Burada ilk olarak, rastgele seçilmiş bir latis noktasının büyüklüğü s olan (s kümesi) yani s tane nokta içeren kümeye ait olma olasılığı $n_s \cdot s$ olarak tanımlanır. Burada n_s s ' li kümelerin sayısını yani s tane nokta içeren kümelerin sayısını tanımlar. Herhangi bir noktanın bu kümeye ait olma olasılığı p , noktanın dolu olma olasılığına benzer olarak

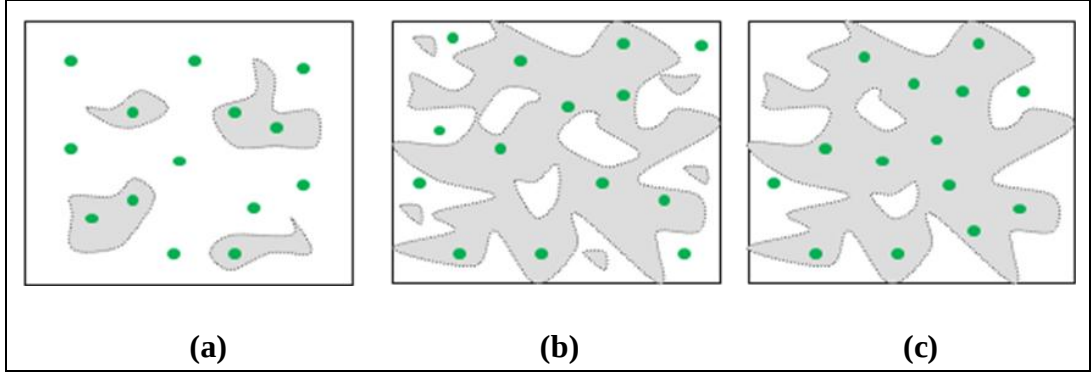
$$p = \sum_{s=1}^{\infty} n_s s \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir. Rastgele seçilmiş dolu bir noktanın s ' li kümeye ait olma olasılığı, w_s

$$w_s = \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} \quad (2.32)$$

ve rastgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü, S

$$S = \sum_s w_s s = \frac{\sum_s n_s s^2}{\sum_s n_s s} \quad (2.33)$$



Şekil 2.5 : Ağ yapı oluşumu için (a) $t < t_c$, (b) $t \geq t_c$ ve (c) $t \gg t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamındaki küme oluşumunun şematik gösterimi. Seçilen ajan molekülüyle oluşan farklı boyutlardaki polimer kümeleri ise yeşil renkle tasvir edilmiştir[164].

şeklinde hatırlanacak olursa, ortalama küme büyüklüğünün tanımı tüm boyutlar için aynı olmasına rağmen, s' li kümelerin sayısı, n_s yüksek boyutlar için tam olarak hesaplanamayabilir. Bu bağ sızma modeli içinde geçerlidir.

Seçilen floresans moleküle ait floresans şiddetin ağ yapı oluşumundan önce yani, $t < t_c$ de ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılı olduğunu göstermek için latisteki floresans moleküllerin sayısı, N_p diğer moleküllerin sayısı ise N_m ile gösterilsin. Toplam latis noktası $N = N_m + N_p$ olacaktır. Seçilmiş bir noktanın floresans molekül olma olasılığı

$$p_p = \frac{N_p}{N} \quad (2.34)$$

olarak tanımlanır. Seçilmiş bir noktanın hem floresans molekül olma olasılığı hem de s' li kümeye ait olma olasılığı ise bu iki olasılığın çarpımı şeklinde yani,

$$P_y = p_p w_s \quad (2.35)$$

$$P_y = p_p \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} \quad (2.36)$$

olarak bulunabilir. S tane nokta içeren kümelerdeki (s ' li küme) toplam floresans moleküllerinin sayısı $P_y.s$ ile verilir. Bölüm 3 içerisinde anlatıldığı üzere floresans moleküllerinin toplam sayısı floresans şiddetle orantılı olarak ele alınabilir. Burada s ' li kümeler içerisinde tuzaklanan floresans moleküllerden gelen floresans şiddet bu sonlu s kümeleri üzerinden bir toplamla aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$I \approx \sum P_y s \quad (2.37)$$

$$\sum P_y s = \sum_{s=1}^{\infty} p_p \frac{n_s s}{\sum n_s s} .s \quad (2.38)$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} p_p \frac{n_s s}{\sum n_s s} .s = p_p \sum_{s=1}^{\infty} \frac{n_s s^2}{\sum n_s s} = p_p S \quad (2.39)$$

$$I \propto S \quad (2.40)$$

p_p olasılığı örnek hücredeki ajan moleküllerinin derişimine eşittir. Burada floresans molekül derişimi sabit tutulduğu için p_p toplam dışına alınabilir. Sonuç olarak ağ yapı oluşum öncesi,

$$I \sim S \quad t < t_c \quad (2.41)$$

floresans şiddetin ortalama küme büyüklüğü ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Şekil 2.5 (b)' de görüldüğü üzere reaksiyonun ilerlemesi ile küçük polimer kümeler belli bir noktada ($t=t_c$) sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanarak sonsuz geniş ağ yapıyı (jel) oluştururlar. Oluşan bu sonsuz latis içerisinde tuzaklanan ajan moleküllerin sayısı floresans şiddetle orantılı olarak artış gösterir. Burada floresans şiddet ağ yapı oluşumundan hemen sonra ($t \geq t_c$), bu ağ yapıya ait olan monomerlerin kesrini veren jel kesri, G' yi ölçer.

$$I \sim G \quad t \geq t_c \quad (2.42)$$

Bölüm 3 içerisinde floresans şiddet ile floresans yaşam zamanının orantılı olduğu gösterilecektir ve bu bilgi ışığı altında yukarıdaki eşitlikler benzer şekilde floresans

ışık şiddeti içinde türetilebilecektir. Şekil 2.5(c)' de ise reaksiyon zamanının çok ilerlemesi sonucu tüm monomer moleküllerinin oluşan ağ yapıya katılımı görülmektedir.

2.1.2.2 Elektriksel iletkenlik sürecinde uygulanması

Karışık sistemlerde elektriksel iletkenliği açıklamak için birçok teori öne sürülmüştür. Bu teoriler, 1997 yılında Weber ve Kamal tarafından bir derleme makalesi ile yayınlanmıştır. Bu makalede elektriksel iletkenlikte sızma teorisini tanımlamaya yönelik Buenche, Nielsen, McCullough, Ondracek' in etkin ortam modellerine yer verilmiştir. Karışık sistemlerde elektriksel iletkenliği sağlayan faktörün, iletim noktalarının varlığının mı yoksa iletim noktalarının birbirlerine göre ne kadar uzaklıkta olduğu mu önemlidir? Sorusuna bu makalede cevap aranmıştır ve tartışılmıştır [165]. Balberg tarafından karışık sistemlerde tünelleme ve evrensel olmayan iletkenlik çalışılmıştır [166]. İletkenliği sağlayan malzemenin çokluğu ile malzemenin kritik davranışı arasında bir bağıntı kurulabileceği açıklanmıştır. Ayrıca, 1980 yılında Sheng, düzensiz yapıdaki malzemelerde, iletkenliği “*fluctuation induced tunneling*” modeli ile tanımlamıştır [167]. Sızma modeli, rastgele dağılmış karışık sistemlerde RC devresi olarak düşünülerken modellenmiştir. Örneğin; direnç-yalıtkan, direnç- süper iletken, iletken-yalıtkan v.b.

Sızma teorisine uyan sistemlerde kompleks iletkenliğin ve geçirgenliğin frekansa bağıllığı Maxwell- Garnett tarafından

$$\sigma^*(w) = \sigma'(w) - i\sigma''(w) \quad (2.43)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu teori, sürekli bir ortamda rastgele dağılmış parçacıkların ve iletkenliği sağlayan parçacıkların yeterince birbirlerine yaklaşmaktan sakınan sistemi modellemektedir.

Eşdeğer devre modeline göre iletkenlik sızma eşik değeri yakınlarında ölçeklenme formatında (2.43) deki gibidir.

$$\sigma(p, w) \propto \sigma_1 |p - p_c|^r \Phi_{\pm} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} |p - p_c|^{-(r+s)} \right) \quad (2.44)$$

Burada, p , iletkenliğin başladığı konsantrasyon; Φ_+ ve Φ_- ; $p > p_c$ ve $p < p_c$ için ölçeklenme fonksiyonu; s ve r kritik üstellerdir. Eşdeğer devre modelinde

$$\tau = \frac{1}{w_0} = RC \text{ ' dir.}$$

Bu durumda kompleks iletkenlik,

$$\sigma^*(p, w) \propto \frac{1}{R} |p - p_c|^r \Phi_{\pm} \left(\frac{iw}{w_0} |p - p_c|^{-(r+s)} \right) \quad (2.45)$$

Ölçeklenme yasasının fiziksel kavramlarından biride kritik zamandır.

$$\tau_c(p) \propto \frac{1}{\omega_p(p)} \propto \frac{1}{\omega_0} |p - p_c|^{-(r+s)} \quad (2.46)$$

Eşitlik (2.46)' dan da görüldüğü gibi τ_c , $p > p_c$ ve $p < p_c$ için ıraksaktır. Sızma eşik değerinde geçirgenliğin gerçek kısmının ve AC iletkenliğin frekansa bağıllığı için Bergman ve Imry tarafından eşitlik (2.47) bulunmuştur[168].

$$\sigma'(w) \propto w^{\frac{r}{r+s}} \quad (2.47)$$

Burada; σ' eşitlik (2.43)' ün gerçel kısmı; w , açısal frekans; r ve s iletkenlik için tanımlanan kritik üstellerdir.

Stauffer ve Aharony' nin "Introduction of Percolation of Theory" kitabında elektriksel iletkenliğin Sızma Teorisi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır[20]:

p olasılığı ile birbirine bağlı olan a dirençleri ve olasılığı $(1-p)$ ile b iletkenlerinden oluşan bir yapı düşünelim. Her iki durumun bir arada olduğu durum için dağılım fonksiyonu tanımlanırsa,

$$h(g) = p\delta(g - a) + (1 - p)\delta(g - b) \quad (2.48)$$

Eğer $b=0$ ve a sonlu ise, iletkenlerden ve yalıtkanlardan oluşan ağ yapının sızma eşik değeri, p' ye eşit olduğu zaman, iletkenlik, g_e olur. p_c yakınlarında ise, g_e

$$g_e(p) \approx (p - p_c)^r \quad (2.49)$$

şeklinde tanımlanır. Diğer taraftan, b sonlu, $a=\infty$ ise, iletkenlerden ve süper iletkenlerden oluşan bir ağ yapıdan söz etmek mümkündür. Bu yapının iletkenliği, g , $p < p_c$ ’ de sonludur. Bu durumda, $p=p_c$ ’ de g ıraksak olur. Buna göre,

$$g_e(p) \approx (p_c - p)^{-s} \quad (2.50)$$

şeklinde tanımlanmıştır. 3 boyutta r ve s kritik üstelleri farklı sistemler için ilgili referanslarla birlikte Çizelge 2.2’ de yer almaktadır.

Çizelge 2.2 : Üç boyutta(3D) farklı sistemler için tanımlanmış r ve s kritik üstellerin değerleri.

Sistem	r	s	Referans
Direnç hücresi	1.70 ± 0.05	0.70 ± 0.05	Straley[169]
Rastgele direnç ağı	1.95 ± 0.03	-	Fisch ve Harris[170]
Rastgele direnç ağı	2.02 ± 0.05	-	Adler[171]
Rastgele direnç hücresi	2.003 ± 0.047	-	Gingold ve Lobb[172]
Rastgele direnç ağı	1.9 ± 0.1	0.75 ± 0.04	Herrman[173] Derrida ve diğ. [174]

2.1.2.3 Esneklik sürecinde uygulanması

Esnek ağ yapısı ile elektriksel iletken ağ yapısı arasında benzerlik olduğunu ilk kez de Gennes, 1976 yılında önermiştir[16]. Esnek ağ yapının evrenselliği Feng ve arkadaşları tarafından 1984 yılında yayınlamıştır[175]. Buna göre, etkileşim halinde olan noktalar arasındaki esneklik kuvveti, esnek bağların rastgele ağına artışı verir. İletkenlik ile esneklik sızma evrensellikleri birbirlerinden farklıdır. Rastgele Sızma sisteminin esneklik davranışları Kantor ve diğ. tarafından araştırılmıştır[176]. Elektriksel iletkenlik ile esneklik davranışının evrenselliği arasındaki ilişki Sahimi tarafından 1985 yılında çalışılmıştır[177]. Viskoelastik ve esnek sızma ağ yapısında kritik özellikleri incelenmiş. Kritik üsteller tanımlanmıştır[178]. Düzensiz yapıdaki katıların mekaniği, esnek ağ yapılarındaki merkezci kuvvetlerinin sızma teorisine etkisi, Arbabi ve Sahimi tarafından araştırılmıştır[179]. Kritik ve alan teorisindeki

kritik üsteller ve jelleşme süresince esneklik modülünün değişimi tanımlanmıştır[180]. Stauffer ve Aharony' e göre, mekaniksel Sızma teorisi de elektriksel iletkenliğe benzer olarak modellenenebilir[20]. Şimdi, esnek yaylardan oluşmuş birbirini çekebiyen ve engelleyen bir ağ yapı düşünelim.

Sistemin esneklik enerjisi, Kantor ve Webman' a göre

$$E = \frac{\alpha_1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} [(u_i - u_j) R_{ij}]^2 e_{ij} + \frac{\alpha_2}{2} \sum_{\langle jik \rangle} (\delta\theta_{jik})^2 e_{ij} e_{ik} \quad (2.51)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Birinci terim, merkezci kuvvetler arasındaki veya gerilme kuvvetlerinden gelen katkıyı, diğer taraftan ikinci terim, bağlar arasındaki açı değişimlerinden ve engelleyici kuvvet değişimlerinden gelen katkıyı göstermektedir. Burada, α_1 ve α_2 merkez kuvvetlerinin ve engelleyici kuvvet sabitleridir. $u_i = (u_{ix}, u_{iy}, u_{iz})$ i pozisyonunda bulunan yer değiştirmelerdir, R_{ij} , i ' den j ' ye olan birim vektördür. e_{ij} , i ve j yayları arasındaki esneklik katsayısıdır. $\langle jik \rangle$, j -i ve i -k bağları arasındaki ve tüm açılar üzerinden toplamı işaret eder. $\delta\theta_{jik}$, açısı R_{ij} , R_{ik} göre değişir. R_{ij} , R_{ik} ' ya paralel değilken,

$$\delta\theta_{jik} = \left\{ (u_{ij} \times R_{ij} - u_{ik} \times R_{ik}) \cdot (R_{ik} \times R_{ij}) / |R_{ij} \times R_{ik}| \right\} \quad (2.52)$$

R_{ij} , R_{ik} ' ya paralel ise,

$$\delta\theta_{jik} = \left\{ (u_{ij} + u_{ik}) \times R_{ij} \right\} \quad (2.53)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $u_{ij} = u_i - u_j$ ' dir. Şimdi, ağ yapının esneklik özelliği tanımlanabilir. e_{ij} esneklik sabitlerini, (2.48)' deki gibi bir dağılım fonksiyonu olarak düşünülürse; p olasılığında a esneklik sabiti ve $(1-p)$ olasılığında b esneklik sabitleri olsun. Böylelikle, elektriksel iletkenlikte olduğu gibi, bir ağ yapının etkin esneklik modülü, G_e tanımlanabilir. Burada, a , sonlu ve $b = 0$, bir ağ yapıda süper esneklik modülü, G_s tanımlanabilir. $a = \infty$ ve b sonlu ise, G_e , x kritik üsteli ile p_c yakınında 0 olur.

$$G_e(p) \approx (p - p_c)^x \quad (2.54)$$

Diğer taraftan, süper esneklik modülü, G_s

$$G_s(p) \approx (p_c - p)^{-y} \quad (2.55)$$

tanımlanır. Burada, p, p_c 'nin altında ise G_s ıraksaktır ve bir diğer kritik üstel, y ile tanımlanır.

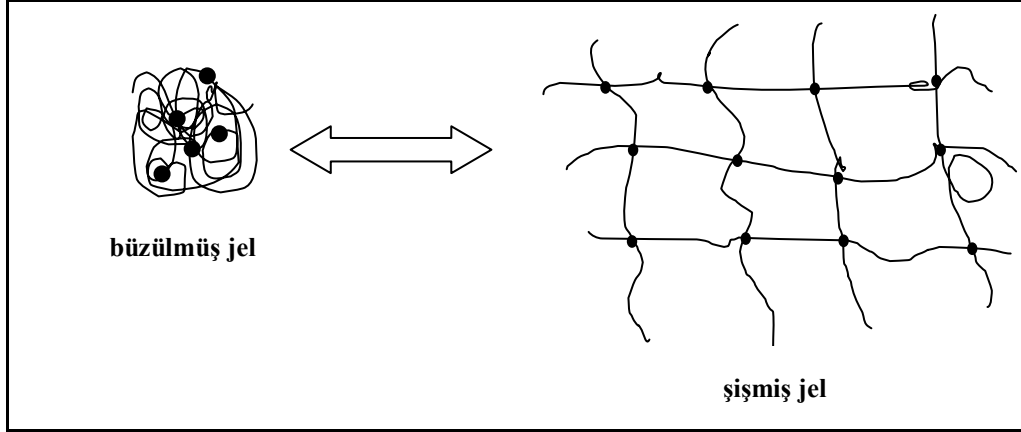
Çizelge 2.3 : Farklı sistemler için tanımlanmış x ve y kritik üstellerin değerleri.

Sistem	x	y	Referans
Rastgele esnek ağ yapı	$3.55 \pm 0.03(3D)$	-	Feng ve Sen[175]
Merkez kuvvet etkisindeki ağ yapı	$4.4 \pm 0.6(3D)$	-	Kantor ve Webman[176]
Bağ-engelleyici kuvvet etkisinde	$3.96(2D)$	-	Sahimi[177]
Esnek ağ yapı	$2.50 \pm 0.15(3D)$	0.88	Arbabi ve Sahimi[178]
BCC ağ yapı	$3.97 \pm 0.2(3D)$	-	Arbabi ve Sahimi[179]

2.2 Jellerde Hacimsel Faz Geçişleri

Jeller hem sıvımsı hem de katımsı özelliklere sahip olduklarından oldukça ilginç nesnelerdir. Sıvımsı özelliklerinin nedeni, jeli meydana getiren temel bileşenin genelde sıvı olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan bir jelin herhangi bir anda şekli deforme edildiğinde kesme modülüne sahip olması jelin şeklinin korunması anlamına gelmektedir. Bir jelin bu görüntüsü jelin katımsı doğasını sergilemektedir. Jellerin katımsı ve sıvımsı özelliklerine ek olarak, bir gazın hacmini ilk hacmine göre bin defa katlamasına benzerlik göstererek şiddetli bir şekilde durum değiştirebilme özelliklerine sahip olmalarıdır. Şekil 2.6' da şematik olarak jelin sahip olduğu büzülmüş ve şişmiş durumları temsil edilmektedir. Bir jel üç boyutlu bir ağdan meydana gelmiş çözücü kabı olarak değerlendirilmektedir [94, 181]. Kuru durumda bulunan bir jel katı malzeme olarak tanımlanabilir. Bununla beraber herhangi bir çözücü jelle etkileşim haline getirildiği zaman biri şişme dengesine

ulaşınca kadar jel şişer. Çözücü molekülleri bu üç boyutlu ağ yapısı içerisinde tutulurlar. Meydana gelen bu ağ ve çözücü moleküllerinin birleşimi karakteristik özelliklere sahip yeni bir dünya oluştururlar. Bu dünya şişmiş jel içerisindeki çözücü moleküllerinin nüfusunun değişmesi ile çevresindeki dış dünyaya bağlanır veya herhangi bir değişime uğramaksızın tamamen izole olur.



Şekil 2.6 : Şişmiş ve büzülmüş jelin şematik gösterimi.

2.2.1 Kuruma kinetiği

Difüzyon, maddenin gelişigüzel hareketi sonucu, içinde bulunduğu sistemin bir yerinden diğerine iletilme sürecidir. Difüzyon modeli olarak Fickian durum I ve II modelleri bulunmaktadır. Durum I Modeli, belli sınır koşulları için Crank tarafından verildiği gibi tek yönlü difüzyon eşitliğinin çözümünü içerir. Fick Yasası, 1 boyutta

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.56)$$

diferansiyel formu ile gösterilebilir. Burada J , birim alandaki iletim hızı ($\text{mol/m}^2\text{s}$), D difüzyon katsayısı (m^2/s), C iletilen maddenin derişimi (mol/m^3) ve x malzeme içindeki pozisyonudur(m). Kararsız durumda yani difüz eden maddenin geçici değişimini belirlemek için Fick durum II modeli kullanılır ve

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2 C \quad (2.57)$$

şeklinde ifade edilir. Eğer difüzyon tek yönde, sadece kalınlık boyunca olduğu düşünülürse ve diğer yönlerdeki difüzyon ihmal edilirse Fick' in 2. Yasası tek boyutta

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.58)$$

şeklinde yazılabilir. Crank, difüzyon eşitliğinin çözümünü, sonsuz ve yarı sonsuz ortamlarda çeşitli başlangıç koşulları ve geometrileri için vermiştir[182]. Tek bir derişimde süreksiz difüzyon katsayıları için difüzyon eşitliğinin çözümü aşağıdaki gibidir:

Genel olarak; difüzyon katsayısı sabit sonlu bir değerden diğer sonlu derişimlere doğru süreksiz değışiklik gösterir. Bu durumda aşağıdaki matematiksel yol izlenir.

Yarı sonsuz bir ortam düşünelim. Bu ortamın yüzeyi $x=0$ ’ da sabit C_1 derişiminde olsun. Süreksizliğin C_x derişiminde oluştuğunu düşünelim. Derişim C_x ’ den küçük ise, $D=D_2$, derişim C_x ’ den büyük ise, $D=D_1$ olarak alırsak; t anında derişimin gradiyentindeki süreksizlik C_x derişiminde meydana gelir. Bu da $x=X(t)$ olarak t bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$c_1 = c_2 = C_x \quad x = X \quad (2.59)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad x = X \quad (2.60)$$

$0 < x < X$ bölgesinde,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad 0 < x < X \quad (2.61)$$

$$c_1 = C_1 \quad x = 0 \quad (2.62)$$

sağlanmalıdır. $x > X$ bölgesinde ve uzak noktalar için,

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad x > X \quad (2.63)$$

$$c_2 = C_2 \quad x = \infty \quad (2.64)$$

Neumans metodu ve sınır koşulları kullanılarak (2.59) ve (2.64)’ e kadar olan eşitliklerin çözümleri bulunur.

$$c_1 = C_1 + \text{Aerf} \frac{x}{2\sqrt{(D_1 t)}} \quad (2.65)$$

$$c_2 = C_2 + \text{Berfe} \frac{x}{2\sqrt{(D_2 t)}} \quad (2.66)$$

Burada A ve B sabittirler. Eşitlik (2.59) bu çözümü sağlar.

$$\text{Aerf} \frac{X}{2\sqrt{(D_1 t)}} = C_x - C_1 \quad (2.67)$$

$$\text{Berfe} \frac{x}{2\sqrt{(D_2 t)}} = C_x - C_2 \quad (2.68)$$

Tüm t değerleri için (2.67) ve (2.68) eşitlikleri çözümü sağlarken, X , $t^{1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

$$X = kt^{1/2} \quad (2.69)$$

burada, k sabittir. (2.65)- (2.69) eşitlikleri (2.60)' da yerine yazılırsa,

$$\frac{C_x - C_1}{g(k/2D_1^{1/2})} + \frac{C_x - C_2}{f(k/2D_2^{1/2})} = 0 \quad (2.70)$$

Burada g ve f aşağıda tanımlanan fonksiyonlardır.

$$g\left(\frac{k}{2\sqrt{D_1}}\right) = \pi^{1/2} \frac{k}{2D_1^{1/2}} e^{k^2/4D_1} \text{erf}\left(\frac{k}{2D_1^{1/2}}\right) \quad (2.71)$$

$$f\left(\frac{k}{2D_2^{1/2}}\right) = \pi^{1/2} \frac{k}{2D_2^{1/2}} e^{k^2/4D_2} \text{erfe}\left(\frac{k}{2D_2^{1/2}}\right) \quad (2.72)$$

Eşitlik (2.70) çözülrse k sabiti bulunur. Bulunan k değeri (2.67) ve (2.68) eşitliklerinde yerine yazılırsa

$$\text{Aerf} \frac{k}{2D_1^{1/2}} = C_x - C_1 \quad (2.73)$$

$$\text{Berfe} \frac{k}{2D_2^{1/2}} = C_x - C_2 \quad (2.74)$$

Böylelikle A , B , c_1 ve c_2 sabitleri bulunabilir. Bu çözüm sadece ortam yarı sonlu bir sisteme sahipse yani difüzyon, kalınlığı belirli bir ortamda gerçekleşiyorsa, geçerlidir.

Eğer derişimler C_x ' den küçük ve sabit ve C_x derişiminin üstünde ve sonlu ise difüzyon katsayısı sıfırdır. O zaman D_2 sıfır olur, $k / 2D_2^{1/2}$ büyük olur ve asimptotik yaklaşımla

$$\exp(z^2) \operatorname{erfc} z = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \dots \right) \quad (2.75)$$

Böylelikle (2.75), (2.72) eşitliğine uygulanırsa (2.70) eşitliği,

$$\frac{C_x - C_1}{g(k / 2D_1^{1/2})} + C_x - C_2 = 0 \quad (2.76)$$

elde edilir. Bu eşitlikte k yerine yazılırsa, (2.77) eşitliğine ulaşılır. Tek boyutta difüzyon eşitliğinin çözümü sabit bir difüzyon değerini verir ve tek derişimdeki difüzyon dağılımı düzlemsel difüzyon dağılımını verir. Durağan olmayan durumlar için, düzlemin merkezinde, $x=l$ ' de çözüm

$$C = C_1 + \frac{2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_1(2n+1)^2 \pi^2 (t-t_0) / 4l^2} \sin \frac{(2n+1)n\pi}{2l} x \quad (2.77)$$

$$x \left\{ \frac{2(-1)^{n+1} l C_1}{(2n+1)\pi} + \int_0^l f(x) \sin \frac{(2n+1)n\pi}{2l} dx \right\}$$

ile verilmektedir. Burada, $x=0$ ' da düzlem yüzeyinin difüzyonu, C_1 ve $f(x)$, $t=t_0$ ' da düzlemde derişim dağılımını tanımlayan fonksiyondur. Eşitlik (2.77)' nin sağ tarafında bulunan integral 0 ' dan l ' ye kadar alınırsa yüzeyden ayrılan su miktarı, M_t eşitlik (2.78)' deki gibi bulunur.

$$\frac{M_t}{lC_1} = 1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_1(2n+1)^2 \pi^2 (t-t_0) / 4l^2} x \quad (2.78)$$

$$x \left\{ \frac{2(-1)^n}{(2n+1)\pi} \int_0^l \frac{1}{lC_1} f(x) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l} dx - \frac{4}{(2n+1)^2 \pi^2} \right\}$$

Bu çözüm için $f(x)$ fonksiyonu, $t=t_0$ ' da (2.65) eşitliği

$$f(x) = C_1 \left\{ 1 + \frac{A}{C_1} \operatorname{erf} \frac{x}{2(D_1 t_0)^{1/2}} \right\} \quad (2.79)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada, A , (2.73) ile verilmektedir. t_0 ' da $X=l$ ' de

$$\left(\frac{D_1 t_0}{l^2} \right)^{1/2} = \frac{D_1^{1/2}}{k} \quad (2.80)$$

yaklaşımı yapılabilir. (2.79) ve (2.80) eşitlikleri (2.78) eşitliğinde yerine yazılırsa M_t/lC_1 tek bir değişkenli, $D_1 t/l^2$ fonksiyon olur. (2.78) eşitliğinde integrali alınırsa, (2.65) eşitliğinin lineer kısmı

$$\frac{\partial M_t}{\partial t} = - \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{AD_1^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.81)$$

ve böylelikle

$$\frac{M_t}{lC_1} = - \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{A}{C_1} \left(\frac{D_1 t}{l^2} \right)^{1/2} \quad (2.82)$$

olarak elde edilir. Burada; A, (2.73) ile verilmektedir. Eşitlikteki (-) işaret, salınım sürecini tanımlamaktadır.

$$M_t = l \frac{C_x - C_1}{\operatorname{erf} 2\sqrt{D_1 t}} \quad (2.83)$$

M_t , denge durumunda örnekten çıkan çözücü miktarlarıdır.

Bu çalışmada, hareketli yüzey difüzyon modeli kullanılmıştır[182]. Hareketli yüzeyde iki sınır bölgesi meydana gelmektedir; hareketli sınır ve ara yüzey. Hareketli ara yüzey, karışık gaz karışımında tek bir parametrenin sıvı içinde meydana getirdiği soğurma, derişimdeki süreksiz değişimi işaret eder. Böylelikle sınırın hareketli oluşu, sınırda bir veya iki bölgenin olup olmamasına sebep olur. Bundan dolayı sınırda iki bölgeden söz etmemiz mümkün olabilir. Bir c derişiminde difüzyon parametresi düzensiz ise difüzyon parametresi derişimin altında, sıfır. Derişimin üstünde sabittir. t zamanda, a kalınlığında, yüzeyden ayrılan su miktarı, M_t ' dir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left[\frac{D}{\pi a^2} \right]^{1/2} t^{1/2} \quad (2.84)$$

Burada D , c_1 derişiminde difüzyon katsayısıdır. $M_\infty = a c_1$, M_t ' nin denge değeridir. Jel içindeki polimer segmentlerinin difüzyon katsayısı, havadaki su buharının salınım

katsayısı ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Böylelikle, (2.84) eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{W}{W_s} = 2 \left[\frac{D}{\pi a^2} \right]^{1/2} t^{1/2} \quad (2.85)$$

Burada, t zamanında salınan su molekülleri, W , M_t ile orantılıdır.

2.2.2 Şişme kinetiği

Jeller genelde bünyelerinde az miktarda ağ yapıyı oluşturan polimerlerden ve büyük miktarlarda çözücünden ibarettirler. Bu nedenle jellerin dinamiği tartışılacağı zaman bu polimer zincirleri birbirlerine kimyasal bağlarla ve/veya hidrojen bağı suyu sevmeyen(hidrofobik) etkileşmeler aracılığı ile birbirlerine bağlı olduklarından jelle sürekli ortam gibi davranılması gerekmektedir. Şekil 2.7' de gösterildiği gibi şişme sırasında jel içerisinde herhangi bir r noktasının r' noktasına taşındığını düşünelim. Eşitlik (2.86) ile tanımlanan $\vec{u}$ deformasyon veya yer değiştirme vektörü olarak adlandırılır.

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (2.86)$$

Jelin mikroskobik hacim elemanının hareketi için hareket Eşitlik (2.87) ile verilmektedir.

$$F = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} - f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.87)$$

Burada σ , zor(Stress) tensörü($\equiv \sigma_{ij}$, alt indis ij Kartezyen koordinatın her bir elemanını temsil eder) ve f sürtünme katsayısıdır.

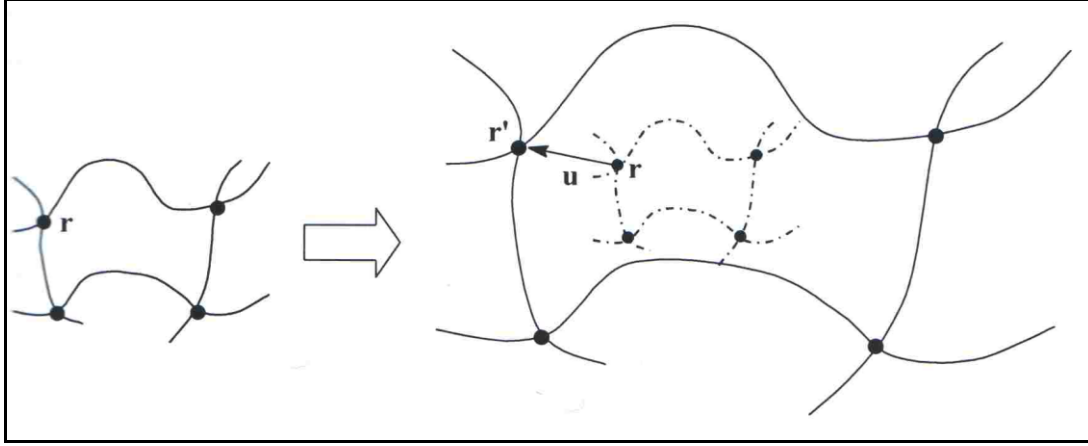
F kuvveti, ivme ve her bir mikroskobik hacim elemanının kütle çarpımı olarak tanımlanabilir. Burada ρ mikroskobik hacim elemanının yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$F = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.88)$$

İzotropik malzemeler için zor ve zorlanma (strain) tensörlerinin değerleri eşitlik (2.89) ve (2.90) ile verilmektedir.

$$\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}} = K \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik} + 2\mu(u_{ik} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik}) \quad (2.89)$$

$$u_{ik} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) \quad (2.90)$$



Şekil 2.7 : Jel ağının şişme işlemi. Sürekli çizgiler jel ağını, siyah noktalar çapraz bağlayıcı noktalarını göstermektedir. $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{r}'$ ise sırasıyla şişmeden önce ve sonraki konum vektörlerini gösterirken $\mathbf{u}$ yer değiştirme vektörüdür[33].

Bu eşitlikler içerisinde K ve μ sırasıyla kütle(bulk) ve kesme(shear) modüllerini temsil etmektedir. (2.89)' un sağ tarafındaki ilk iki terim sırasıyla hacim değişikliği ve kesme deformasyonundan kaynaklanan gerilimi göstermektedir. Eşitlik (2.87)-(2.90) kullanılarak jellerin hareket eşitliğini veren eşitlik (2.91) ifadesine ulaşılmaktadır.

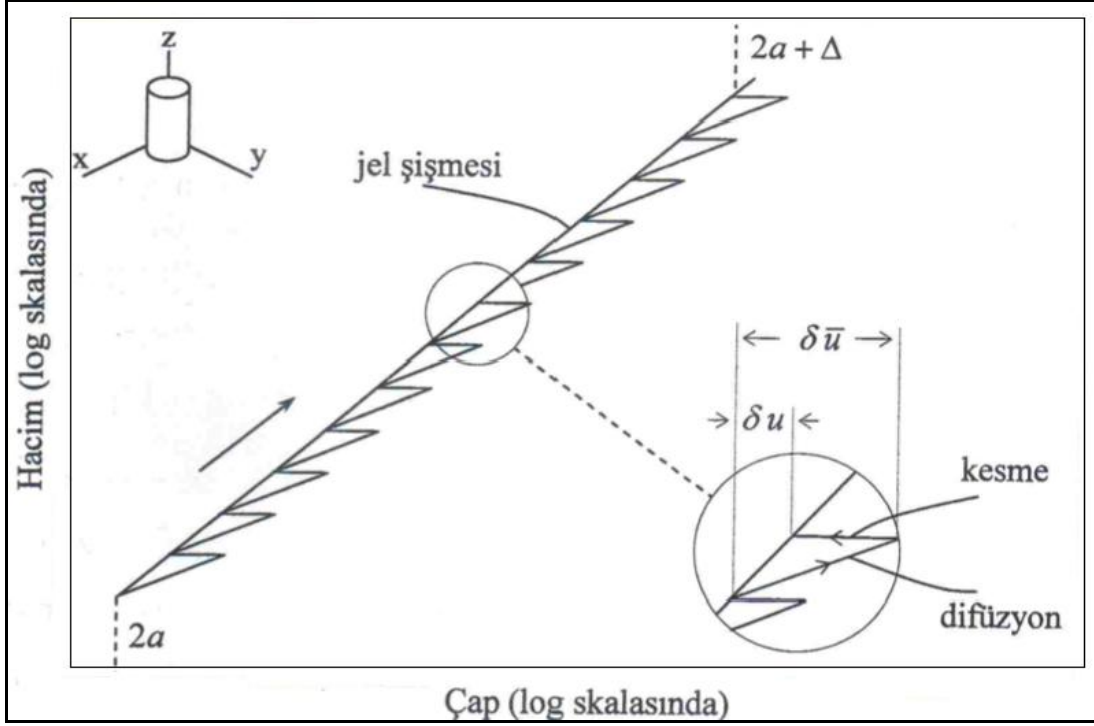
$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = (K + \frac{1}{3} \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{u} - \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} \quad (2.91)$$

Ağ yapısını oluşturan her bir polimer zinciri tek başlarına hareket etme kabiliyetinden yoksundur. Fakat aralarındaki çapraz bağ nedeni ile hareket sırasında birbirlerini etkileyen diğer polimer zincirleri ile hareket edebilirler. Bu nedenle, bu polimer zincirlerinin difüzyonu (kendi kendine difüzyon) olmayıp kolektif difüzyondur. Bu kolektif difüzyon kullanılan çözücünün kendisine ait kendi kendine difüzyondan daha küçüktür. (2.90)' nın sağ tarafındaki momentum terimi, yani polimerik ağ yapının diğer terimler ile karşılaştırıldığında ihmal edilirse

$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = (K + \frac{1}{3} \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{u} \quad (2.92)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, polimerik jellerin şişme ve büzülme kinetiği incelemeye çalışıldığında temel eşitlik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu eşitlik aynı zamanda jellerin dinamiğinde tasvir etmekte olup ayrıntılı çözümü Ekler içerisinde sunulmuştur.

Jellerde şişme işlemi izotropiktir, yani jelin boyundaki değişim miktarının, uzama miktarının ve kalınlık değişim oranlarının aynıdır. Jeller şişme süresince bozunma enerjisini bir bütün olarak minimize etmeye çalışmaktadır. Bu olayın altında yatan gerçek, jel ağının kesme modülüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kesme modülünün doğası, izotropik olmayan deformasyonları minimize ederek jelin şeklini koruması olayından ibarettir. Uzun silindirik şekle sahip olan bir jelde şişme işleminin, ardışık iki sürecin birleşimi olarak verilebileceğini göz önüne alınmıştır[43]. Buradaki ilk adım eşitlik **(2.92)** ile verilen difüzyon işlemidir, jel şişerken çapı belli bir oranda($\delta \bar{u}_r$) kadar artar ve boydaki değişim ihmal edilebilir büyüklüğe sahiptir, (çok uzun silindirik jeller için bu sıfırdır). Bu işlem sırasında kesme enerjisi sistemde oluşmaktadır. İkinci adım ise kesme relaksasyonu olarak adlandırılır. Bu süreçte jelin boyu artacak(δu_z) ve çap ise sistemin hacmini koruyacak şekilde kesme enerjisini minimize etmek için büzülecektir. Burada hacmin değişmemesi koşulu ile çözücü ve ağ yapı arasında göreceli bir hareket olmayacak ve böylece kesme relaksasyon işlemi sürtünmesiz olarak gerçekleşecektir. Kesme relaksasyon sürecinin anlık gerçekleşmesi, şişme işleminin izotropik olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.8 : Jellerde şişme işlemi difüzyon ve kesme relaksasyonu olarak adlandırılan ardışık iki işlem sonucunda gerçekleşir. Başlangıçta jelin çapı $2a$ ve şişme sonucunda bu $(2a+\Delta)$ değerine ulaşır. Difüzyon işlemi çapı, $\delta \bar{u}$ kadar değiştirir sonra kesme relaksasyonu bu değeri δu olacak şekilde azaltır[33].

Bir jelin toplam enerjisi genelde külçe (bulk) enerjisi ve kesme enerjisi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Sistemin külçe enerjisi, hacim değişimlerine bağlı olup difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Diğer taraftan kesme enerjisi, sistemin anlık olarak kendi şekline dönüşmesi sonucunda minimize edilmektedir. Herhangi bir şekle sahip bir jelin kesme enerjisi, sistemin anlık olarak kendi şekline dönüşmesi sonucunda minimize edilmektedir. Herhangi bir şekle sahip bir jelin kesme enerjisi eşitlik (2.93) ile verilmektedir.

$$F_{sh} = \mu \int_V \left[\left(u_{xx} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{yy} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{zz} - \frac{T}{3} \right)^2 \right] dV \quad (2.93)$$

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

$$\delta F_{sh} = 0 \quad (2.94)$$

Eğer küresel yapıya sahip jellerde şişme işlemi inceleniyorsa, eşitlik (2.94) ile verilen koşulunun sağlanması bilinen bir işlemdir. Bunun nedeni, difüzyon işlemi sırasında jel hali hazırda küresel şeklini koruyacağından kesme enerjisi minimize durumdadır. Bu yüzden küresel jeller ile çalışılıyorsa Tanaka- Fillmore teorisi ve Peters- Candau teorisi geçerliliğini korumaktadır[33, 49].

Silindirik şekle sahip jellerde ise durum biraz farklılık göstermektedir. Sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelde, u_{zz} konumdan bağımsızdır. Bu nedenle verilen herhangi bir u_{rr} için u_{zz} , toplam kesme enerjinin u_{zz} ' ye göre türevinin alınması ile hesaplanabilir. Bu işlemin gerçekleştirilmesi ile elde edilen ifade eşitlik (2.95) ile verilmektedir.

$$F_{sh} = \frac{1}{A} \int \left[\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA \quad (2.95)$$

Bu eşitlikten anlaşılabacağı üzere u_{zz} diğer diyagonal elemanlarının ortalamasından başka bir şey değildir. $u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$ ve $u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r}$ eşitlikte yerlerine yazılıp integral alındığında önemli bir eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{u_z(z, t)}{z} = \frac{u_r(a, t)}{a} \quad (2.96)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi, uzun silindir şekline sahip bir jelde göreceli değişim izotropik yani açı ve yarıçap doğrultularında, bir silindirik jelin şişme oranı aynı büyüklüktedir. Eşitlik (2.93)-(2.96) ile ilgili ayrıntılı bilgiler Ekler içerisinde sunulmaktadır.

Kimyasal olarak çapraz bağlanmış jellerin şişme özellikleri, osmotik basıncın geri çağırıcı kuvvete karşı koymasıyla anlaşılabilir[43]. Kimyasal bir jelin toplam serbest enerjisi, külçe ve kesme enerjisinden oluşmaktadır. Gerçekte, şişmiş bir jelin külçe enerjisi verilen bir sıcaklıktaki polimer hacim kesri ve şişme basıncına göre tanımlanan osmotik külçe modülü, K ile karakterize edilmektedir. Diğer yandan jelin şeklini korumasını sağlayan kesme enerjisi, kesme modülü olan μ ile karakterize edilir.

Li ve Tanaka tarafından önerilen ve jellerde şişme ve büzülme kinetiğini açıklayan eşitlik (2.92), sonsuz uzunluktaki bir silindir ve çok geniş disk jelleri için Ekler içerisinde çözülüp yarıçap ve açısal doğrultulardaki çözümler

$$u_z(z, t) = u_z(z, \infty) \sum_n B_n \exp(-t / \tau_n) \quad (2.97)$$

$$u_r(r, t) = u_r(r, \infty) \sum_n B_n \exp(-t / \tau_n)$$

şeklinde verilmektedir. Yarıçap ve açısal doğrultulardaki yer değiştirmelerin her biri zaman sabiti ile üstel olarak bozunan bir seri toplamı olarak ifade edilmektedir. Eşitlik (2.97) aynı zamanda şişme miktarı cinsinden ifade edilebilir[43, 183].

$$\frac{W_\infty - W}{W_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-t / \tau_n) \quad (2.98)$$

Bu eşitlikte $W(t)$ ve W herhangi bir t anında ve denge durumunda şişme miktarlarını temsil etmektedir. Eşitlik (2.97) ve (2.98) arasındaki bağıntının ayrıntıları Ekler bölümünde verilmektedir. $W(t)$ aynı zamanda $t=t_1$ ve $t=0$ anındaki hacim farkı olarak göz önüne alınabilir. Jel tamamıyla şiştikten sonra ağ içindeki herhangi bir noktanın yer değiştirme vektörünün her bir bileşeni denge durumunda τ_n , ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti (relaksasyon zaman sabiti), τ_n , zamandan bağımsızdır. B_n , kesme ve boyuna osmotik modülünün birbirine oranı olarak tanımlanan $R = \mu / M$. R ' nin bir fonksiyonu olarak eşitlik (2.99) ile verilmektedir[43].

$$B_n = \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \quad (2.99)$$

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

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (2.100)$$

J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. Şişme zaman sabiti, τ_n disk şeklindeki bir jelin yüzeyindeki kolektif difüzyon katsayısı, D_0 ile ters orantılıdır[43, 50].

$$\tau = \frac{3a^2}{D_0 \alpha_1^2} \quad (2.101)$$

Difüzyon katsayısı, $D_0 = M/f = (K + 4\mu/3)$ ile verilir ve f burada polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır. a ise şişme

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

Şişme ve büzülme kinetiğini tanımlayan Li- Tanaka eşitliğindeki seri yakınsak bir seri olup şişme işleminin son aşamasına denk gelen büyük t zamanlarında serinin ilk terimi dominant olmaktadır. Eğer, $n \gg 1$, α_n artacak ve τ_n hızlı bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle, çok büyük t değerlerinde veya τ_n 'nin ilk terimi diğer τ_n terimlerinden çok büyük ise, seri içerisinde $n \geq 2$ olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece, şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak ifade edilir[48]. Bu durumda Li-Tanaka eşitliği tekrar yazılırsa elde edilen ifade eşitlik (2.102) ile verilmektedir.

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-t/\tau} \quad (2.102)$$

Eşitlik (2.102) bize B_1 ve şişme zaman sabiti τ 'nin bulunmasını sağlarken aynı zamanda jellerde şişme ve büzülme kinetiğinin birinci dereceden kinetik ile tasvir edilebileceğini göstermektedir. Bir başka şekilde ifade etmek istersek, serinin içerisinde $n \geq 2$ yüksek mertebeli terimlerin çok büyük t limitinde (şişmenin ileriki aşaması) birinci dereceden şişme kinetiğine eklenen çok hızlı bir şekilde sönümlenen pertürbatif terimler olarak ta değerlendirilebilir.

2.2.3 Esneklik kinetiği

Şişmiş jelde çapraz bağlayıcı noktaları arasındaki polimer zincirlerinin entropi esnekliği yüzünden jeller yaylar topluluğundan oluşan bir sistem gibi davranış sergilemektedir. Bu nedenle, jellerin dinamiği esneklik teorisi ile açıklanmaktadır. Jelin üzerine bir kuvvet etki ettiğinde jel bozunmaya uğrar. Esneklik özelliğinden dolayı kuvvet kaldırıldığında, jel, tekrar ilk durumuna geri döner. Elastik deformasyon için ilk teori, 1936 yılında Kuhn tarafından daha sonra Wall(1942), Flory ve Rehner(1943), James ve Guth(1943) ve Treloar(1943) tarafından geliştirilmiştir. Kuhn' un orijinal teorisi temel alınarak geliştirilen elastik teorisinin genel prensipleri şunlardır:

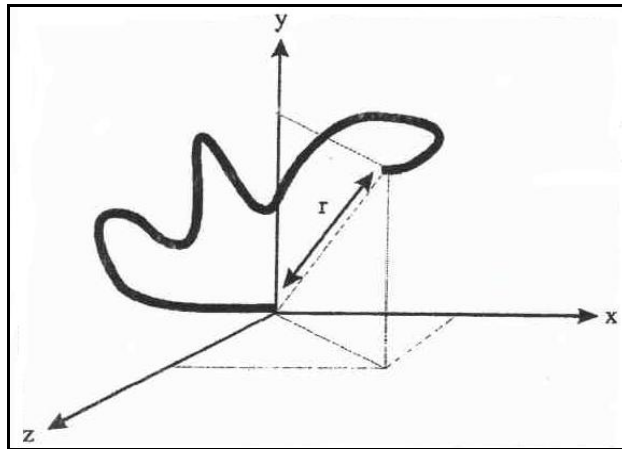
- Bir tek zincir iki çapraz bağ noktası arasındaki polimer zinciri olup ağ yapının birim hacmindeki N tane zincir vardır.

- Kuvvet uygulanmış durumda zincir uçları arasındaki uzaklığın kareleri ortalaması değeri $\langle r^2 \rangle = nl^2$ dir(n polimer zincirindeki segment sayısı, l ise polimer zincirinin uzunluğudur).
- Deformasyon ile hacim değişmez.
- Ağ yapıdaki bağlantı noktaları ağ yapı içinde gömülüdür. Bu yaklaşım ile deformasyon sonucu zincirin üç doğrultudaki deformasyon oranı aynıdır. (Affine deformasyon yaklaşımı).
- Ağ yapının entropisi ağ yapıyı oluşturan zincirlerin entropileri toplamına eşittir.

İkinci yaklaşımda, iki çapraz bağ noktası arasındaki tek bir zincir ele alınmaktadır. Bu çapraz bağ noktalarından birinin, Şekil 2.9' da görüldüğü gibi bir kartezyen koordinat sisteminin orijin noktasında sabit olarak durduğu, diğer ucunun ise rastgele hareket ettiği düşünülmektedir. R polimer zincir uçları arası mesafe olup hareketli ucun $dx dy dz$ hacim elemanı içinde bulunma olasılığı[184-186].

$$p(x, y, z) dx dy dz = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2(x^2 + y^2 + z^2)} dx dy dz \quad (2.103)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu ifade, zincir uçları arasındaki mesafenin (r), zincirin maksimum gerilmiş durumdaki uzunluğu (nl)' den çok küçük olduğu varsayılarak türetilmiştir ($r \leq nl$). Eşitlikte b ; $3/2nl^2$ değerine eşit olup, x, y, z r vektörünün bileşenleridir. Eşitlik (2.103)' de verilen fonksiyon küresel simetrik sistemler için geçerli olduğundan $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ yazabiliriz.



Şekil 2.9 : Tek bir polimer zincirinin bir kartezyen koordinat sisteminde gösterilişi[186].

$$p(r) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 r^2} \quad (2.104)$$

r mesafesi ne kadar küçük ise hareketli ucun belirtilen hacim elemanı içinde olma olasılığı o kadar yüksektir. $r=0$ için olasılık $p(r)$ en yüksek değerine ulaşmaktadır. Polimerin esneklik davranışının termodinamiği Ek B bölümünde ayrıntılı bir şekilde yer almaktadır. **(B.30)** eşitliğinde $v_e R T v_2^{1/3} (v_2^0)^{2/3}$ terimi jelin şişmiş durumdaki elastik modülüne karşılık gelmektedir.

$$G = v_e R T v_2^{1/3} (v_2^0)^{2/3} \quad (2.105)$$

O zaman basınç formülü **(B.32)** ve **(2.106)**' daki gibi yazılabilir.

$$P = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.106)$$

3. FLORESANS TEKNİK

3.1 Floresans Spektroskopisi

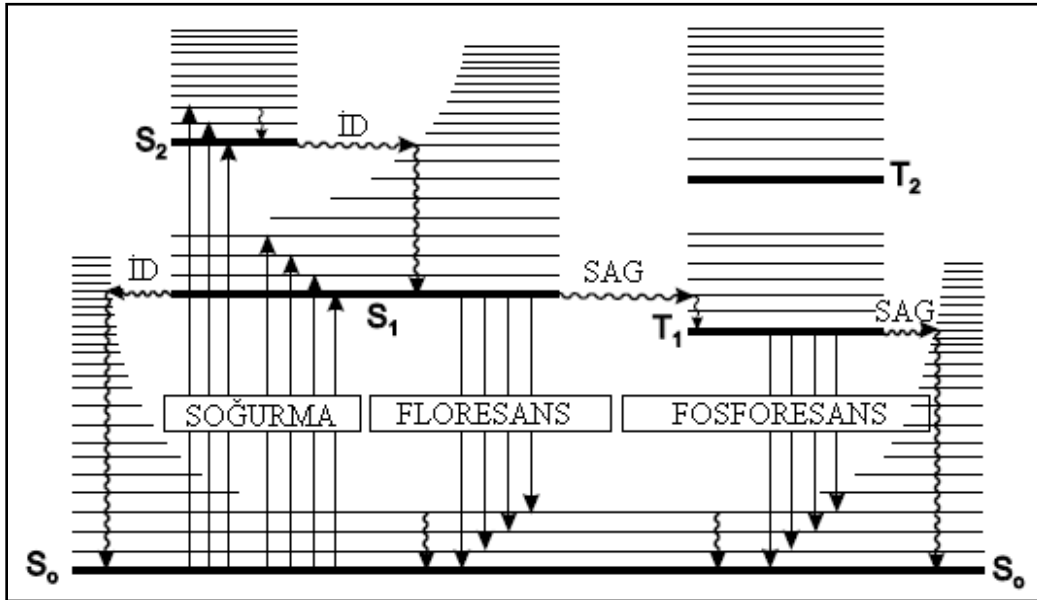
Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilirler. Bu nedenle, lüminesans kavramını öncelikle sorgulamak gerekir. Bir atom veya molekülün en kararlı elektron dizilimi, elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile oluşur. Bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya taban durumunu oluşturur. Elektronların taban durumundan daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ise atomun veya molekülün uyarılmış halini oluşturur. Uyarılmış bir atom veya molekül, temel enerji düzeyine dönerken, fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Başka bir deyişle, Lüminesans elektronik olarak uyarılmış maddelerden mor ötesi (UV), görünür bölge ve kızıl ötesi (IR) ışık yayılımı olayıdır. Maddenin uyarılma şekline göre lüminesansın farklı çeşitleri bulunmaktadır. Örneğin ışıkla uyarma fotolüminesans, iyonize edici radyasyonla uyarma (radyo)lüminesans, elektrik alanla uyarma (elektro)lüminesans, ısıtarak uyarma (ısısal) lüminesans vb. lüminesans şekilleri bulunmaktadır[187].

3.1.1 Floresans ve floresans geçişler

Floresansın, malzemelerin veya canlı sistemlerin yapısal ve dinamik özelliklerini incelemede başarılı bir yöntem olarak kullanılması, florometrik tekniklerin yüksek duyarlılığı, yayılım yapan molekülün floresans özelliklerinin yakın çevresine bağımlılığı ve bunun zamansal ve konumsal bilgi sağlayabilirliğinin bir sonucudur. Bu nedenle floresans özellik gösteren malzemeler (florofor), fotokimyasal, biyokimyasal ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde sıkça floresans molekül olarak kullanılmaktadır. Yapısal olarak kendiliğinden floresans özellik gösteren floroforlar

olduğu gibi, malzemelere dıştan kovalent bağlarla bağlanan veya sadece eşlik eden floresans moleküllerde florofor özellikler de kazandırılabilir[188].

Floresansın keşfi 1565 yılında “lingum nephriticum” malzemesini inceleyen Bolonyalı fizikçi N. Mondares tarafından yapılmıştır. Aradan geçen uzun zamandan sonra 1842-1853 yılları arasında Becquerel ve Stokes gerçekleşen olayın fiziğini anlamak konusunda önemli atılımlar gerçekleştirmiştir. Yayınladığı bir makalesinde Stokes, malzeme tarafından yayınlanan ışığın soğurulan ışıktan daha yüksek dalga boyuna sahip olduğu gözlemini ortaya koymuştur[187]. Günümüzde, 1935 yılında Jablonski tarafından bulunan şema yardımıyla, öncesinde ve sonrasında yapılan ayrıntılı çalışmalar sayesinde, bu olayın kuantum mekaniksel temeller doğrultusunda tam olarak anlaşılması sağlanmıştır. Jablonski diyagramı, foton soğurma, iç dönüşüm (İD), çapraz geçiş, fosferans, sistemler arası geçiş (SAG) gibi süreçleri basit bir şekilde göstermek için oldukça kullanışlıdır[189]. Herhangi bir floresans molekül foton soğurarak uyarıldığı zaman, uyarılmış floresans molekülün taban durumu minimum enerji seviyesine geçerken izleyebileceği olası yollar Şekil 3.1’ de Jablonski diyagramıyla gösterilmiştir. Bu diyagramda S_0 olarak gösterilen ve taban durumuna karşılık gelen elektronik konfigürasyonlardan ortaya çıkan durumlar geleneksel olarak durum katlılığı ile gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Jablonski diyagramında olası elektronik geçişler[188].

Moleküler orbitallerde bulunan elektronlar çekirdek etrafındaki hareketleri nedeniyle belli bir enerji ve açısal momentuma sahiptirler. Bununla birlikte elektronların kendi

eksenleri etrafında dönmeleri sonucu spin açısal momentumları $\frac{1}{2}$ biriminde ölçülmektedir. Elektronun sahip olduğu açısal momentum ve spin açısal momentumu birbirlerinden bağımsız olarak göz önüne alınabilir. Aromatik bir molekülün minimum enerji seviyesine sahip taban durumunda Pauli dışarlama ilkesi gereğince spinleri farklı iki elektron bulunmaktadır. Taban durumundaki bir molekülün bir orbitalinde bulunan farklı spin yönelimlerine sahip iki elektrondan biri, yüksek enerjili orbitallerden birine yükseltildiğinde ilke olarak spin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve bu sayede toplam spin kuantum sayısı sıfırdır.

Uyarılmış ve taban durumların ikisinin de çeşitliliği 1 olduğu için bunlar tekli (singlet) durumlar olarak adlandırılır ve S_0 , S_1 , S_2 , ... simgeleriyle gösterilir. Bu duruma karşılık gelen geçiş tekli-tekli geçişi olarak adlandırılır. Tekli durumdaki bir molekül yükseltilmiş elektronun spin yönelimini değiştirdiği bir dönüşüme maruz kalabilir. Bu durumda paralel spinli iki elektron olduğundan toplam spin kuantum sayısı 1 ve çeşitlilik 3 tür. Böyle bir durum üçlü (triplet) durum olarak adlandırılır çünkü aynı enerjiye 3 farklı durum karşılık gelmektedir. Hund kuralına göre aynı biçime sahip üçlü durum tekli duruma göre daha düşük enerjiye sahiptir.

Soğurum geçişleri için iki temel seçim ilkesi bulunmaktadır.

Spin Yasaklı Geçişler: Farklı çeşitliliğe sahip durumlar arası geçişler yasaklıdır yani, tekli-tekli ve üçlü-üçlü geçişler izinli fakat tekli-üçlü ve üçlü-tekli geçişler yasaklıdır. Ama her zaman spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle farklı çeşitliliğe sahip durumların dalga fonksiyonları arasında zayıf bir etkileşme bulunur. Sonuç olarak tekli (veya üçlü) durum dalga fonksiyonu az bir oranda üçlü (tekli) durum dalga fonksiyonu içerir. Bu üçlü durumdan tekli duruma ya da tersine geçişlerin küçük fakat ihmal edilemez bir yoğunluğunun oluşmasına neden olur.

Simetri Yasaklı Geçişler: Bir geçiş simetri ilkesine aykırılığı nedeniyle yasaklı olabilir. Ama şunu da önemle belirtmek gerekir ki moleküler titreşimlerin varlığı mükemmel simetriden sapmalar oluşturarak simetri yasaklı geçişlerin gözlenmesine neden olabilir. Bu geçişlerin molar soğurum katsayıları çok küçüktür ve buna karşılık gelen soğurum bantları iyi tanımlanmış titreşim seviyelerini oluşturur.

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişinden kaynaklanan foton yayını olayı *floresans* olarak adlandırılır. Eğer emisyon işlemi sırasında geçiş yapan elektronun spin yönelimi değişmiyorsa bu ışımalı geçiş *floresans* olarak bilinmektedir ve bu yüzden floresans emisyonun

spektrumunun şekli uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Uyarılan elektron ışımasız olarak birinci uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapıp daha sonra ışımalı bir emisyon sergilediği için floresans absorpsiyon dalga boyu emisyon dalga boyundan daha küçüktür.

0-0 geçişi genellikle soğurum ve floresans için aynıdır. Ama floresans spektrumu soğurum spektrumuna göre uyarılmış durumda gerçekleşen titreşimsel enerji kaybı nedeniyle daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Stokes yasasına göre floresans yayının dalga boyu her zaman soğurumdan daha yüksek değerde olmalıdır. Bununla birlikte çoğu durumda, soğurum spektrumu floresans spektrumuyla kısmen üst üste gelmektedir, yani yayınlanan ışığın bir kısmı soğurulan ışıktan daha küçük dalga boylarına kaymıştır. Bu durum enerji korunumu yasasına aykırı gibi gözükebilir. Ama bu enerji açığı, ilk kez Einstein tarafından gösterildiği gibi oda sıcaklığında bir miktar molekülün taban ve uyarılmış durumdaki 0 titreşim seviyesinin daha üstünde bulunabilmesi gerçeğiyle kapatılabilmektedir. Stokes yasasından gerçekleşen bu sapmalar düşük sıcaklıklarda kaybolabilir.

İç sönüm aynı spin yönelimine sahip iki elektronik durum arasında gerçekleşen *ışımasız geçiş* olarak tanımlanmaktadır. Çözeltide bu süreci, son elektronik durumun en düşük titreşimsel seviyesine doğru gerçekleşen titreşimsel durulma takip eder. Fazlalık titreşim enerjisi, uyarılmış durumdaki molekülün çevresindeki çözücü molekülleriyle yaptığı çarpışmalar sonucu çözelteye aktarılır.

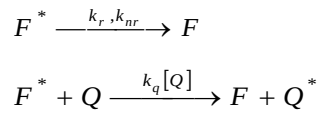
Çapraz geçiş farklı spin yönelimine sahip iki elektronik seviyenin eşdeğer enerjili titreşim seviyeleri arasında gerçekleşen ışımasız geçiştir. Farklı spin yönelimine sahip durumlar arası geçişler ilke olarak yasaktır. Bu yasaklama elektronun spin hareketinin yarattığı manyetik dipol ile elektrik orbital hareketinin yarattığı manyetik dipol arasındaki etkileşme ile hafiflemektedir. Yani spin orbit etkileşmesi bu türden yasaklı geçişlere izin vermektedir.

Emisyonun meydana geldiği ve bittiği durumların spinleri farklı ise bu durumda meydana gelen emisyonu *fosforesans* denir. Aslında $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi yasaklıdır ve bu nedenle ışımalı geçiş hız sabiti oldukça düşüktür. Fosforesans, floresansa göre daha uzun bir yaşam süresine sahiptir. Bununla birlikte bir molekülün titreşim seviyesindeki ömrü elektronik seviyesinden daha kısadır. Bu yüzden molekül titreşim enerjisini çarpıştığı çözücü moleküllere aktarır.

Fosforesans spektrumu, T_1 seviyesinin en düşük titreşim seviyesi S_1 in en düşük seviyesine göre daha aşağıda kaldığı için floresans spektrumuna göre daha yüksek dalga boylarına gözlenir.

3.1.2 Floresans sönüm

Gerçekte herhangi bir maddenin floresansı (emisyonu) çevresel etkilere daha fazla etkilenebilir. Örneğin, floresans güçlü bir şekilde sönümlenebilir. Sönüm olayı genelde ışımalı geçiş olasılığını azaltan çift moleküllü işlemlere denir ve floresans şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Bu işlemler şematik olarak



şeklinde gösterilmektedir, burada F bilindiği üzere floresans molekülünü, Q ve $[Q]$ sırasıyla söndürücü molekülünü ve ona ait konsantrasyonu, k_q ise sönüm hız sabitini göstermektedir. İlk yaklaşım olarak deneysel biyomoleküler sönüm hız sabiti k_q ' nun zamandan bağımsız olduğu varsayılmaktadır[189].

Hız sabitlerinin toplamını, k_M olarak gösterildiğinde,

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{cp} = k_r + k_{nr} = 1/\tau_0 \quad (3.1)$$

Herhangi bir δ -pulsu uyarılmasını takip eden F^* molekülünün derişimindeki zaman evrimini gösteren diferansiyel eşitlik ortamda söndürücü moleküllerin olduğu durumda,

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -(k_M + k_q [Q])[F^*] = -(1/\tau_0 + k_q [Q])[F^*] \quad (3.2)$$

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitliğin çözümü başlangıç şartı $t=0$ da $[F^*]=[F^*]_0$ olmak üzere

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp \{-(1/\tau_0 + k_q [Q])t\} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada, yaşam zamanı, τ

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k_q [Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q [Q]} \quad (3.4)$$

olarak elde edilir. Eşitlik (3.4) ortamda söndürücü moleküllerin olmadığı ve olduğu durumdaki floresans yaşam zamanlarının oranı şeklinde yeniden yazılırsa,

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.5)$$

şeklinde verilen ve dinamik sönmeyi tanımlayan Stern-Volmer eşitliği elde edilir.

Kararlı durumda, sabit sayıda floresans molekül uyarılır bu nedenle floresans yaşam zamanları ile floresans şiddetlerin birbirleriyle orantılı olduğu ($\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I}$) söylenebilir.

Söndürücü olmadığı ve olduğu durumdaki floresans şiddetlerin oranı

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.6)$$

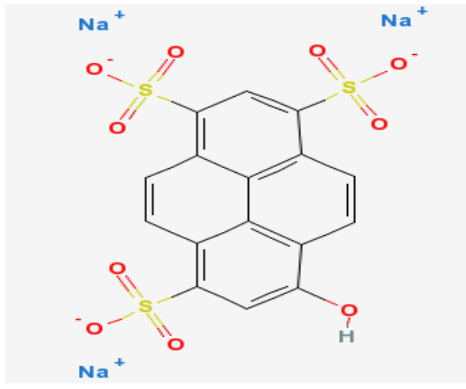
şeklinde tanımlanan Stern-Volmer eşitliğine ulaşılmış olur.

Burada I_0 ve I söndürücünün yokluğunda ve varlığında kararlı durum floresans şiddetlerini temsil etmektedir. Bu eşitliklerde $k_q \tau_0$ Stern-Volmer sabiti olarak tanımlanmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

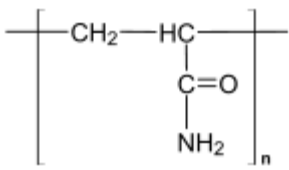
4.1 Kullanılan Malzemeler

➤ Piranin(P)

	Fluka, 56360 MA= 524.38g/mol.
--	--

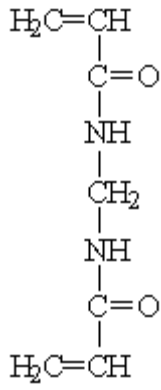
Suda çözülebilen bir floresans moleküldür. 340 nm’ de uyarılan piraninin emisyon spektrumu 427 nm’ de görülmüştür. Bağlanmayan piranin molekülünün piki 508-515 nm arasında görülmektedir.

➤ Poliakrilamit (PAAm)

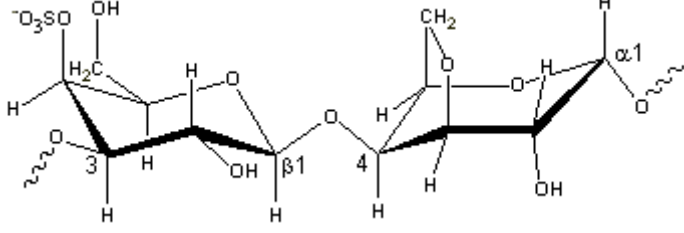
	Aldrich, 148660 MA=71.08g/mol
---	--

PAAm jeli akrilamit jelinin çapraz bağlı halidir. PAAm jelinin elde edilmesinde amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletilediyamin (TEMED) kullanılmasıyla kolaylıkla elde edilebilir. Biyolojik uygulamalarda PAAm iki halde doğal ve yapay kullanılmaktadır. Kolay parçalanabilir olmaları nedeniyle proteinlerle birlikte biyolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. PAAm’ in çapraz bağlı hali, suyu tutması özelliği nedeniyle, yumuşak jellerin kullanıldığı alanlarda örneğin kontakt lens üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca iyonik olmayan PAAm, içilebilir su üretim endüstrisinde de önemli rol oynamaktadır.

➤ **N, N'- metilbisakrilamit(BIS):**

	Sigma Aldrich, M7279 MA= 154.17g/mol Karışık jellerin oluşumunda çapraz bağlayıcı rolü oynar.
---	--

➤ **Kappa Karagenan(κC):**

	Sigma C1013 MA=3x10⁵ g/mol
--	---

Karagenan kırmızı deniz yosunundan elde edilen sülfatlı polisakkarittir. İçerdikleri 3,6 anhidro- *D*-galaktoz miktarı ve ester sülfat gruplarının sayısı ve konumunun farklı olması farklı tipte karagenanlar oluşmasına neden olur. Kappa, iota ve lambda olmak üzere üç temel çeşit karagenan vardır ve hepsi farklı jel özelliklerine sahiptir. Kappa karagenanlar -β - (1- 3)- *D*- galaktoz- 4- sülfat ve α - (1- 4)-3,6 anhidro- *D*-galaktoz disakkaritlerinden oluşur. Yaklaşık olarak % 25 oranında ester sülfat ve % 34 oranında 3, 6 anhidro- *D*- galaktoz içerirler. Kappa karagenanlar potasyum tuzlarıyla sert jeller oluştururken, kalsiyum tuzlarıyla kırılğan jeller oluştururlar. Bu jeller hafif ışık geçirmez jeller olup sukroz eklenmesiyle berraklaşır.

➤ **N-izopropilakrilamit(NIPAAm):**

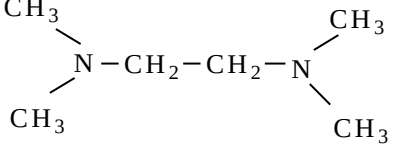
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Aldrich, 415324 MA= 113.16g/mol
---	--

Sıcaklığa duyarlı NIPAAm jellerdeki mikrojeller ile ilgili, özellikle 1970'lerden sonra birçok bilimsel araştırma ve yayın yapılmıştır. Su molekülleri ve amit grupları arasındaki hidrojen bağları sayesinde NIPAAm jel yapısı içindeki mikrojel parçacıkları oda sıcaklığında şişerler. Birbirine yakın kısımlar üzerindeki propil grupları arasında da su sevmeyen etkileşmeler mevcuttur. Saf su içinde 32-34⁰C gibi kritik bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında hidrojen bağları kopar ve böylece çekici su-sevmeyen etkileşmelerin baskınlık kazanmasıyla parçacıklar küçülmeye uğrarlar. Sıcaklık ve pH değişimine duyarlı yapısından dolayı son yıllarda ilaç salınım sistemleri gibi pek çok uygulama alanı bulan NIPAAm jeller, üzerinde en çok çalışılan, suda şişebilen mikrojel yapısına sahiptirler.

➤ **Amonyumpersülfat((NH₄)₂S₂O₈):**

$ \text{NH}_4^+ - \text{O} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{O} - \text{O} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{O} - \text{NH}_4^+ $	Merck 101201 MA=228.20 g/mol Serbest radikal jelleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır.
---	--

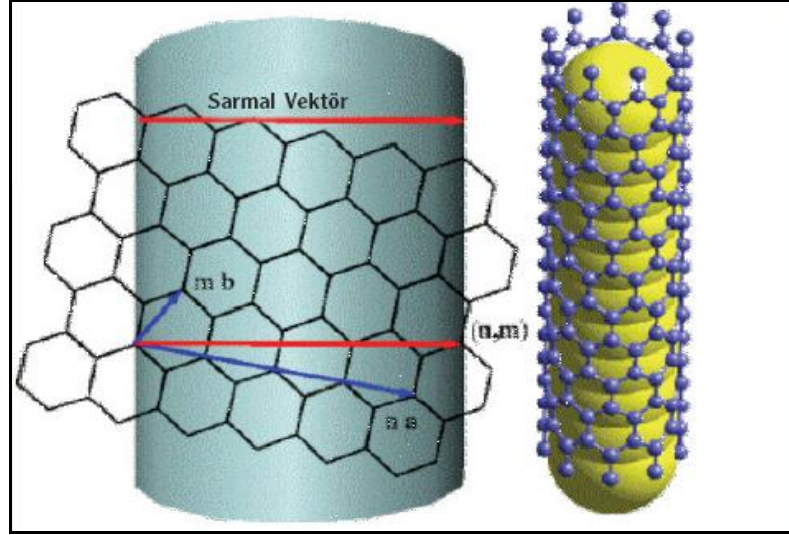
➤ **N,N,N',N'-tetrametiletilendiyamin(TEMED):**

	Merck UN 2372 MA=116.21 g/mol. Jelleşme esnasında katalizör görevi görmektedir. Reaksiyon hızlandırıcıdır.
---	--

➤ **Karbon nanotüpler**

Karbon nanotüp, grafitin bal peteğini andıran atom düzleminin bir silindir üzerine hiçbir kusur oluşturmada eksiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Temel olarak karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) olmak üzere, iki şekilde bulunmaktadır. SWNT, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmuş tek grafit tabakasının silindir şeklindeki durumudur. MWNT, çok sayıda SWNT' nin eş eksenli silindirler halinde aralarındaki boşluk yaklaşık olarak 0,34 nm olacak şekilde oluşturdukları bir grafit silindir yapısıdır. MWNT, çift duvarlı karbon nano tüplerin, iç içe geçmiş yoğun grafit silindirlerin, özel bir halidir. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi, karbon nanotüpler $\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b}$ çevresel vektörü ile tanımlanmaktadır. (n,m) tam sayıları, hekzagonal latisin $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ birim vektörleri boyunca basamak numaralarını tanımlanmaktadır ve elektronik özellikleri n ve m sayılarının değerine bağlı olarak değişmektedir. Çünkü (n,m) üç farklı durumda bulunmaktadır. $n=m$ ise "armchair", $n=0$ ve $m=0$ ise zigzag, diğer kombinasyonlar "chiral" olarak adlandırılmaktadır[139-140].

Bizim kullandığımız çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT), Cheap Tubes firmasından satın alınmıştır. Delta Nu şirketi tarafından Advantage 532 Raman Spektrometresi ile analiz edilmiştir. Uzunluğu 20- 30 nm arasında ve çapı 10- 30 nm arasında değişmektedir ve MWNT' nin saflığı ağırlıkça % 95' den fazladır.



Şekil 4.1 : Karbon nanotüpün atom yapısı. Grafitin bal peteği görünümündeki atom tabakası. Karbon atomları altıgenlerin köşelerinde yer alıyor. Karbon nanotüp, bu tabakanın bir silindir üzerine sürekli bir şekilde sarılmasıyla elde edilir. Sarmal vektör, (n,m) ikilisiyle tanımlanır. Vektörün uzunluğu, tüpün çevresi ve sarmal açısı hakkında bilgi verir[139].

4.2 Malzemelerin Hazırlanışı

4.2.1 PAAm – κ -karagenan(κ C) karışık jelinin hazırlanması

30 ml saf su içerisine 1.57 mg piranin konularak 10^{-4} M'lık piranin stoğu hazırlandı. Bu stoktan 5 ml kullanılarak, PAAm- κ C karışık jeli için, 0.71 gr PAAm, 0.01 gr BIS, 0.008 gr APS ve farklı (ağırlık/ hacim(w/v)) oranlarında (% 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 (w/v)) κ C kullanıldı. Her bir derişim için, TEMED katılmadan hemen önce on dakika süresince azot gazı geçirildi. Azot yardımıyla karışık jelin saflığı ve homojenliği sağlandı. Son olarak, 5 ml'lik PAAm - κ C karışık jelinin oluşması için 0.8 μ l TEMED katılarak jelleşme süreci başlatılmıştır.

4.2.2 PAAm – PNIPAAm karışık jelinin hazırlanması

35 ml saf su içine 1.83 mg piranin katılarak 10^{-4} M'lık piranin stoğu hazırlandı. Bu stoktan 5 ml alınarak, Çizelge 5.10' da yer alan 0- 2M arasında farklı mol derişimlerinde PAAm- PNIPAAm karışık kopolimer sistemi oluşturuldu. Her bir 5 ml çözelti içine 10 mg BIS, 8 mg APS ve 10 dk azot gazı geçirildikten sonra stoğa 0.8 μ l TEMED eklenerek jelleşme süreci başlatılmıştır.

4.2.3 PAAm – MWNT karışık jelinin hazırlanması

50 ml su içine $10^{-4}M$ ’lık piranin hazırlamak için 2.62 mg piranin konularak stok 1 hazırlandı. 200 ml su içine 10 mg çok duvarlı karbon nanotüp, MWNT ve 1 mg PVP (polivinilpirolidon) konularak stok 2 hazırlandı. Stok 1’den 5ml alınarak içine, stok 2’den % 0.1-15 (w/v) MWNT içerecek şekilde 10 adet farklı derişimlerinde çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere, sırasıyla, % 99.9- 85 (w/v) katı PAAm katıldı. Toplam derişim, 2M tutuldu. Her bir farklı PAAm- MWNT çözelti içerisine 10 mg BIS, 8 mg APS eklendi ve 10 dk azot gazı geçirildikten sonra ağ yapısının hızlı oluşumu için 0.8 µl TEMED eklendi.

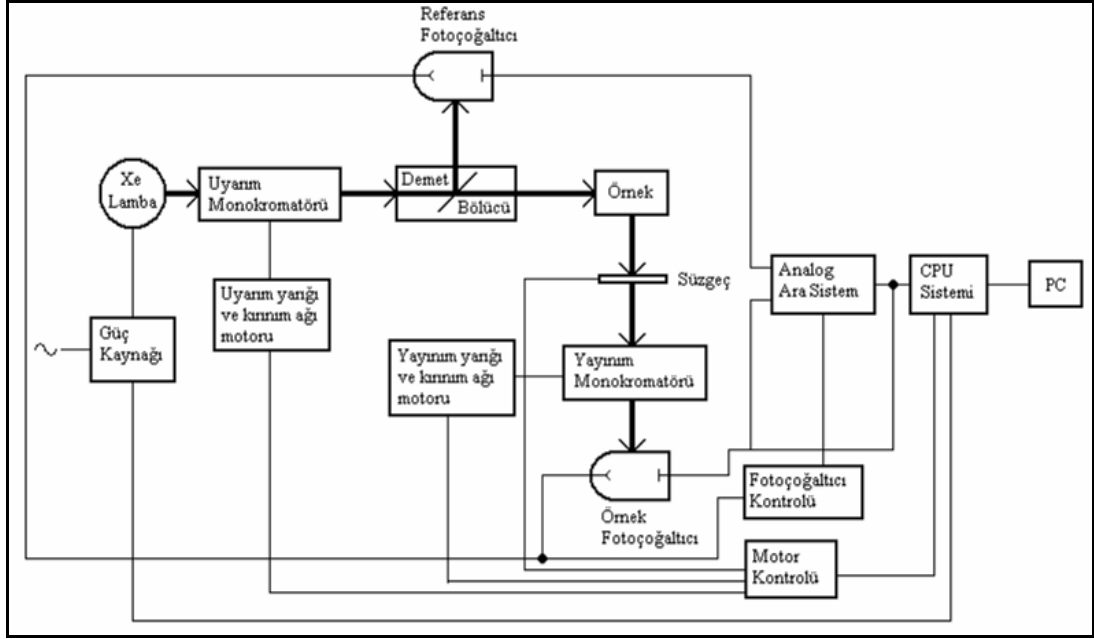
Çözeltiler, jelleşme ölçümü için silindirik cam tüpün içine dökülmüştür ve kalan çözeltiler daha sonra kullanılmak üzere şırıngaların içine dökülmüştür.

4.3 Kullanılan Teknikler

4.3.1 Kararlı durum floresans spektrometresi

Öncelikle kullanılan Floresans Spektrometre aletini anlayabilmek için parçalarını tanımak gerekir. Bazı parçalarının çalışma ilkeleri:

- Zenon (Xe) ark lambalar, 270-700 nm arasında, 450 nm civarındaki keskin çizgiler dışında görelî olarak daha sürekli ışık çıktısı sağlarlar. Zenon ark lambaları, elektronlarla iyonize olmuş Xe atomlarının birleşmesi sürecinin sonucu olarak ışık yayarlar. Bu iyonlar elektrik arkıyla birlikte hızla sürüklenen elektronların Xe atomlarıyla çarpışmaları sonucunda üretilir. Elektronların atomlardan tamamen ayrılması sürekli yayınının nedenidir. Uyarılmış durumdaki Xe atomları geniş yayının bantları halinde değil keskin çizgiler halinde ışımaya yaparlar. 450 nm civarındaki pikin nedeni budur. Yayının dalga boyu 280 nm den sonra keskin bir düşüş gösterir. Kuartztan yapılmış dış zarf 250 nm’ nin altındaki dalga boyunda ışığın dışarı çıkmasını engeller[188].



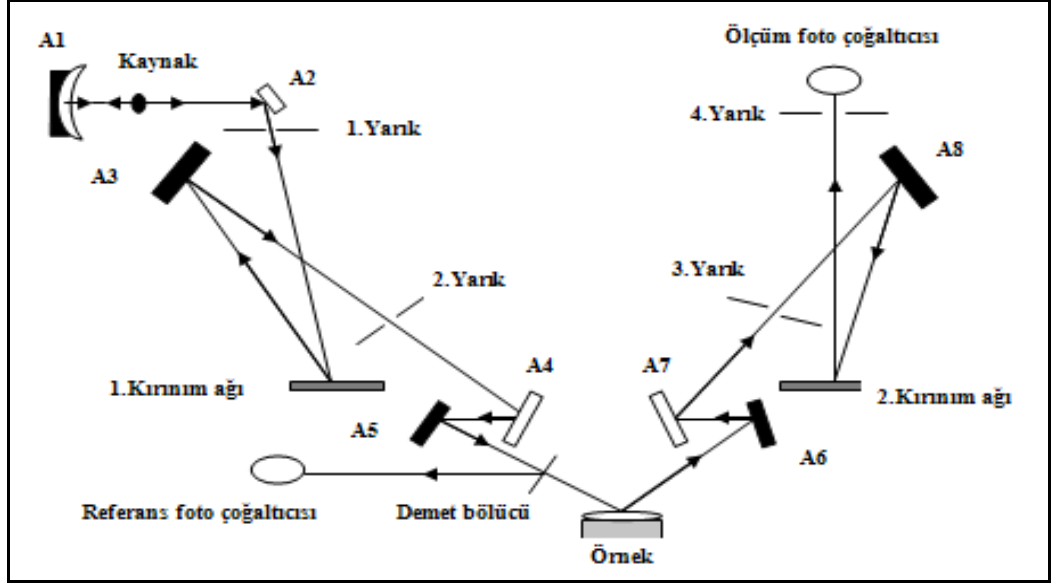
Şekil 4.2 : Perkin Elmer LS 50 spektrofotometresinin şematik gösterimi[190].

- Monokromatörler, prizmalardan değil genellikle kırınım ağlarından yapılmıştır. Bir monokromatörün başarı ölçütü dağıtma (dispersiyon) ve kaçak ışık seviyesiyle belirlenir. Bir florometre için monokromatör seçiminde düşük kaçak ışık seviyesine sahip monokromatörler seçilip kaçak ışığın yarattığı sorunlar önlenmeye çalışılır. Kaçak ışık, monokromatörden geçen, istenenden farklı değerlerdeki dalga boyuna sahip ışık için kullanılan genel bir tanımdır. Ayrıca monokromatörler verimliliği artırabilmek için düşük şiddetteki ışığı algılayabilecek yetenekte olmalıdır.
- Yarık aralıkları genellikle değiştirilebilir ve tipik bir monokromatör hem giriş hem de çıkış yarıklarına sahiptir. Bir monokromatörü geçen ışık şiddeti yaklaşık olarak yarık aralığının karesiyle orantılıdır. Geniş yarık aralıkları yüksek sinyal şiddetlerine ve dolayısıyla yüksek şiddet-gürültü oranlarına sebebiyet verir. Küçük yarık aralıkları düşük ışık şiddeti yanı sıra yüksek çözünürlük sağlar.
- Düzlemsel kırınım ağları genellikle mekanik olarak üretilir ve bazı yarıklarda kusurlara sahip olabilirler. İç bükey kırınım ağları genellikle holografik yöntemle ve ışık direnci (photoresist) yöntemiyle üretilir ve kusurlar oluşabilir. Kırınım ağlarındaki kusurlar kaçak ışık miktarının artmasının temel nedenidir. Bu nedenle holografik kırınım ağları floresans

spektroskopisi için daha çok tercih edilirler. Ama daha geniş ölçekli ölçümlerde düzlemsel kırınım ağıları da kullanılabilir. Kırınım ağı kullanan monokromatörlerin bir önemli özelliği de ışık geçirme verimlerinin dalga boyuna bağımlılığıdır. Genellikle uyarım monokromatörü mor ötesi bölgede yayınım monokromatörü de görünür bölgede verimli çalışan kırınım ağıları seçilerek bu sorun kısmen halledilebilir. Ayrıca kırınım ağı kullanılan monokromatörlerin ışığın kutupluğuna bağlı olarak verimliliği değişmektedir. Bu nedenle gözlenen floresans şiddetleri yayınının kutupluluğuna bağımlı olabilir. Örneğin yayınım spektrumunu kaydederken sahip olunan kutupluluk durumuna bağlı olarak, yayınım spektrumu farklı dalga boylarına kayıp, şekil değiştirebilir.

- Foto çoğaltıcı tüpler (FÇT) , ışık şiddetine bağlı olarak elektrik akımı üreten bir aygıttır. Bir foto çoğaltıcı tüp bir foto katottan ve büyütme işlemini gerçekleştiren bir dizi dinottan ibarettir. Foto katot bir pencerenin içinde yer alan, ince film halinde bir metaldir. Gelen fotonlar bu yüzeyden elektronların kopmasına neden olurlar. Foto elektronların üretim verimi gelen ışık şiddetine bağlıdır. Foto katot genellikle 1000-2000 V civarında bir değerde negatif potansiyelde tutulur. Dinotlar da eksi potansiyelde tutulmaktadır fakat dizi boyunca bu potansiyel gittikçe azalır. Birinci dinotla foto katot arasındaki potansiyel genellikle 50-200 V arasında bir değerde sabit tutulur. Bu potansiyel farkı elektronun koptuktan sonra birinci dinoda doğru ivmelenmesine neden olur.

Deneylerimizde kullandığımız Perkin Elmer LS 50 aleti optik düzeneği Şekil 4.3' de gösterilmektedir. Kaynak olarak kullanılan Zenon (Xe) lambasından çıkan ışık elipsoit A1 aynası tarafından A2 aynası üzerine odaklanır. A2 aynasından yansıtılan ışık, uyarma giriş aralığından (1.yarık) geçerek ince bir demet haline getirilir. Daha sonra bir kırınım ağı üzerine düşürülen ışık burada örneği uyarmak gerekli dalga boyunu seçtikten sonra A3 aynasına



Şekil 4.3 : Perkin-Elmer LS- 50 spektroskopisinin optik düzeneği[191].

yansır. A3 aynasına yansıyan ışık başka bir uyarma giriş aralığından (2.yarık) geçerek ince bir demet haline sokulur. A4 aynasından yansıyarak A5 aynasına gelen ışık, A5’ ten yansıdıktan sonra bir demet bölücü tarafından ikiye bölünür. Işığın bir kısmı foto tüpe gönderilirken diğer kısmı da örneğimiz üzerine düşer. Örnekten çıkan ışık, A6 aynasından A7’ ye oradan da emisyon giriş aralığından (3.yarık) geçerek A8’ e yansır. A8’ den başka 2. kırınım ağı üzerine düşen ışık, uygun dalga boyunu seçerek diğer emisyon giriş aralığından (4.yarık) geçerek foto çoğaltıcı üzerine düşer ve istenilen floresans şiddet ölçümleri alınarak bilgisayara kaydedilir.

4.3.1.1 Jelleşme ölçümleri

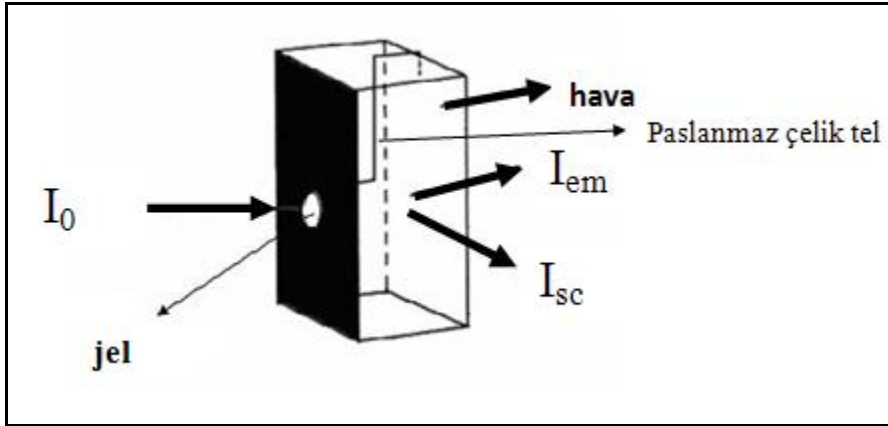
PAAm-κC karışık jeli, jelleşme ölçümü için silindirik cam tüpün içine; şişme ve kuruma ölçümlerinde kullanmak için şırıngaların içine dökülmüştür. Cam tüpün içinde hazır bulunan PAAm- κC karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşumu, 80⁰C’ de gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, PAAm- PNIPA ve PAAm- MWNT malzemeleri hazırlanır hazırlanmaz silindirik cam tüpün içine ve şişme- kuruma ve esneklik ölçümlerinde kullanılmak üzere şırıngaların içine dökülmüştür. PAAm- PNIPA ve PAAm- MWNT karışık jel sistemlerinin ağ yapı oluşumu, 21⁰C’ de kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak gözlemlenmiştir.

Floresans molekülü olarak kullanılan piraninin, “sol” ve jel durumunda iki belirgin pike sahiptir. Saf suda çözünen piraninin “sol” durumunda emisyon dalga boyu 508-515 nm arasında görülmektedir. Polimerleşme sürecinde emisyon dalga boyu 508-

515 nm' den 427 nm' ye kaymaktadır. Bu durum piranin moleküllerinin, monomerlere bağlandığını göstermektedir[26].

4.3.1.2 Kuruma ölçümleri

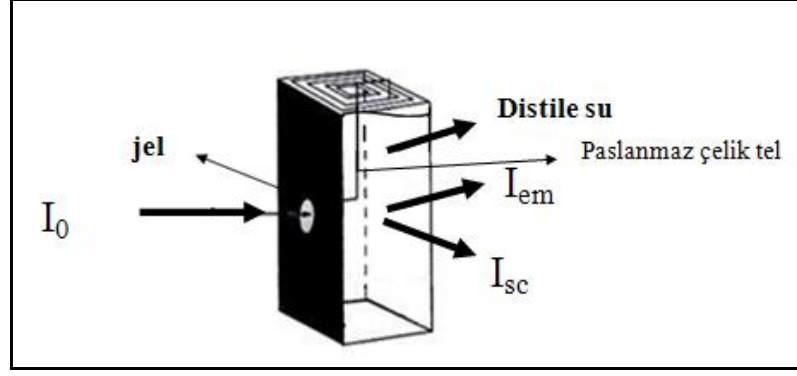
Şırınga içerisine hazırlanmış olan karışık jellerden 0.2 cm kalınlığında ve 0.8 cm çapında kesilerek Şekil 4.4' deki gibi jel 1x1x4.5 cm² kuvartz tüp içerisine paslanmaz çelik tel ile tutturulmuştur. Kuvartz tüpün bir yüzeyi, siyah karton ile kaplanmıştır. Çünkü ışık şiddetini etkileyebilecek hacim değişimlerinden kaynaklanan etkilerin azaltılması düşünülmektedir. Kuruma ölçümleri Perkin Elmer LS 50 kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak ile hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümlerde kuvars tüp, 90° lik pozisyonda ve yarıık aralığı 5 nm' de tutulmuştur. Floresans molekül olarak kullanılan piraninin saçılma şiddeti, I_{sc} 340 nm' de; piraninin emisyon şiddeti, I_{em} 427 nm' de zamana bağlı olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4 : Kuruma deneyi süresince jelin spektroskopi aletinde bulunduğu pozisyon, I_o gelen ışık şiddetini, I_{em} 427 nm' deki emisyon ışık şiddetini, I_{sc} 340 nm' deki saçılan ışık şiddetini göstermektedir.

4.3.1.3 Şişme ölçümleri

Kuruma deneyi tamamlandıktan sonra, Şekil 4.4' te bulunan kuvartz tüp içerisine 2 ml distile edilmiş su konulmuştur. Jelin, Şekil 4.5' teki konumunda şişme deneyine başlandı. Floresans molekül olarak kullanılan piraninin saçılma şiddeti, I_{sc} 340 nm' de; piraninin emisyon şiddeti, I_{em} 427 nm' de zamana bağlı olarak gözlemlenmiştir. Kuruma ve şişme süresince jel konumunu korumuştur.



Şekil 4.5 : Şişme deneyi süresince jelin spektroskopi aletinde bulunduğu pozisyon, I_0 gelen ışık şiddetini, I_{em} 427 nm’deki emisyon ışık şiddetini, I_{sc} 340 nm’deki saçılan ışık şiddetini göstermektedir.

4.3.2 Ağırlık ve hacim ölçümleri

Ağırlık ve hacim ölçümleri, floresans ölçümleri ile eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Ağırlık ölçümleri 0.0001g hassasiyetli dijital terazi ile alınmıştır. Hacim hesaplamaları için jelin kuruma ve şişme sürecinde kalınlık ve çap ölçümleri 0.01 mm hassasiyetli kumpas ile alınmıştır.

4.3.3 Esneklik ölçümleri

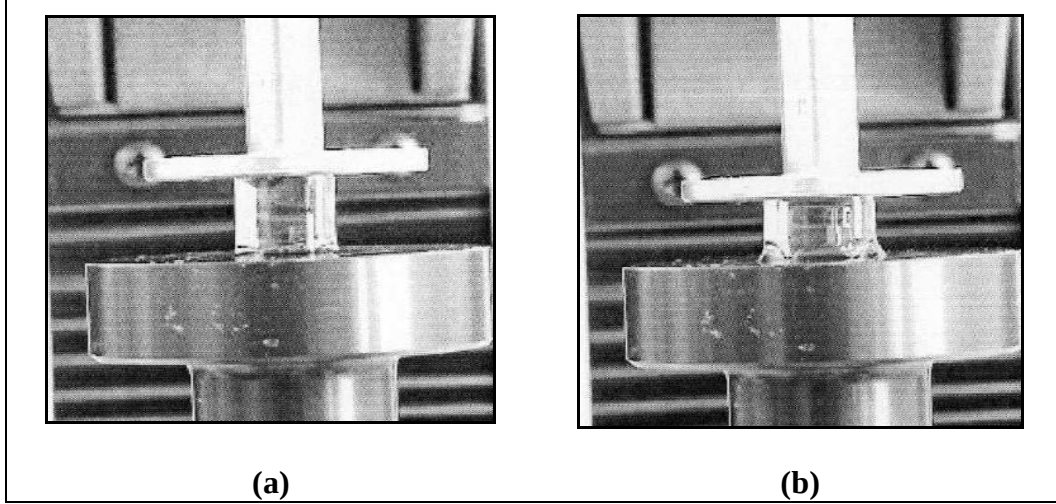
Esneklik ölçümleri için karışık jel örnekleri çapı 0.8 cm olan şırınga içinde sentezlenmiştir.



Şekil 4.6 : Sıkıştırma deneyleri için kullanılan Hounsfield H5K-S modelinin genel görünümü.

Şırıngadan çıkarılan jel örneklerinden 0.8-1 cm uzunluğunda üçer örnek maket bıçağı yardımıyla kesilmiştir. Jellerin şişme dengesine ulaşabilmesi için $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ’de su içinde bekletilmiştir. Bu süre içinde reaksiyona girmeyen monomerleri ve safsızlıkları uzaklaştırmak için sular iki günde bir tazelenmiştir. Şişme dengesine gelen jellerin çapları 10^{-2} mm hassasiyetli kumpas yardımıyla ölçülmüştür. Aynı jellerin mekanik ölçümleri 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarında yapılmıştır. Bu

çalışmada belirtilen her şişme değeri en az 3 ölçümün ortalamasıdır. Jelin kalınlığı ve çap değerleri, deney başlamadan önce bilgisayara girilmektedir. Deney sonunda bilgisayardaki program, kuvvet- sıkıştırma grafiğini gerilim- gerinim grafiğine dönüştürmektedir. Bu grafikte, uygun seçilen bölgenin eğiminden, malzemeye ait enerji, esneklik modülü ve sertlik bilgilerine ulaşılabilmektedir.

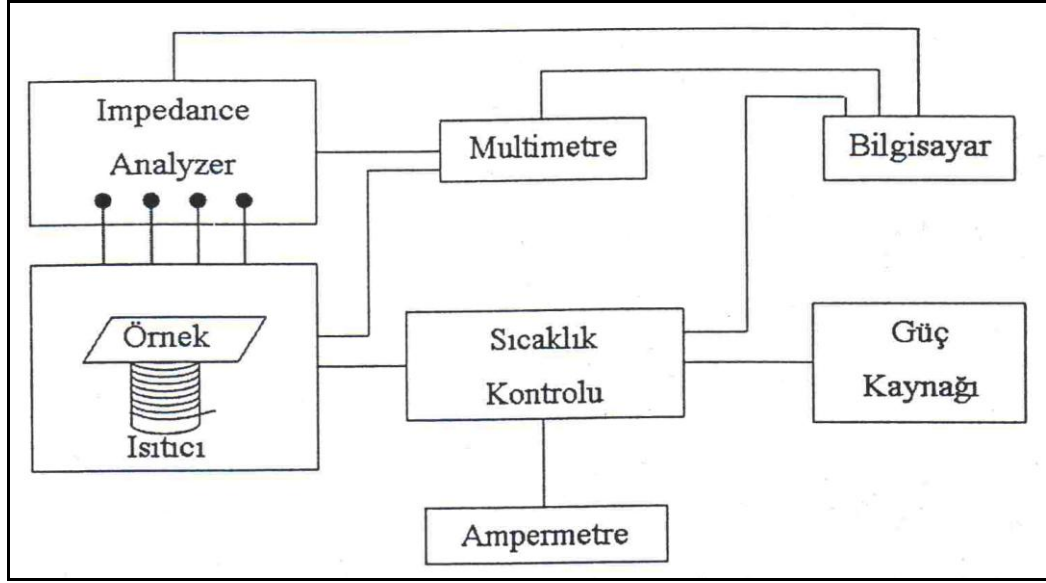


Şekil 4.7 : (a) Deneye başlamadan hemen önce ve (b) Deneyin sonunda karışık jelin durumu.

Alet, malzemeye 5 N' luk kuvveti, 1cm/dak hızda, y doğrultusunda uyguladı. Jelin deney başlamadan hemen önce ve sonraki durumu Şekil 4.7(a) ve (b)' de yer almaktadır.

4.3.4 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümü için, 1- 2 mm kalınlığında 14 mm çapında iki alüminyum disk arasında jel oluşturulmuştur. Kullandığımız dielektrik spektroskopi düzeneği; Empedans Analiz HP- 4291 multimetre “ Keithley 2000”, güç kaynağı, ampermetre, sıcaklık kontrol sistemi ve dielektrik sabitleri ölçüm ünitesinden oluşmaktadır ve Şekil 4.8' de yer almaktadır. Bu sistemde gerçel dielektrik sabiti ϵ' , dielektrik kayıp ϵ'' ve iletkenlik σ zamanın ve frekansın fonksiyonu olarak değerlendirilebilmektedir. Sabit sıcaklık, sıcaklık kontrolü aracılığı ile devreden geçen akım şiddetinin sıcaklığın aynı kalmasını sağlayacak şekilde değişmesiyle sağlanır.



Şekil 4.8 : İletkenlik ölçümünde kullanılan düzenek[192].

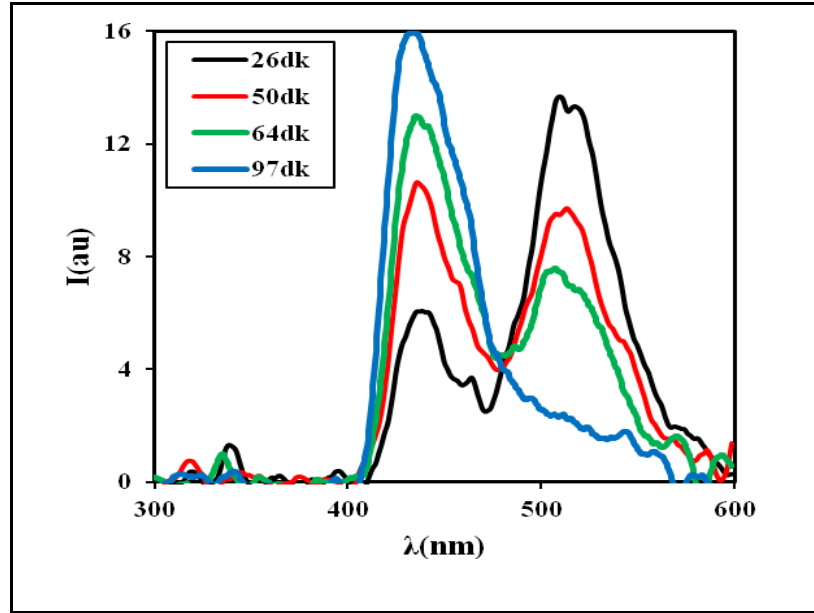
Empedans analiz aleti yaklaşık bir dakika içinde 30 Hz- 13 MHz aralığında 48 frekans tarayarak bu frekanslardaki kapasitans ve iletkenlik değerlerini okuyup, bilgisayara aktarır. Ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan kompleks dielektrik sabiti ϵ^* ' ın gerçel ve sanal kısımları ϵ' ve ϵ'' ile AC iletkenliği zamanın fonksiyonu olarak incelenebilir.

5. VERİLER VE TARTIŞMA

5.1 PAAm-Kappa karagenan(κ C) Jelleri

5.1.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler

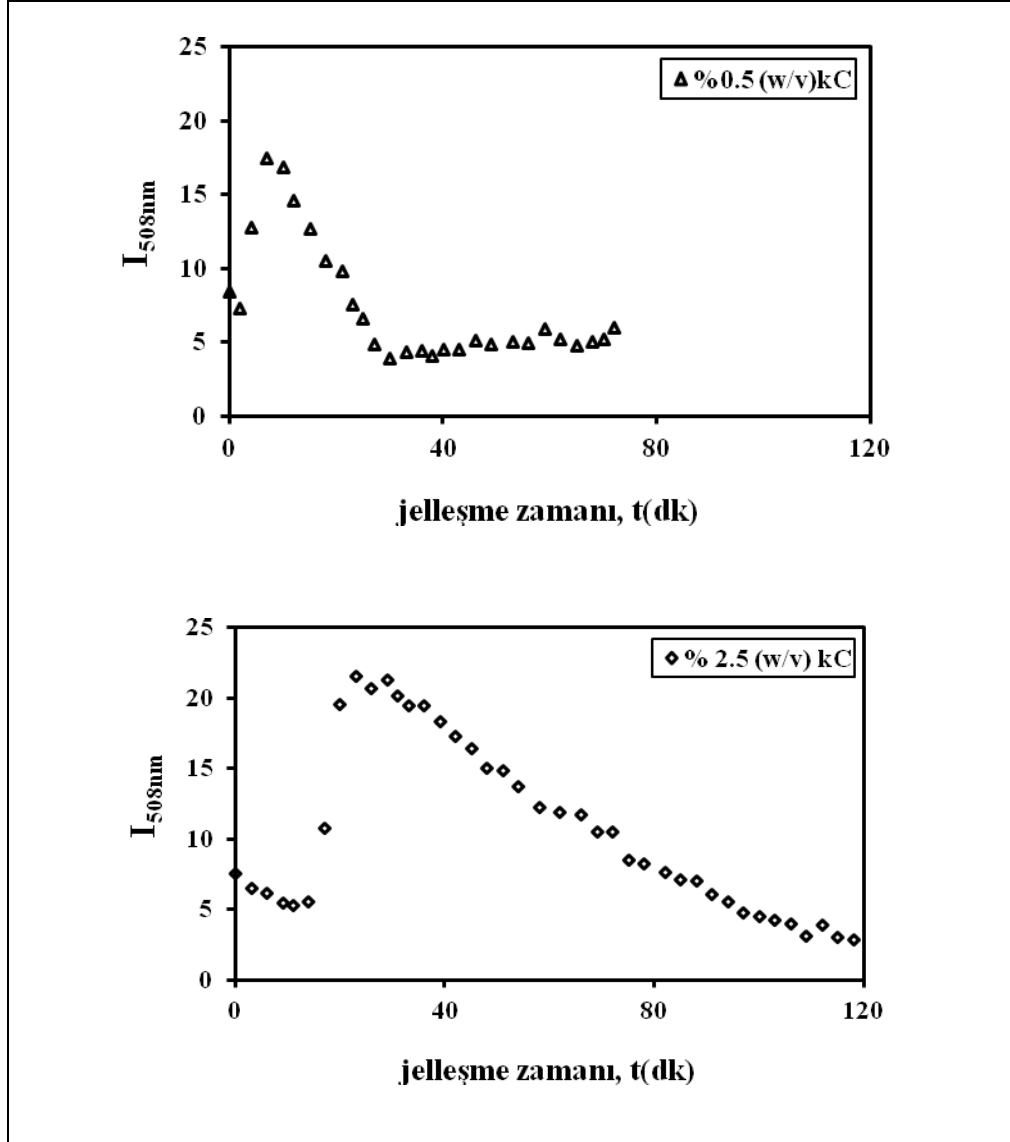
PAAm- κ C jelleşmesi boyunca kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak 340nm’ de uyarılan floresans molekül piraninin emisyon spektrumundaki değişim Şekil 5.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : Farklı reaksiyon zamanlarında floresans molekül, piranine ait spektrum.

Reaksiyonun başlarında floresans moleküle ait emisyon spektrumu 508 nm’ de görülmektedir. Reaksiyon zamanının ilerlemesi ile 427 nm civarında yeni bir pik oluşur. Belli bir zaman içinde 508 nm’ deki pik azalırken 427 nm’ deki pik artış gösterir. İlk olarak polimerizasyonun başlangıcında tüm piranin molekülleri serbesttir ve sadece 508 nm’ deki serbest piraninleri temsil eden pik gözlenir. Zamanın ilerlemesi ile bazı piranin molekülleri monomerlere bağlanır ve spektrumda hem serbest piraninlerden gelen 508 nm’ deki pik hem de bağlı piraninleri temsil eden 427 nm’ deki pik gözlemlenmeye başlar. Kritik noktada sistemin bir ucundan diğer

ucuna uzanan bir ağ yapı oluşmasına rağmen sistemde hala bazı serbest piranin molekülleri kalır.



Şekil 5.2 : PAAm- κC polimerizasyonu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin % 0.5 ve 2.5 (w/v) κC değerleri için değişimi.

Bu yüzden ancak reaksiyonun sonunda tüm piranin molekülleri polimere bağlanır ve emisyon spektrumunda sadece 427 nm’ de bağlı piraninleri temsil eden pik gözlenir. Şekil 5.2’ de farklı κC derişimleri için serbest piraninin zamana bağlı grafikleri görülmektedir. Şekil 5.2’ de görüldüğü gibi başlangıçta serbest piraninlerin floresans şiddeti azalır ve sonra jelleşme sırasında artar ve reaksiyonun sonunda en az değerine düşer. Floresans ölçümleriyle eş zamanlı olarak dilatometrik teknik kullanılarak jel noktasına karar verilmiştir. Bunun için, PAAm - κC sisteminde jel noktası deney tüpüne önceden konan bir bilye ile takip edilir. Reaksiyon başlarında bilye

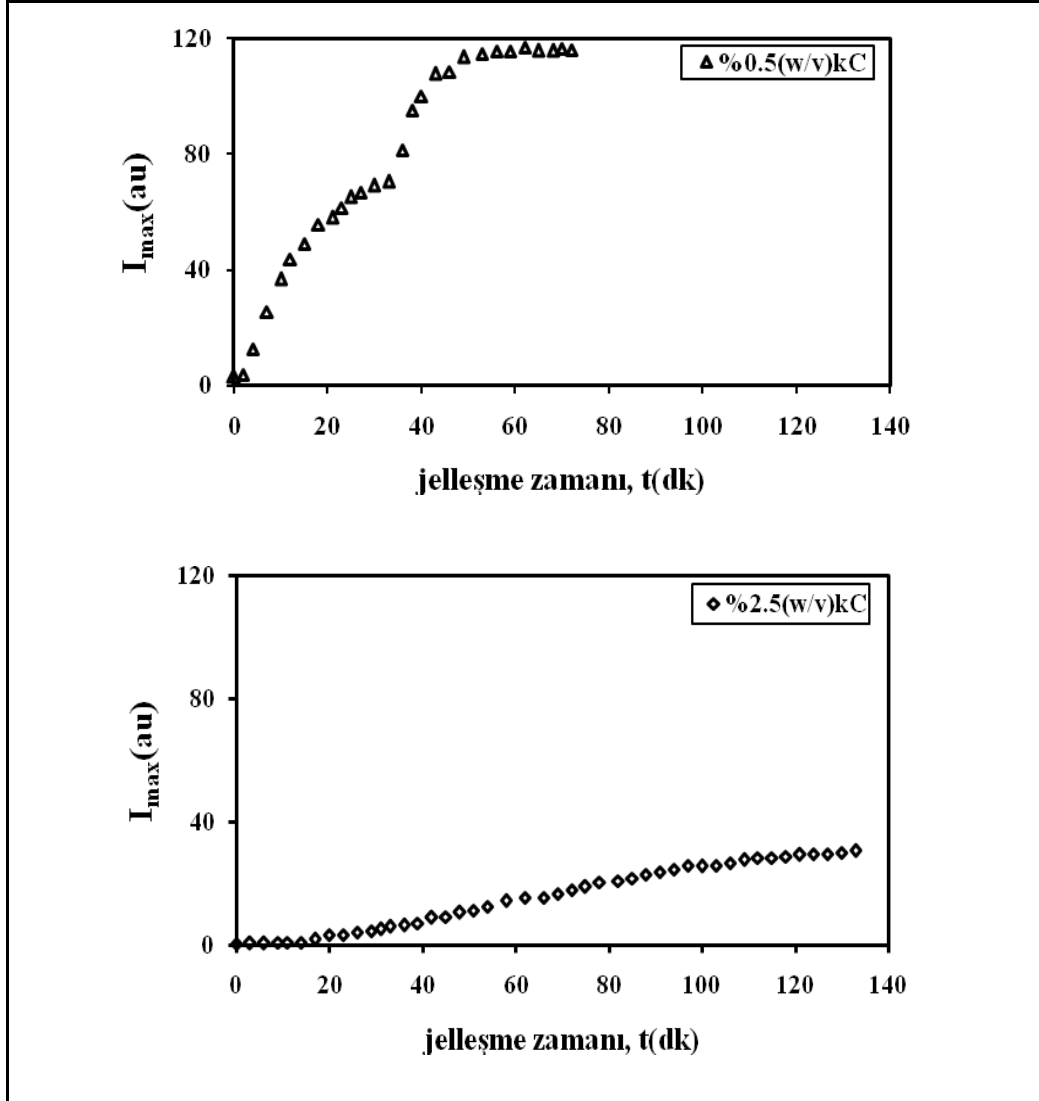
hareketlidir ancak uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile ortam viskozitesi artarak belli bir noktada bilyenin hareketi durur. Bilyenin hareketsiz kaldığı bu nokta jel noktası, *kritik jel zamanı*, t_c olarak tayin edilmiştir.

Çizelge 5.1 : Farklı κC derişimleri için deneysel olarak hesaplanan t_c ve β kritik üstelleri.

PAAm [M]	BIS [M]	(%) (w/v) κC	t_c (s)	C^+/C^-	β
2	0.013	0.5	360±5	2.7	0.66±0.02
				3.5	0.50±0.02
				4.3	0.50±0.02
				10.0	0.50±0.02
				1.0	0.75±0.02
2	0.013	1.0	480±5	2.7	0.40±0.02
				3.5	0.42±0.02
				4.3	0.42±0.02
				10.0	0.40±0.02
				1.0	1.00±0.02
2	0.013	1.5	720±5	2.7	0.75±0.02
				3.5	0.47±0.02
				4.3	0.40±0.02
				10.0	0.64±0.02
				1.0	0.70±0.02
2	0.013	2.0	960±5	2.7	0.57±0.02
				3.5	0.56±0.02
				4.3	0.56±0.02
				10.0	0.53±0.02
				1.0	1.30±0.02
2	0.013	2.5	1320±5	2.7	0.80±0.02
				3.5	0.80±0.02
				4.3	0.80±0.02
				10.0	0.90±0.02
				1.0	1.00±0.02
2	0.013	3.0	1140±5	2.7	0.80±0.02
				3.5	0.80±0.02
				4.3	0.80±0.02
				10.0	0.80±0.02
				1.0	0.72±0.02

Farklı PAAm- κC derişimleri için elde edilen jel noktaları ve C^+/C^- değerleri Çizelge 5.1’ de yer almaktadır. Piranin molekülü üç “bacağında” so_3^- grubu içerir. Dolayısıyla piranin molekülü PAAm için üç tane bağlanma ucu içerir ya da başka bir deyişle bu floresans moleküle “üç bacaklı florofor” da diyebiliriz. Sonuç olarak, düşük monomer derişimlerinde piranin sisteme ilk olarak bir veya iki bacağından bağlanır ancak ilerleyen reaksiyon zamanlarında ortam yoğunlaşır ve üç bacağından

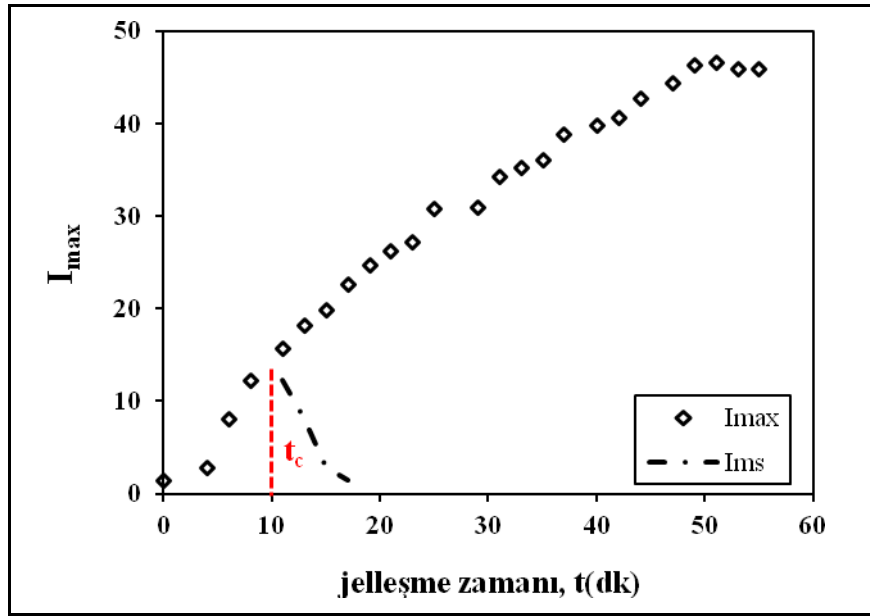
bağlanmaya başlar. Yüksek monomer derişimlerinde ise reaksiyon ortamında bulunan piranin sisteme doğrudan üç bacağından birden bağlanır[193]. Bu durum Şekil 5.3’ teki düşük monomer derişimleri için 427 nm dalga boyuna ulaşması zaman alırken, yüksek monomer derişimleri için 427 nm dalga boyuna çok çabuk ulaşması ile de açıklanabilir. Şekil 5.3’ te farklı monomer derişimleri için reaksiyon boyunca piranin maksimum dalga boyundaki şiddet, I_{max} değerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.3 : % 0.5 ve 2.5 (w/v) κ C derişimlerinin jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değişimi.

Jel noktasından önce reaksiyon ortamında sadece Şekil 2.5 (a)’da tasvir edilen farklı boyutlardaki küçük polimer kümeleri mevcuttur ve bağlanmalar sonucu bu küçük kümelerin oluşumu jel noktasına kadar artış gösterir. Ancak jel noktasından sonra

artık bu kümeler reaksiyonun başında oluşan küçük kümelerle aynı hızla ancak zıt yönde bir azalma gösterir. Şekil 5.4’ te jel noktasından sonra bir simetri eksenini oluşturularak bu azalma tasvir edilmiştir. Jel noktasının altında, $t < t_c$ floresans şiddet bu kümelerin ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılıdır. Jel noktasının üzerinde, $t \geq t_c$ ortamda sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan büyük bir ağ yapısı oluşmasına rağmen ayrıca bu kümeye dahil olmayan küçük kümeler mevcuttur. Jel noktasının üzerinde toplam sistemden gelen şiddetten bu küçük kümelerden gelen katkı çıkartılarak jel kesri, G ile orantılıdır.



Şekil 5.4 : PAAm- % 2.5 (w/v) κC karışık jel sisteminin ağ yapısı oluşumunda bağlı piranin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.

Jelleşme öncesi floresans şiddet herhangi bir düzeltme gerekmeden ortalama küme büyüklüğünü ölçerken, jelleşme sonrası oluşan ağ yapısı içerisinde jele katılmayan küçük kümeleri çıkartmak için bir düzeltme yapmak gerekir. Jelleşme sonrası oluşan küçük kümelerden gelen katkı I_{ct} ’ yi belirleyebilmek için Şekil 5.4’ teki simetri eksenine göre jel noktasından sonra ortalama küme büyüklüğündeki değişim olan I_{ms}

eğrisi kritik genlik oranları ile çarpılarak $I_{ct} = \frac{C^-}{C^+} I_{ms}$ elde edilmiştir. $I = I_{max} - I_{ct}$ kritik noktadan sonra sonsuz sistemdeki bağlı piraninlerden gelen floresans şiddetini tanımlar ki bu floresans şiddet jel kesri ile orantılıdır.

Polimerizasyon sisteminde jelleşme öncesi ve jelleşme sonrası ölçeklenen fiziksel büyüklükler aşağıda tanımlanmıştır.

$$I_{\max} \propto DP_w = C^+ (t_c - t)^{-\gamma} \quad t \rightarrow t_c^- \quad (5.1)$$

$$I_{ct} \propto DP_w = C^- (t_c - t)^{-\gamma'} \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.2)$$

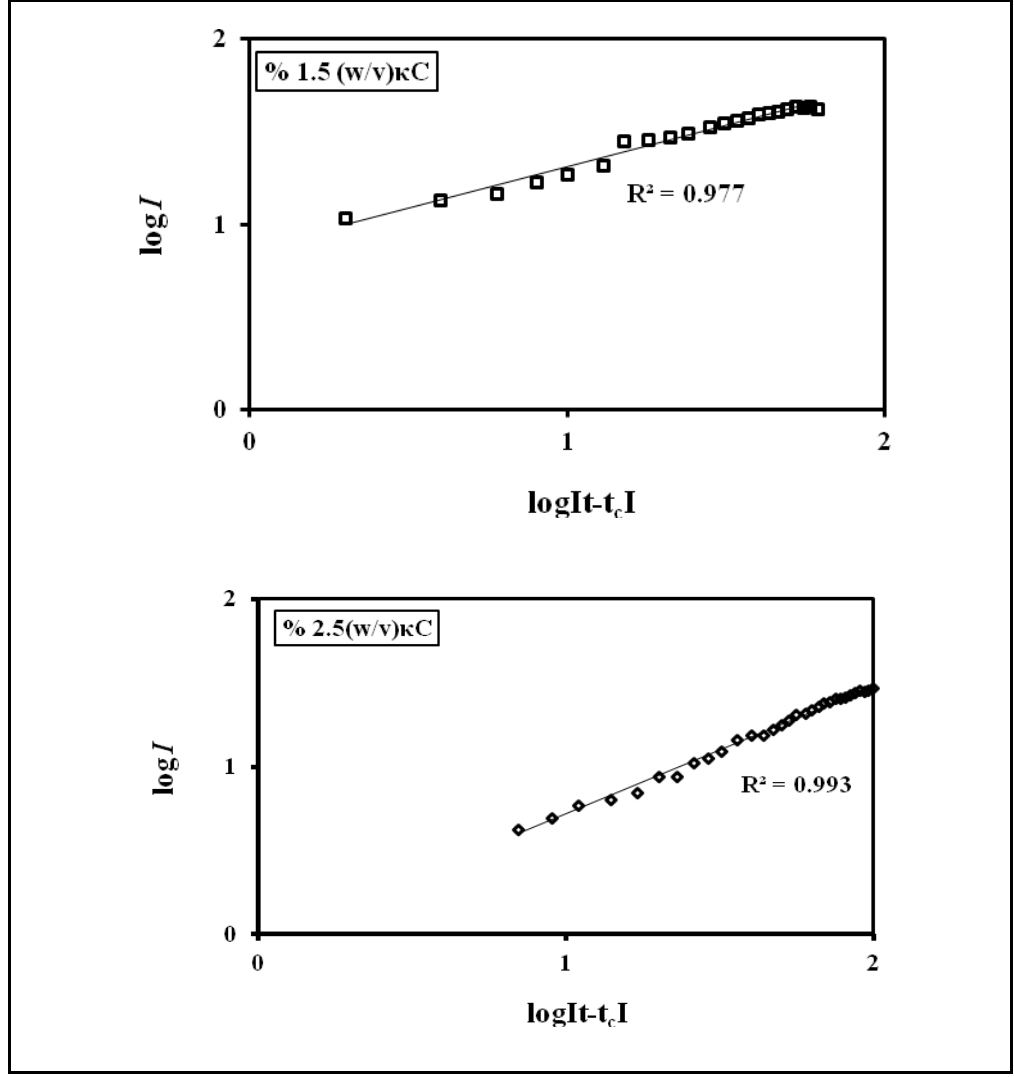
$$I_{\max} - I_{ct} \propto G = B(t - t_c)^\beta \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.3)$$

(5.1), (5.2) ve (5.3) eşitlikleri kullanılarak farklı κC derişimlerinin fonksiyonu olarak β üstelleri hesaplandı ve t_c değerleri Çizelge 5.1' de özetlenmiştir. Şekil 5.5' te jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri % 1.5 ve 2.5 (w/v) κC derişimleri ($C^-/C^+=0.23$) için yer almaktadır. Jel kesrine ait bu eğrilerin eğimleri β üstellerini vermektedir.

Çizelge 5.2 : Farklı teorik yöntemlerle hesaplanan kritik genlik oranları[18].

Sızma					
	Klasik	Direk yaklaşım	$\gamma_{deneysel}=1.840$ $\beta_{deneysel}=0.52$	$\gamma=1.70$ $\beta=0.4$	Monte Carlo
C^-/C^+	1	1/2.7	1/3.5	1/4.3	0.10

Jelleşme öncesi ortalama küme büyüklüğü jel noktası, t_c ' ye kadar artış gösterirken jel noktasından sonra oluşan kümelerin ortalama büyüklüğü aynı hızla ancak ters yönde bir azalma gösterir yani jelleşme öncesi ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik üs, γ ile jelleşme sonrası ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik üs, γ' birbirine eşittir. Bununla birlikte jelleşme öncesi ve sonrası kritik genlikler kritik üsler gibi birbirinin aynı değil sadece oranları arasında bir evrensellik söz konusudur[19-20, 187]. Bu kritik genliklerin oranları C^-/C^+ , Çizelge 5.2' de daha önce literatürde tanımlandığı gibi seçilebilir [18]. PAAm- κC karışık polimer ağ yapısı oluşum deney sonuçlarına göre % 2 (w/v) κC ' den küçük derişimlerde β kritik üstelleri sızma teorisine, % 2 (w/v) κC ' den büyük derişimlerde β kritik üstelleri klasik teoriye uymaktadır. Ayrıca, PAAm- κC karışık jeli içerisinde κC oranı arttıkça jelleşme zamanı ötelenmektedir farklı bir deyişle PAAm- κC ' nin jelleşme zamanı, PAAm' nin jelleşme zamanı ile karşılaştırıldığında artmaktadır[26, 194].

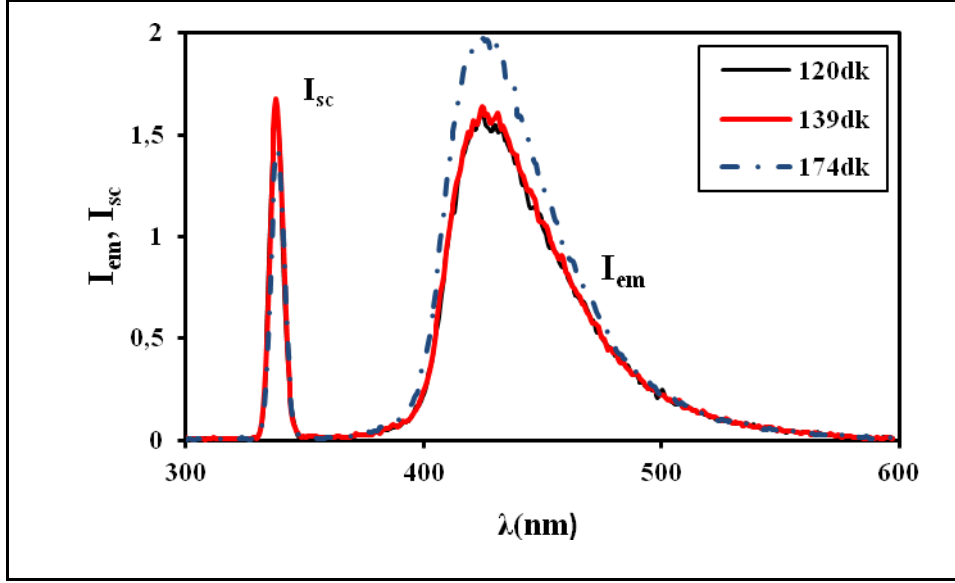


Şekil 5.5 : $C/C^+=0.23$ jel kesrine ait eğrilerinin % 1.5 ve 2.5 (w/v) κC derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik üs, β hesaplanmıştır.

5.1.2 Kuruma davranışları

5.1.2.1 Sıcaklık etkisi

% 0.5, % 1, % 1.5, % 2, % 2.5 ve % 3 (w/v) oranlarında şırınga içerisine hazırlanan PAAm- κC jellerinden 0.2 cm kalınlığında ve 0.8 cm çapında kesilerek Şekil 4.4' teki gibi jel $1 \times 1 \times 4.5 \text{ cm}^2$ kuvarz tüp içerisine paslanmaz çelik tel ile tutturulmuş ve ışık doğrultusunda yerleştirilmiştir. Kuruma işlemleri farklı sıcaklıklarda 30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ ' lerde gerçekleştirilmiştir. Tüm sıcaklıklarda floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın ve dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak takip edildi. Şekil 5.6 saf su içinde PAAm- % 3 (w/v) κC jelinin 50 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarındaki kuruma deneyinin farklı zamanlarındaki saçılma ve emisyon piklerini göstermektedir.

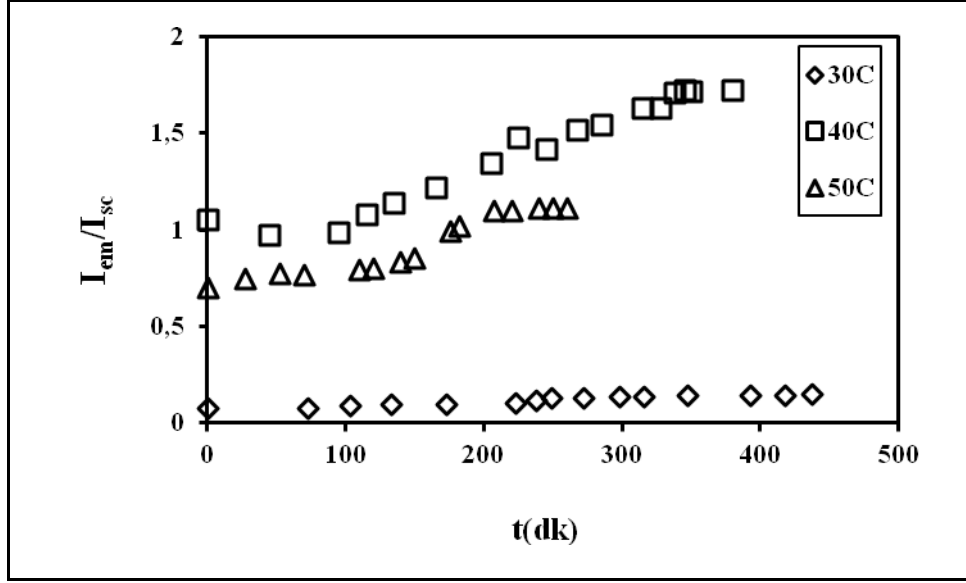


Şekil 5.6 : 50 °C’ de % 3 (w/v) κC katkılı örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum.

Hava ortamında jel kururken floresans emisyon şiddeti, I_{em} artar, saçılan ışık şiddeti, I_{sc} azalmaktadır. Diğer taraftan sıcaklık artıkça saçılan ışık şiddeti I_{sc} azalmaktadır. Çünkü kuruyan jelin bulanıklığı (türbidite) azalmaktadır. Bu nedenle, Şekil 5.7’ de düzeltilmiş floresans ışık şiddeti olarak tanımlanan $I = I_{em}/I_{sc}$ ’ nın zaman içindeki değişimi % 0.5 (w/v) κC derişimi için bulunmaktadır. Şekil 5.7’ den de görüldüğü gibi jel kurudukça artan zaman ile uyarılan piraninler sönüme uğrar. Bu nedenle artan κC miktarı nedeniyle sönüm azalmaktadır. Kurumada zaman artarken, uyarılan piraninlerin sönümü azalırken, kuruyan jelden ayrılan su miktarı artmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda sönüm az etkili olmaktadır. Jel içerisindeki piraninin ışık şiddetindeki bu davranış Stern- Volmer floresans sönüm mekanizması kullanılarak yorumlanabilir.

Stern- Volmer yasasına göre jel içerisindeki piraninin ışık şiddeti, I eşitlik (5.4) ile tekrar ifade edilebilir[188-189].

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (5.4)$$



Şekil 5.7 : % 0.5 (w/v) KCl derişimi için kuruma boyunca piraninin molekülünün düzeltilmiş floresans ışıık şiddetinin zamanla değişimi.

Burada I_0 , çözücü(su) molekülleri jel içerisine difüz ettiği denge durumunda jel içerisinde tuzaklanmış piranin moleküllerinin floresans ışıık şiddeti; k_q , sönüm hız sabitini; τ_0 , floresans ajanın yaşam zamanı; Q , floresans molekülünü ve $[Q]$, söndürücü molekülün derişimini göstermektedir. Söndürücü molekülleri, deney sırasında çözücü madde olarak kullanılan su' dur. Bu nedenle $[Q] \rightarrow W$ alınıp eşitlik (5.4) ile verilen Stern-Volmer yasası düşük sönüm, $\tau_0 k_q [W] \ll 1$ yaklaşımı kullanılarak seriye açıldığında elde edilen ifade

$$\frac{I}{I_0} = (1 + k_q \tau_0 [W])^{-1} = 1 - k_q \tau_0 [W] + \frac{1}{2} [k_q \tau_0 [W]]^2 - \dots \quad (5.5)$$

eşitlik (5.5) ile verilen serinin sadece ilk terimi tutulup diğer terimler çok küçük olduğundan ihmal edilirse elde edilen ifade

$$I \approx I_0 (1 - k_q \tau_0 [W]) \quad (5.6)$$

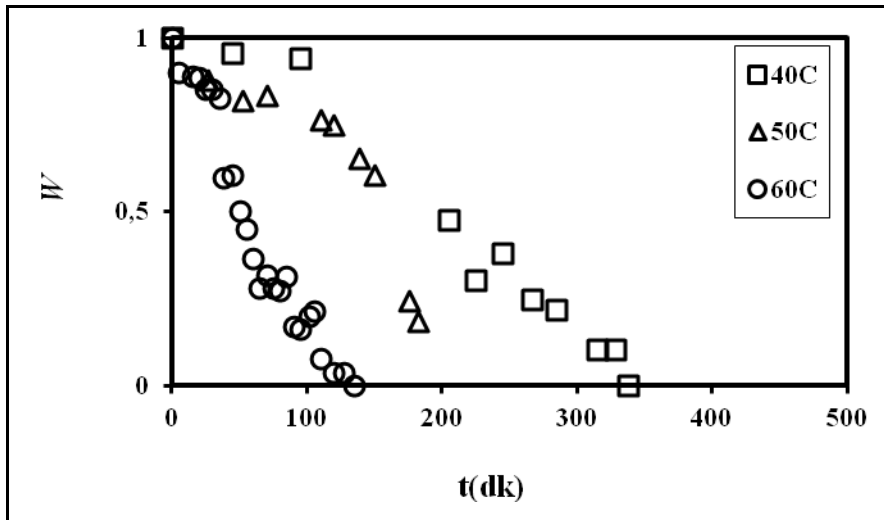
ile verilmektedir. Burada söndürücü moleküllerinin derişimi, $[W]$ jelin ilk kalınlığı olan a_0 ile kuruma dengesinde jelin kalınlığı a_∞ aralığındaki hacim integrali eşitlik (5.7) ile verilmektedir.

$$W = \int_{a_0}^{a_\infty} [W] d\nu \quad (5.7)$$

Eşitlik (5.7) integrali alınıp eşitlik (5.6) içerisine konulursa kuruma miktarı, W ile piranine ait ışık şiddeti arasındaki bağıntıyı veren eşitlik (5.8) elde edilmiş olur.

$$W = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \frac{\nu}{k_q \tau_0} \quad (5.8)$$

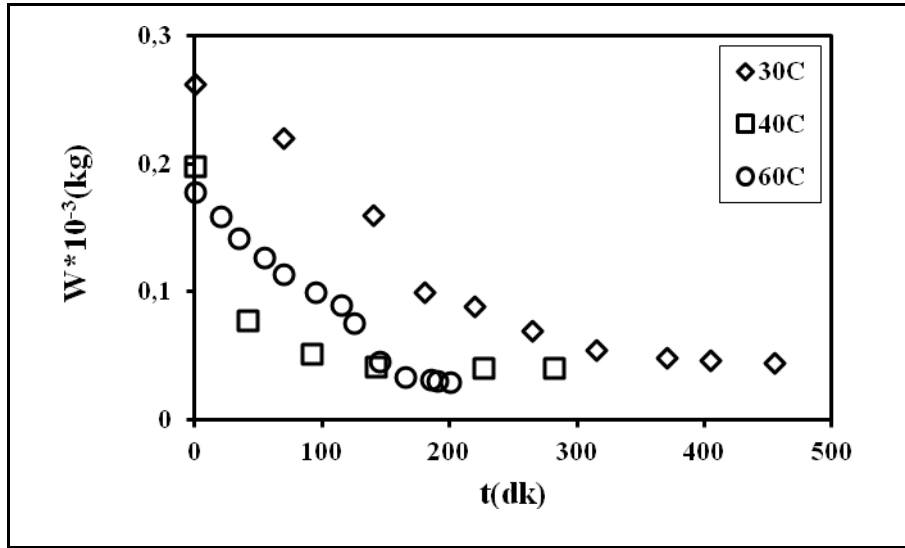
τ_0 (≈ 5 ns), piranin için yaşam zamanı sabiti; ν , jelin kuruyan kısmının hacmini deneysel olarak hesaplandıktan sonra k_q her bir numune için hesaplanabilir. k_q ölçülebilir bir değerdir. Her bir kuruma durumundaki k_q değerlerinden kuruma miktarı, W hesaplanabilir. Burada, kuruma süreci boyunca k_q değerleri değişmez yani sönüm süreci sadece su molekülleri sonucu meydana gelmektedir. Eşitlik (5.8) kullanılarak Şekil 5.7 ile verilen % 0.5 (w/v) κ C derişimli PAAm- κ C karışık jeline ait floresans ışık şiddetinden elde edilen kuruma miktarı, W 'nın kuruma zamanı, t ile değişimi Şekil 5.8' de gösterilmiştir.



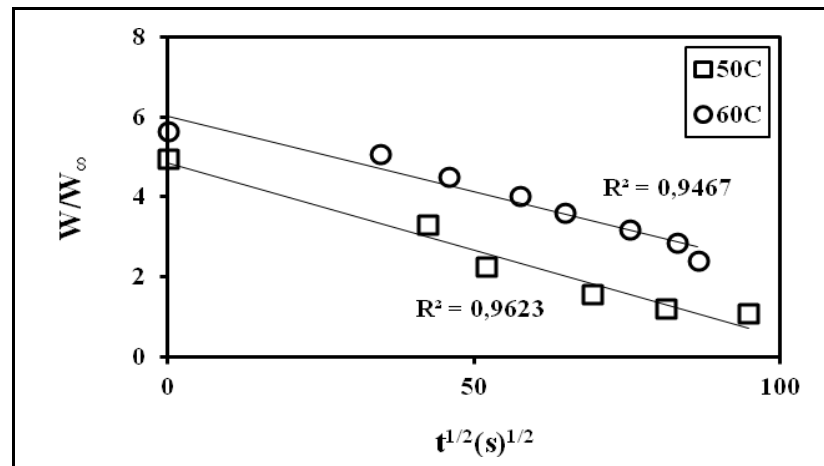
Şekil 5.8 : % 0.5 (w/v) κ C derişimleri için kuruyan PAAm- κ C jeline ait kuruma miktarı, W 'nın kuruma zamanı, t ile değişimi.

Kuruma zamanının artması ile jel içerisinden ayrılan su miktarı sürekli bir artış gösterip bir kuruma dengesinde doyuma ulaşmıştır. Kuruma olayında sistemi karakterize eden salınım katsayısı, D 'yi hesaplamak için jellerde kuruma kinetiğini tasvir eden ve Eşitlik (2.85) ile verilen hareketli yüzey difüzyon eşitliği kullanılmıştır. Şekil 5.8' deki veriler kullanılarak hesaplanan D_1 değerleri, farklı %

(w/v) κ C değerleri için izelge 5.3’ de verilmiştir. Çizelge 5.3’ den de görüldüğü gibi sabit κ C derişiminde sıcaklık arttıķa D değerlerinin arttığı grlmektedir. şekil 5.9’ da PAAm- κ C kuruyan jelin floresans ölçümleri ile eş zamanlı olarak alınan ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen kuruma miktarının, kuruma zamanına göre değişimi olarak yer verilmiştir. şekil 5.9’ da ki değişim tipik kuruma miktarının zamanla değişim grafiğidir. şekil 5.10’ da % 0.5 (w/v) κ C katkılı kuruyan jel için verilen grafiğin eğiminden, eşitlik (2.85) kullanılarak D_w salınım katsayısı hesaplanmıştır. Farklı κ C derişimleri için D_w salınım katsayıları izelge 5.3’ de yer almaktadır. Floresans değişimine benzer sonuçlar çıkmıştır. κ C derişimi arttıķa D_w artmaktadır.



şekil 5.9 : PAAm içinde % 0.5 (w/v) κ C derişimi için 30, 40 ve 60 ⁰C ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen W(kg) & kuruma zamanı değişim grafiği.



şekil 5.10 : PAAm- κ C karışık jel sisteminin % 0.5 (w/v) κ C derişimi için ağırlık verilerinin (2.85) eşitliğine göre lineer değişimi.

Çizelge 5.3 : Kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan farklı % (w/v) κ C jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

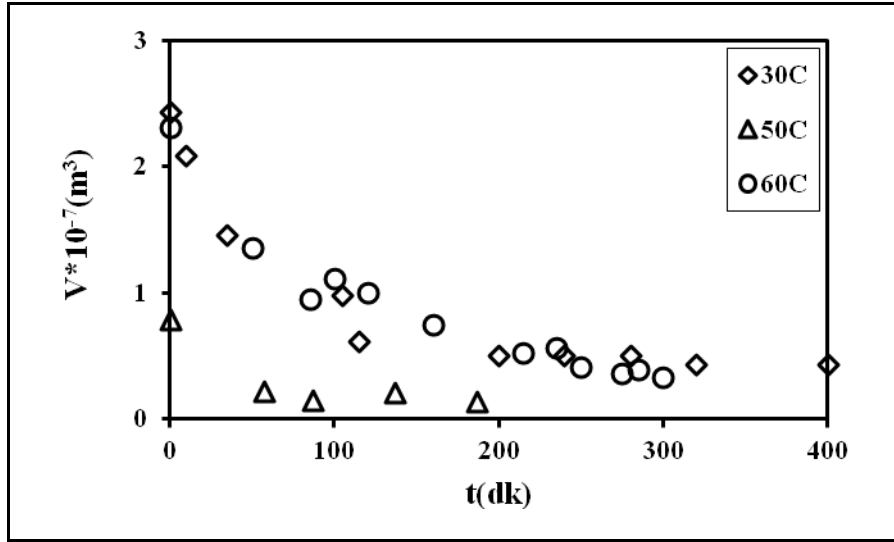
% (w/v) κ C	T ($^{\circ}$ C)	$D_I \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)	$D_W \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)	$D_V \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)
0.5	30	30.16	3.54	3.11
	40	41.90	4.90	4.90
	50	120.87	6.10	5.20
	60	171	6.14	6.14
1	30	14.17	1.93	1.57
	40	40.50	4.65	3.73
	50	116.40	5.61	4.70
	60	131	5.80	5.53
1.5	30	8.21	1.27	1.19
	40	13.67	3.57	2.37
	50	37.30	5.23	4.53
	60	79.80	5.27	4.65
2	30	2.90	1.13	1.02
	40	8.16	3.45	2.32
	50	22.5	4.13	3.65
	60	28.4	4.43	4.25
2.5	30	0.82	0.91	0.91
	40	0.91	3.05	2.05
	50	6.97	3.90	3.11
	60	7.40	4.06	3.29
3	30	0.81	0.51	0.22
	40	0.85	2.82	1.25
	50	6.71	3.57	2.59
	60	6.90	3.89	2.97

PAAm- κ C karışık jel sisteminin kuruma deneyi boyunca hacimsel değişimleri de incelenmiştir. Şekil 5.11’ de verilen grafikte, disk şeklindeki PAAm- κ C jel örneklerinin kuruması sırasında kaydedilen kalınlık (a), yarıçap (r) değerlerinden hesaplanan hacim değerlerinin kuruma zamanı ile değişimi % 2.5 (w/v) κ C katkılı karışık jel için farklı sıcaklıklarda gösterilmiştir. PAAm- κ C jel örneklerinin

kuruması sırasında kaydedilen kalınlık (a), yarıçap (r) değerleri floresans ölçümleri ile eş zamanlı olarak alınmıştır.

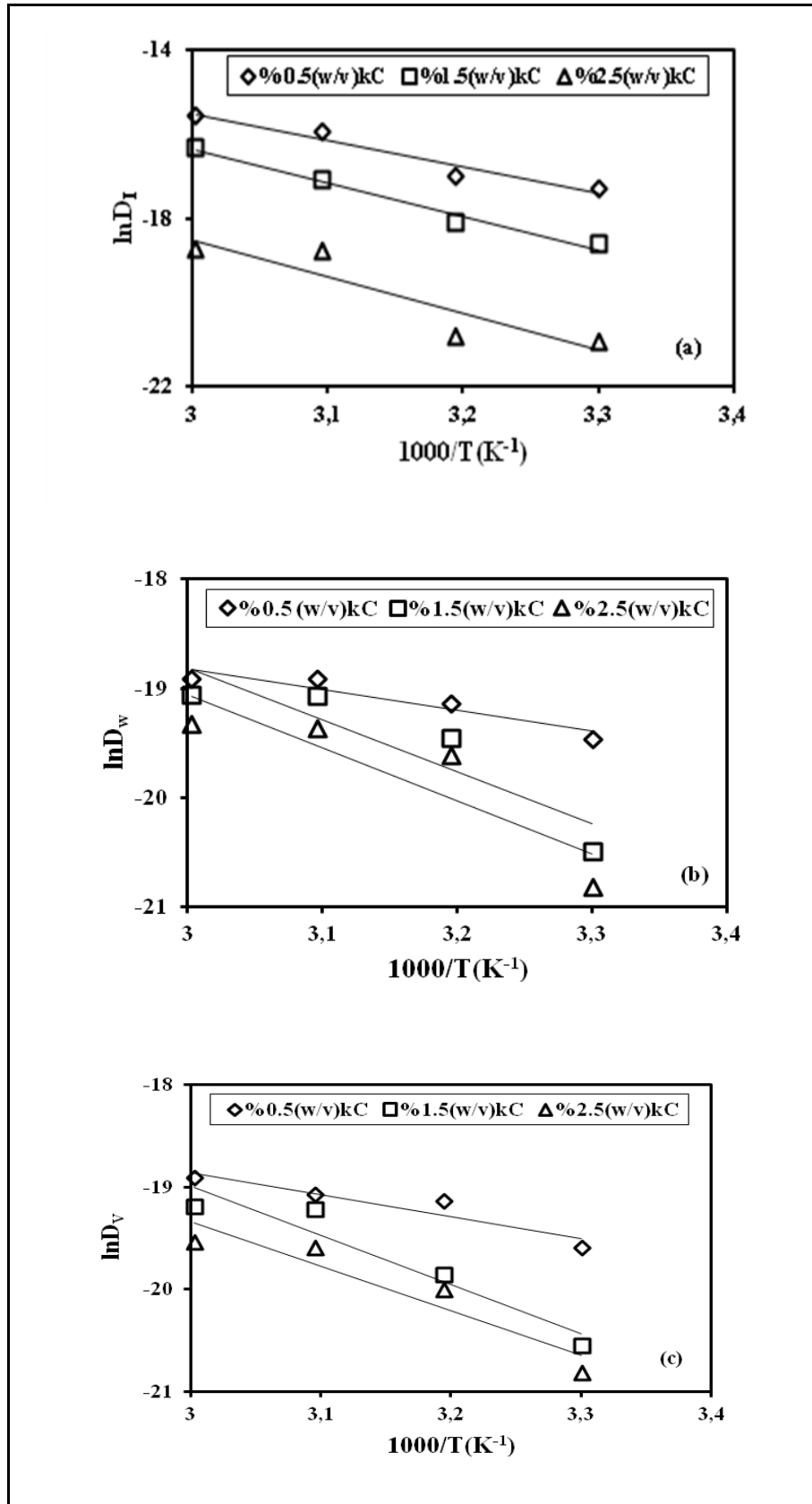
$$\frac{V}{V_{\infty}} = 2 \left(\frac{D}{\pi a^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5.9)$$

Eşitlik (5.9) kullanılarak Şekil 5.11’ de yer alan verilerin lineer değişiminden Çizelge 5.3’ de bulunan hacimsel salınım katsayıları D_V hesaplanmıştır.



Şekil 5.11 : % 2.5 (w/v) κ C derişimi için hesaplanan hacim değerlerinin kuruma zamanı ile değişim grafiğı.

Floresans ve ağırlıktan elde edilen veriler ile benzerlik gösteren hacimsel değişimde de % (w/v) κ C derişimi arttıkça D_V artmaktadır. Çizelge 5.3’ den de görüldüğü gibi floresans ölçümlerinden elde edilen D_I değerleri, hacimsel ve ağırlık ölçümlerinden elde edilen $D_{W, V}$ değerlerinden 10 ve 30 kat daha büyüktür. Çünkü floresans teknik ile edilen veriler karışık jelin mikro yapısı hakkında bilgi verir. Başka bir deyişle, piranin molekülleri polimer zincirlerine bağlanırken, floresans ölçümler jeldeki ağ yapının hareketi hakkında bilgi verir. Diğer taraftan, ağırlık ve hacimsel ölçümler jelin, makro yapısını davranışı hakkında bilgi verir. Yukarıdaki tartışma da göstermiştir ki, PAAm- κ C karışık jelinin kuruma işlemi boyunca; zincirdeki hareket, bütün jelin hareketinden 10- 30 kat daha hızlıdır.



Şekil 5.12 : Farklı κC derişimlerinin sabit sıcaklıkta (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının Arrhenius değişimine göre değişimi.

Karışık jellerin kuruması sırasında elde edilen enerji

$$D=D_i \exp (-\Delta E/kT) \quad (5.10)$$

şeklindeki Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada T, sıcaklık; k, Boltzman sabitidir. Arrhenius bağıntısı kullanılarak PAAm- κC jellerinin enerjileri hesaplanmıştır. Eşitlik (5.10)' un logaritmik formu Şekil 5.12' de yer almaktadır ve ayrıca her bir teknik için hesaplanan ΔE değerleri Çizelge 5.4' de bulunmaktadır. PAAm- κC karışık jelinin kurumasında, κC derişimi arttıkça daha fazla enerji gerekmektedir. Yüksek katkılı κC derişimli jeller kururken, daha fazla enerjiye gereksinim duyarlar. Çizelge 5.4' e bakıldığında yüksek κC derişimleri, D değerleri daha küçüktür ve kuruması için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar, buna karşın PAAm- κC karışık jelinin kuruması için düşük su tutma kapasitesi ile büyük D değeri ve düşük enerji ihtiyaç duyar. Floresans teknik ile elde edilen ΔE değerleri, ağırlık ve hacimsel ölçümlerden elde edilen ΔE_w ve ΔE_v değerlerinden 2- 3 kat daha büyüktür. Bu da jeldeki mikro yapının hareketi, tüm jelin hareketinden daha fazla enerji gerekmektedir.

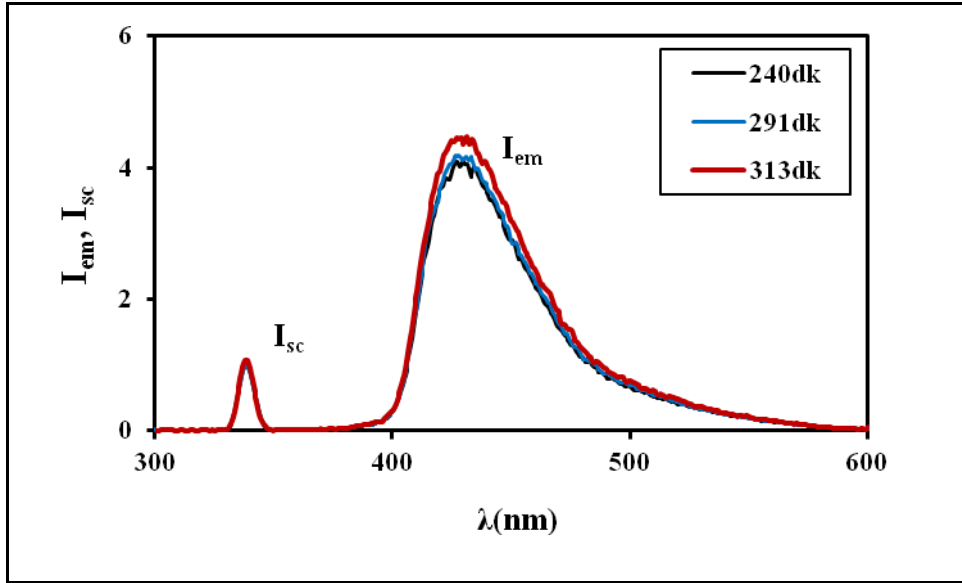
Çizelge 5.4 : Farklı % (w/v) κC derişimleri için kuruma boyunca hesaplanan enerji değerleri.

% (w/v) κC	ΔE _i (kJ/mol)	ΔE _w (kJ/mol)	ΔE _v (kJ/mol)
0.5	50.62	15.28	17.12
1	62.94	28.63	32.76
1.5	63.13	38.12	38.62
2	63.93	35.12	38.61
2.5	69.81	38.85	34.92
3	68.65	52.01	69.83

5.1.2.2 Derişim etkisi

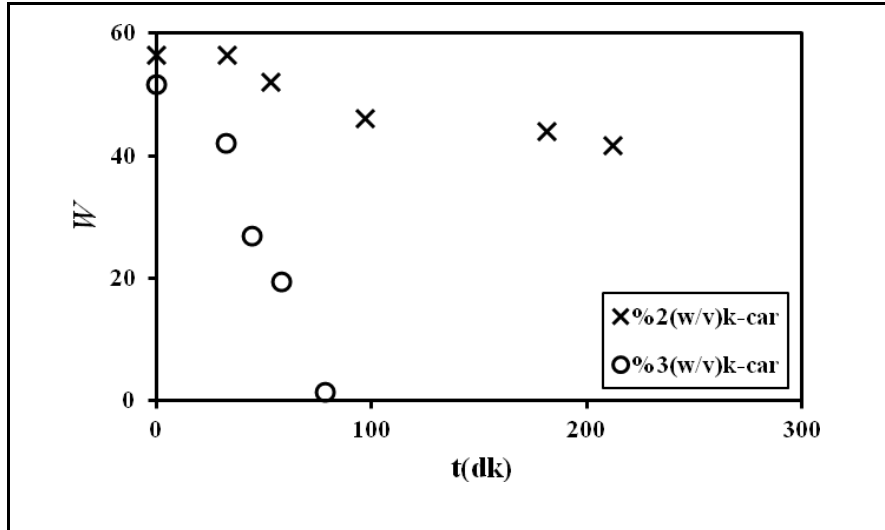
PAAm- κC karışık jel sisteminde derişim etkisini incelemek için farklı κC derişimlerinde hazırlanan jeller sabit 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında kuruma davranışları incelendi. Tüm sıcaklıklarda floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın ve dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak takip edildi. Şekil 5.13' de ki saf su

içinde PAAM- % 1(w/v) κ C jelinin 30 $^{\circ}$ C sıcaklığındaki kuruma deneylerinin farklı zamanlarındaki saçılma ve emisyon piklerini göstermektedir.



Şekil 5.13 : % 1 (w/v) κ C katkılı örneğin 30 $^{\circ}$ C’ de piranin molekülüne ait spektrum.

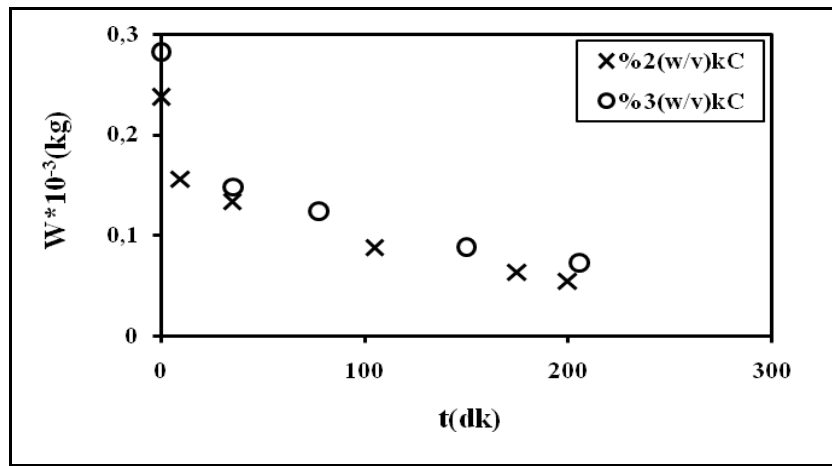
Hava ortamında jel kururken floresans emisyon şiddeti, I_{em} artar, saçılan ışık şiddeti, I_{sc} azalmaktadır. Diğer taraftan derişim artıkça saçılan ışık şiddeti I_{sc} artmaktadır. Çünkü kuruyan jelin bulanıklığı (türbidite) azalmaktadır. Şekil 5.14’ ten de görüldüğü gibi jel kurudukça artan zaman ile uyarılan piraninler sönüme uğrar.



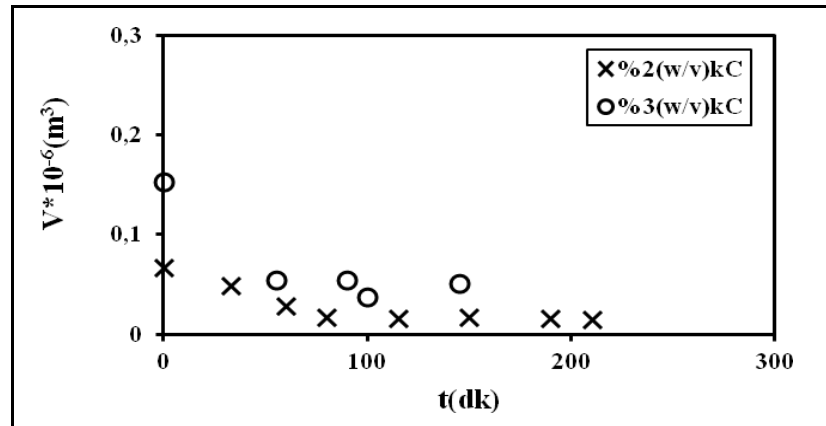
Şekil 5.14 : % 2 ve 3 (w/v) κ C derişimlerinin 30 $^{\circ}$ C’ de kuruma boyunca W ’ nın kuruma zamanı ile değışimi.

Bu nedenle artan κ C miktarı nedeniyle sönüm azalmaktadır. Kurumada zaman artarken, uyarılan piraninlerin sönümü azalır ve kuruyan jelden ayrılan su miktarı

artmaktadır. Ayrıca, yüksek κC derişimlerinde sönüm az etkili olmaktadır. Jel içerisindeki piraninin ışık şiddetindeki bu davranış Stern- Volmer floresans sönüm mekanizması kullanılarak yorumlanabilir. Stern- Volmer yasasına göre jel içerisindeki piraninin ışık şiddeti, I eşitlik (5.4) ile açıklanabilir[188-189]. Kuruma zamanının artması ile jel içerisinden ayrılan su miktarı sürekli bir artış gösterip bir kuruma dengesinde doyuma ulaşmıştır. Stern- Volmer eşitliği kullanılarak hesaplanan W' nin sabit sıcaklık ve farklı κC derişimlerindeki değişimi Şekil 5.14' de yer almaktadır. Diğer taraftan ağırlık ve hacimsel ölçümler sonucu elde edilen veriler Şekil 5.15 ve Şekil 5.16' da yer almaktadır.



Şekil 5.15 : % 2 ve 3(w/v) κC derişimlerinin 30 °C' de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(kg)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.



Şekil 5.16 : % 2 ve 3 (w/v) κC derişimlerinin 50 °C' de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $V(m^3)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.

Kuruma olayında sistemi karakterize eden salınım katsayısı, D' yi hesaplamak için jellerde kuruma kinetiğini tasvir eden ve eşitlik (2.85) ile verilen hareketli yüzey

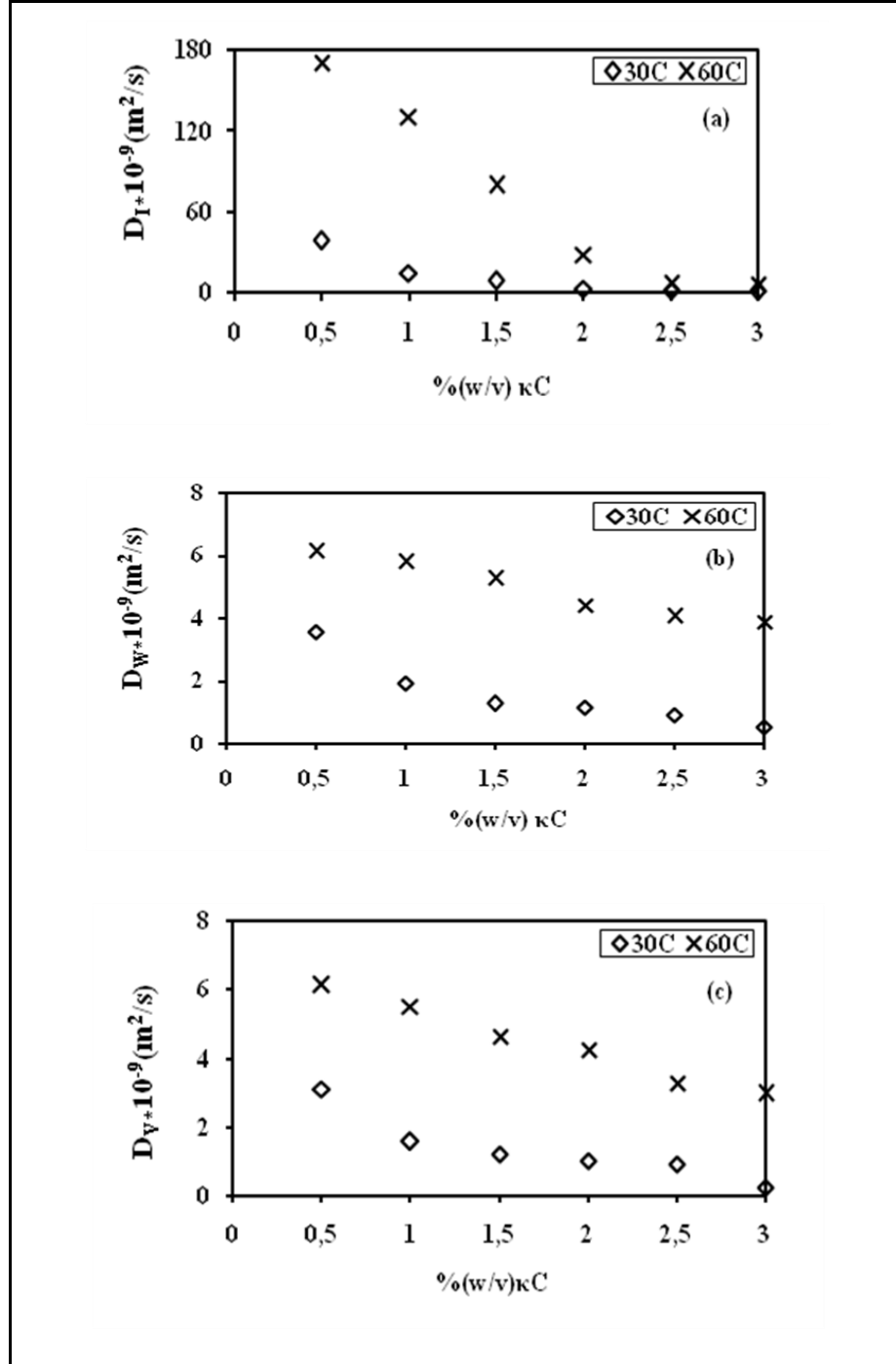
difüzyon eşitliği kullanılmıştır. Şekil 5.14’ de floresans ölçümünden hesaplanan D_I değerleri, sabit sıcaklık ve farklı κC değerleri için Çizelge 5.5’ te verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Sabit sıcaklıkta kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan farklı % (w/v) κC jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

$T(^{\circ}C)$	% (w/v) κC	$D_I \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)	$D_W \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)	$D_V \cdot 10^{-9}$ (m^2/s)
30	0.5	30.16	3.54	3.11
	1	14.17	1.93	1.57
	1.5	8.21	1.27	1.19
	2	2.9	1.13	1.02
	2.5	0.82	0.91	0.91
	3	0.81	0.51	0.22
40	0.5	41.90	4.9	4.9
	1	40.5	4.65	3.73
	1.5	13.67	3.57	2.37
	2	8.16	3.45	2.32
	2.5	0.91	3.05	2.05
	3	0.85	2.82	1.25
50	0.5	120.87	6.1	5.2
	1	116.4	5.61	4.7
	1.5	37.30	5.23	4.53
	2	22.5	4.13	3.65
	2.5	6.97	3.9	3.11
	3	6.71	3.57	2.59
60	0.5	171	6.14	6.14
	1	131	5.8	5.53
	1.5	79.8	5.27	4.65
	2	28.4	4.43	4.25
	2.5	7.4	4.06	3.29
	3	6.9	3.89	2.97

Çizelge 5.5’ ten de görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta ve farklı κC derişimi arttıkça D değerlerinin azaldığı görülmektedir. Çünkü PAAm jeli içinde κC derişimi arttıkça,

helisler artmaktadır. Literatürden de bilinmektedir ki κC ' nin suyu tutma özelliği PAAm' den daha yüksektir ve bu da κC derişimi arttıkça kuruma süresi uzamaktadır.



Şekil 5.17 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim tekniklerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının sabit sıcaklıklarda ve farklı % (w/v) κC derişimleri için değışimi.

Ayrıca, kuruma sürecinde ağırlık ve hacim ölçümlerinden salınım katsayısı D hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, floresans ölçüm sonuçları ile örtüşmektedir. Sonuç olarak, PAAm- κC karışık jelin kuruma süresince, sabit sıcaklıkta PAAm

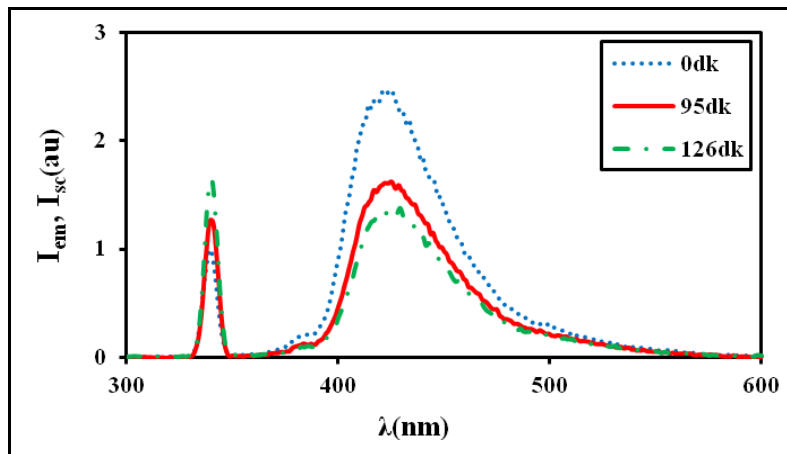
içinde κC derişimi artıkça, salınım katsayısı, D azalmaktadır. Kuruma süresince, PAAm içindeki κC derişimi sabit tutulup, sıcaklık $30 - 60 ^\circ\text{C}$ derece arasında değiştirilirse, difüzyon katsayısı, D artmaktadır ve PAAm- κC karışık jelinin kuruya bilmesi için daha fazla enerji harcanmaktadır. Çünkü, κC ' nin su tutma kapasitesi, akrilamit jelinden daha fazladır.

5.1.3 Şişme davranışları

PAAm- κC karışık jelinin şişmesinde sıcaklık ve κC derişimin etkisi floresans, ağırlık ve hacim ölçümleri ile incelenmiştir. Şişme zaman sabiti, τ ve kolektif difüzyon katsayısı, D_0 Li- Tanaka modeli kullanılarak bulunmuştur.

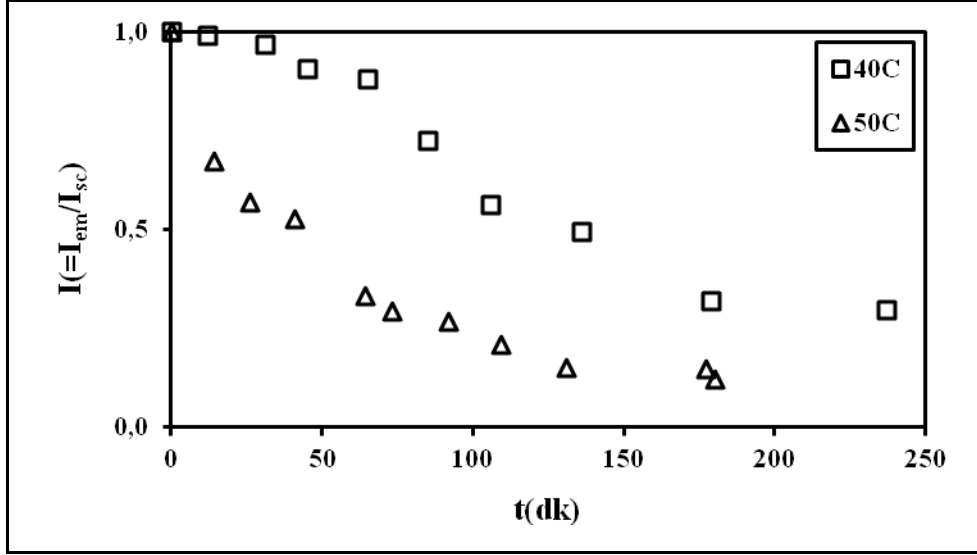
5.1.3.1 Sıcaklık etkisi

$30, 40, 50$ ve $60 ^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında kuruma süreci tamamlandıktan sonra, Şekil 4.4' de bulunan kuvartz tüp içerisine 2 ml distile edilmiş su konularak, Şekil 4.5' teki konumunda şişme deneyine başlanmıştır. Kuruma süreci hangi sıcaklıkta gerçekleşiyse, şişme işlemine de aynı sıcaklıkta devam edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın ve dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak takip edilmiştir.



Şekil 5.18 : % 2.5 (w/v) κC katkılı örneğin şişme sürecinde $40 ^\circ\text{C}$ ' deki spektrumu.

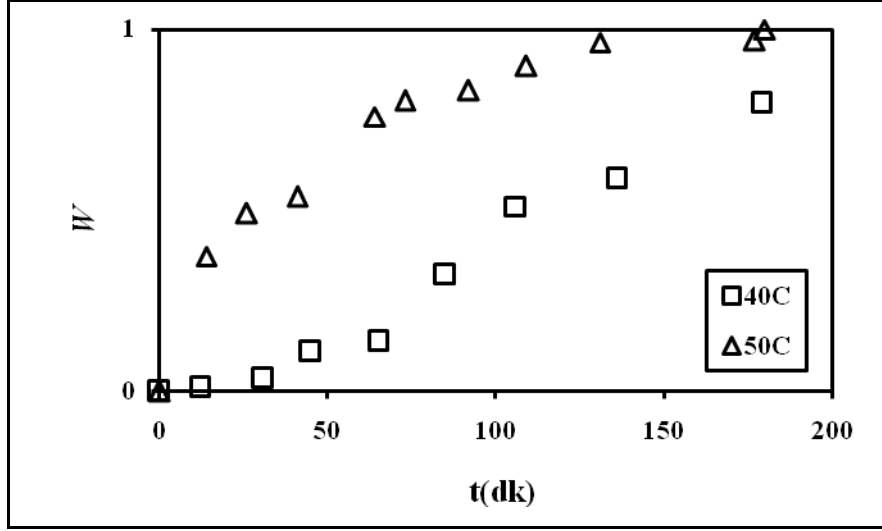
Şekil 5.18 saf su içinde PAAm- % 2.5 (w/v) κC jelinin $40 ^\circ\text{C}$ ' de şişme deneylerinin farklı zamanlarındaki emisyon ve saçılma piklerini göstermektedir.



Şekil 5.19 : % 2.5 (w/v) κC katkılı karışık jeli için 40 ve 50 °C floresans şiddetinin şişme zamanına göre grafiği.

% 2.5 (w/v) κC karışık jelinin düzeltilmiş floresans şiddet değerlerinin şişme zamanına göre değişimi 40 ve 50 °C için Şekil 5.19’ da gösterilmiştir. Suda, jel şişerken floresans emisyon şiddeti, I_{em} azalır, saçılan ışık şiddeti, I_{sc} artmaktadır. Bulunan bu sonucu yorumlamak için, öncelikle I_{em} ’ daki azalmaya sebep olan iki olayı açıklamak gerekir. Bunlardan birincisi, uyarılan piraninlerin sönmeye uğramasıdır, bir diğeri jeldeki bulanıklıktan dolayı ışığın saçılmasıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda bu yorumu desteklemektedir. Akrilamit’ in esneklik ve şişme özellikleri büyük ölçekte kusurlardan (imperfections) etkilenmektedir. Şişmiş jeldeki bu kusurlar karışık jelin düzensizliğini etkiler. Bastide tarafından yapılan ışık saçılma deneyleri de bunu kanıtlamaktadır. Bu yayında jel, zincirler arası bağlantı noktalarından oluşmuş bir örgüde, çapraz bağların rastgele dağılımı olarak tanımlanabilir. Komşu örgüler arası bağlantılar oluşurken, “frozen blob” lar bu bölgede yer alır. Şişmiş jelde, bu çapraz bağlar tek başına hareket etmez, çünkü dışarılanmış hacim etkisinde bulunan zincirler kimyasal olarak birbirlerine bağlıdırlar. “frozen blob” lar kendilerine en yakın konumda bulunan kümelerden oluşurlar. Bu nedenle, zincirlerin rastgele çapraz bağlılığı, “blob” örgüde bölgesel sızma olarak tanımlanır. Jel, iyi bir çözücü içerisinde şişerken, “frozen blob” lar böyle bir ortamda daha az genişlerler. Burada, jelin şişmesinde, “frozen blob” yapılar ile boşluklar arasındaki karışıklıktan dolayı saçılan ışık artar ve geçen ışık azalır. Burada ana düşünce, “ frozen blob” lardan ve boşluklardan kaynaklanan yapısal salınımları en aza indirmektedir. Bu nedenle, düzeltilmiş floresans ışık şiddeti kullanılmaktadır.

Bunu tanımlayan en iyi model “Stern- Volmer” modelidir. Düzeltilmiş floresans ışık şiddeti kullanılarak Şekil 5.20’ de verilen grafik elde edilmiştir. Her bir şişme durumundaki k_q değerlerinden şişme miktarı, W hesaplanabilir. Burada, şişme süreci boyunca k_q değerleri değişmez yani sönüm süreci sadece su molekülleri sonucu meydana gelmektedir.



Şekil 5.20 : Stern- Volmer eşitliğine göre % 2.5 (w/v) κC katkılı karışık jeli için 40 ve 50 °C’ de şişimi.

Disk şeklindeki bir jelin Li- Tanaka modeline göre şişme kinetiği (2.98) nolu eşitlik ile ifade edilmişti. Büyük t değerlerinde, gevşeme süresi t_1 diğer t_n terimlerinden çok daha büyük olduğundan $n \geq 2$ olan terimler ihmal edilir. Böylece eşitlik (2.98), eşitlik (2.102) biçimini alır.

$$\frac{W(t)}{W_{\infty}} = 1 - B_1 e^{-t/\tau} \quad (2.102)$$

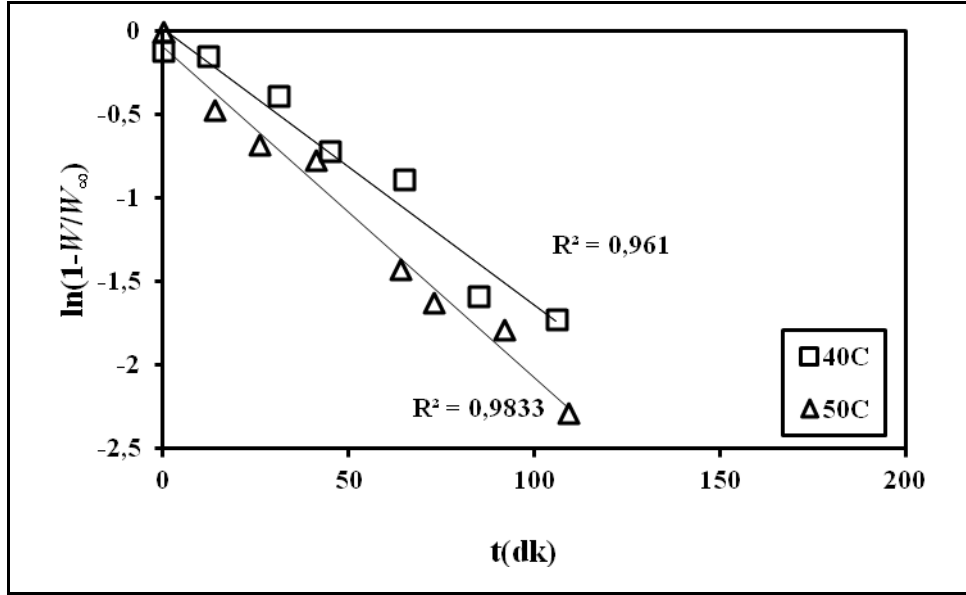
Piraninlerin sönümünden dolayı, (2.102) deki $W(t)/W_{\infty}$

$$\frac{W(t)}{W_{\infty}} = \frac{I}{I_{\infty}} \quad (5.11)$$

şeklinde ilişkilendirilebilir. (2.102) ve (5.11) nolu eşitlikleri kullanarak her iki tarafın logaritmasını alırsak

$$\ln\left(1 - \frac{I}{I_{\infty}}\right) = \ln B_1 - \frac{t}{\tau} \quad (5.12)$$

elde edilir. Bu ifade tezde yer alan diğer karışık jellerin şişme deneylerinde elde edilen $I-t$ değerlerine uygulanarak B_1 ve τ katsayıları bulunabilir[43]. Şekil 5.20 ile verilen deneysel veriler yardımıyla farklı sıcaklıklarda şişen jeller için Li-Tanaka eşitliğinin logaritmik formu Şekil 5.21’ de sunulmuştur.

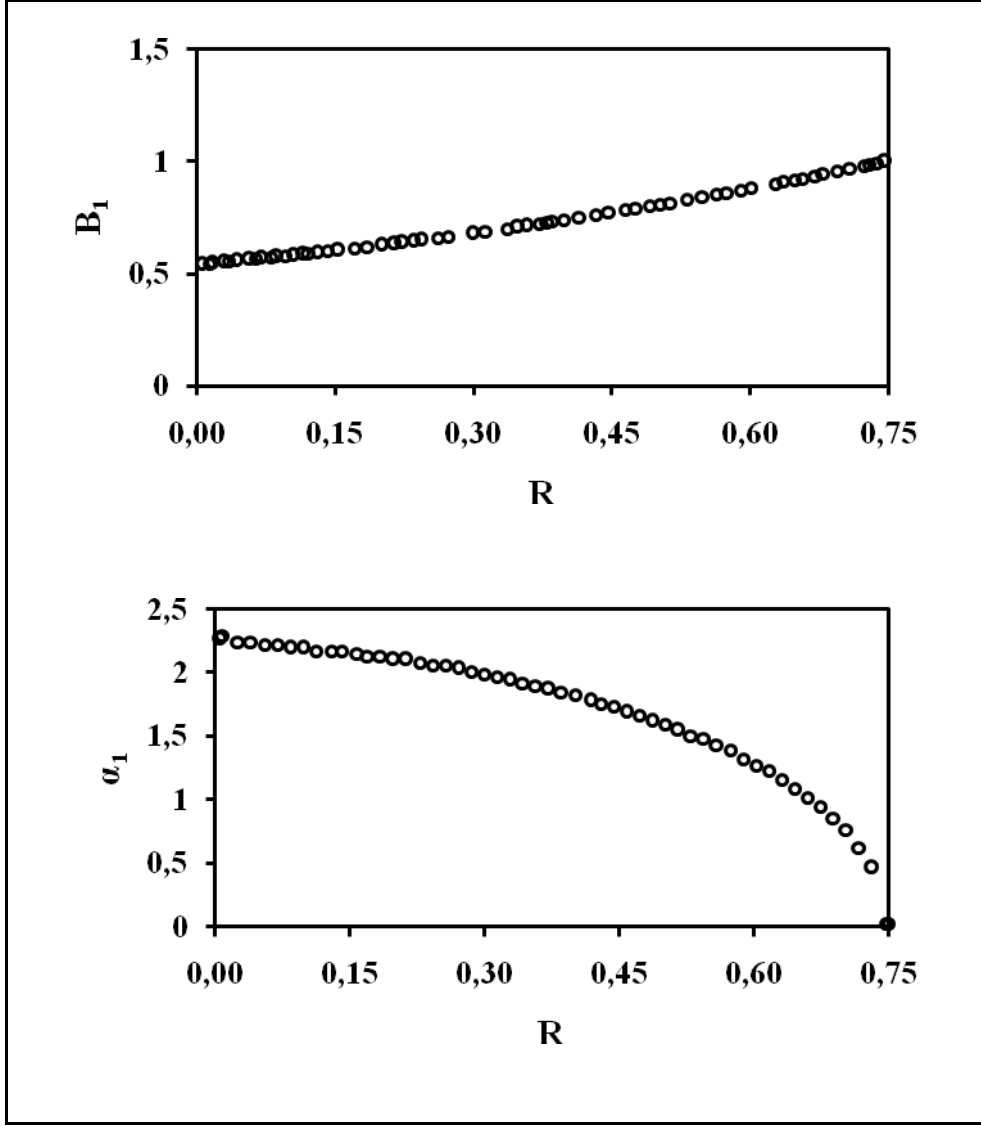


Şekil 5.21 : % 2.5 (w/v) κ C derişimleri için şişen PAAM- κ C jeline ait şişme miktarı, W ’nın, t ile logaritmik değışimi.

Eğrilerin fit eğimlerinden τ ve bu fitlerin kesim noktalarından da B_1 değerleri bulunmaktadır. Disk şeklindeki jeller için B_1 - R ve R - α_1 bağımlılığı Şekil 5.22’ de verilmektedir. Li- Tanaka modelinde kollektif difüzyon katsayısını hesaplamada

$$\tau = \frac{3a^2}{D_0\alpha_1^2} \quad (5.13)$$

formülünde görüldüğü gibi sadece jel kalınlığını göz önüne alınmaktadır. Burada a terimi, şişme tamamlandıktan sonra (denge durumunda) diskin yarı kalınlığıdır. Farklı sıcaklık aralığında gerçekleştirilen şişme deneylerinde şişme zaman sabiti olarak adlandırılan τ ve jel segmentlerinin hareketlerini karakterize eden kollektif difüzyon katsayısı, D_0 Li- Tanaka eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.22 : B_1 - R ve α_1 - R grafiği[47].

Şekil 5.23' te 40 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ ' de (a) % 1.5 ve (b) 2.5 κC derişimleri için ağırlıksal olarak elde edilen $W(\text{kg})$ & şişme zamanı değişim grafiği yer almaktadır. Eşitlik (5.13) ağırlık ölçüm sonuçlarına göre yazılırsa eşitlik (5.14) elde edilir.

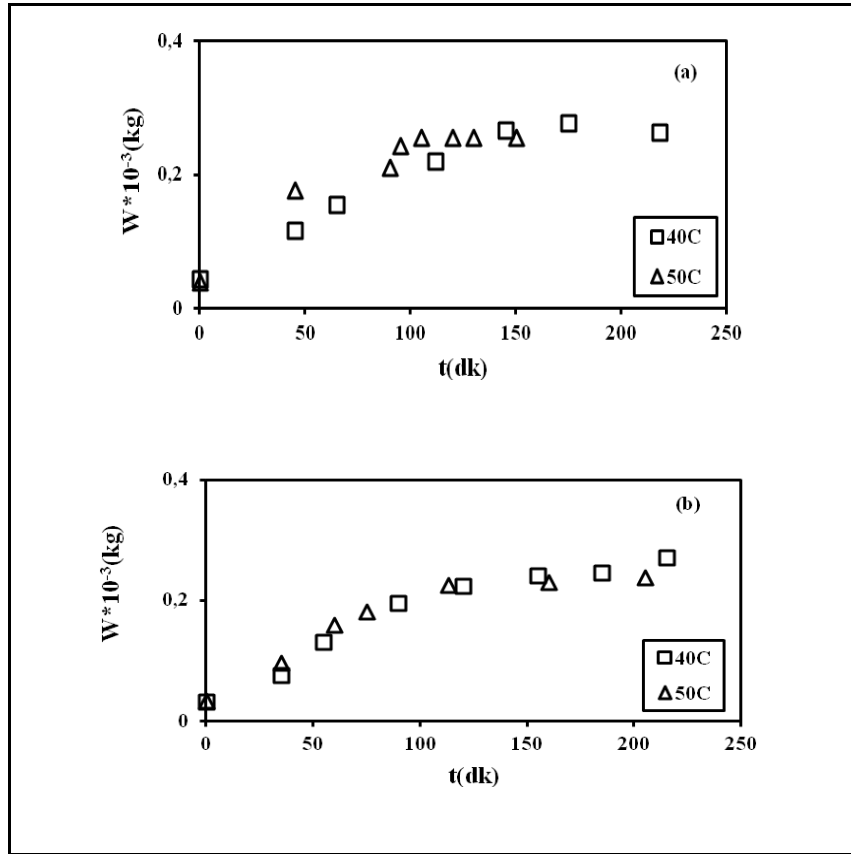
$$\ln \left(1 - \frac{W}{W_f} \right) = \ln B_1 - \frac{t}{\tau} \quad (5.14)$$

Burada, τ , floresans teknikten hesaplanan şişme zaman sabiti, B_1 kesme ve boyuna osmotik modüllerin birbirlerine oranını tanımlar. Eşitlik (5.14) ve Şekil 5.23' deki ağırlık verileri kullanılırsa ağırlık ölçüm sonuçlarından D_{0W} ve zaman sabiti değerleri hesaplanmıştır ve aynı sonuçlar hacim ölçümleri içinde bulunmuştur. Şekil 5.24' te % 1.5 ve 2.5 (w/v) κC derişimleri için hacmin şişme zamanına bağlı olarak değişimi

yer almaktadır. Hacimdeki değişimi tipik su absorpsiyon (şişme) değişim eğrisini göstermektedir, bu değişim Li-Tanaka eşitliği, **(2.102)** ile desteklenmektedir. Şekil 5.24' ün logaritmik değişiminden, eşitlik **(5.15)** kullanılarak B_1 ve τ_V sabitlerine karar verilebilir. Burada, ağırlık ve hacim ölçümlerinin doğrusal olarak değiştiğini kabul ettik.

$$\ln\left(1 - \frac{V}{V_\infty}\right) = \ln B_1 - \frac{t}{\tau} \quad (5.15)$$

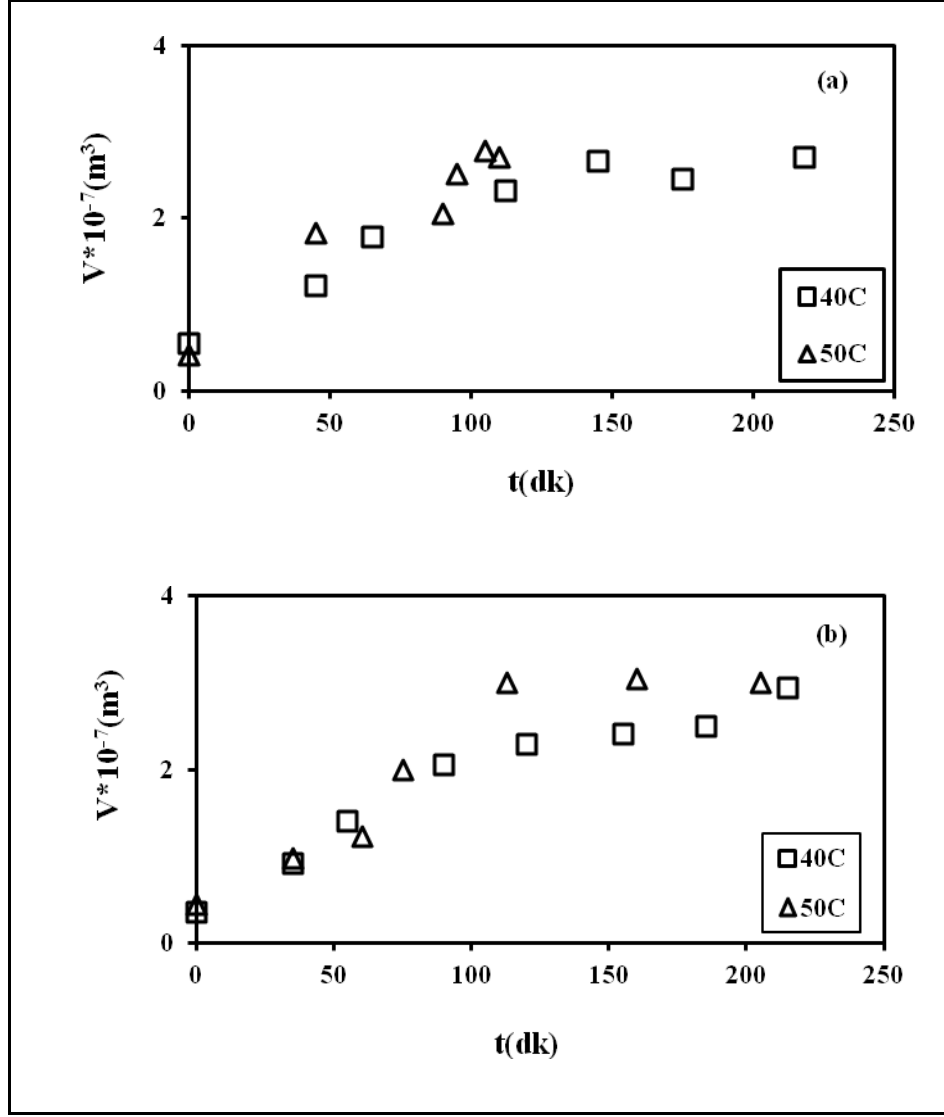
Hacimsel kollektif difüzyon katsayısını hesaplamak için (5.13) nolu eşitlik kullanılmıştır ve τ_V ve D_{0V} değerlerine Çizelge 5.6' da yer verilmiştir.



Şekil 5.23 : 40 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ ' de (a) % 1.5 ve (b) 2.5 (w/v) κC derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(\text{kg})$ & şişme zamanı değişim grafiği.

Çizelge 5.6 : PAAm-κC karışık jelinin şişme süreci sonucunda sabit % (w/v) κC derişiminde farklı sıcaklıklarda hesaplanan parametreler.

% (w/v) κC	T (°C)	τ_I (dk)	D_{0I} (m²/s)	τ_w (dk)	D_{0w} (m²/s)	τ_v (dk)	D_{0v} (m²/s)
0.5	30	333.33	0.53	111.11	0.97	166.66	0.72
	40	71.42	5.81	58.82	3.06	58.82	6.22
	50	91.74	4.73	62.5	1.47	62.5	6.17
	60	166.66	4.54	63.29	1.32	83.33	1.24
1	30	1000	0.12	142.85	0.86	200	0.47
	40	32.57	6.29	43.47	3.44	55	6.23
	50	62.89	4.93	54.05	2.82	58.82	6.21
	60	142.85	4.69	62.5	2.11	62.5	1.94
1.5	30	500	0.25	142.5	0.9	166.66	0.99
	40	26.73	9.22	38.46	3.51	52.63	7.2
	50	57.14	8.76	41.66	3.35	54.05	6.67
	60	125	6.75	47.61	2.34	55.55	2
2	30	333.33	0.26	111.11	3.84	142.85	1.85
	40	25	10.05	34.38	5.6	37.03	7.38
	50	56.81	9.18	37.037	3.41	40	6.83
	60	111.11	8.41	47.16	2.82	41.66	4.06
2.5	30	200	0.33	90.9	4.16	125	3.69
	40	23.52	14.05	33	8.15	33	8.07
	50	48.3	12.72	35.71	4.387	37	7.52
	60	100	9.35	42.3	3.53	40.9	4.49
3	30	166.67	0.76	55.55	8.95	58.82	6.22
	40	22.72	22.03	20	39.98	27.77	22.14
	50	34.01	18.1	27.77	24.39	35.71	7.79
	60	37.03	13.95	28.54	5.24	40	4.6



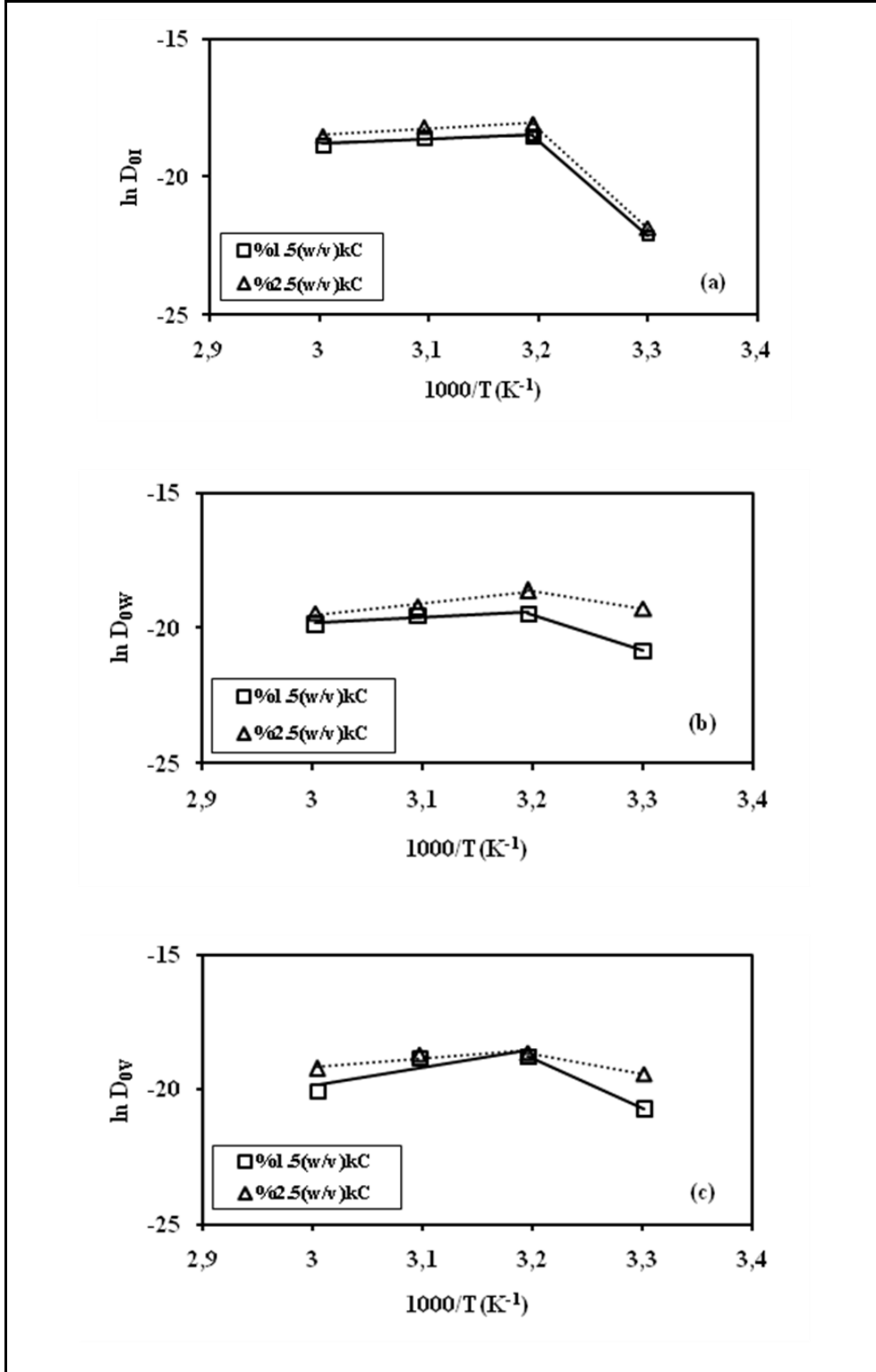
Şekil 5.24 : PAAm- κC karışık jel sisteminin (a) % 1.5 ve (b) 2.5 (w/v) κC derişimi için 40 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ ’ de hesaplanan hacim değęerlerinin şişme zamanı ile değışim grafiği.

Kollektif difüzyon katsayısı, D_0 ’ ın sıcaklığa bağlı olarak artış göstermesi, D-T bağımlılığının Arrhenius tipi bir bağıntıyla açıklanabileceğini işaret etmektedir.

$$D_0 = D_{0i} \exp (-\Delta E/kT) \quad (5.16)$$

burada ΔE şişme aktivasyon enerjisi, k ise Boltzmann sabiti ve D_{0i} , $T = \infty$ ’ da kolektif difüzyon sabitidir. Eşitlik (5.16)’ nın logaritmik formu Şekil 5.25 ile floresans, ağırlı ve hacim ölçümleri sonuçlarına göre verilmektedir. Bu grafiğin eğimlerinden elde edilen ΔE değęerleri Çizelge 5.7’ de yer almaktadır. PAAm- κC karışık jelinin şişme sürecindeki aktivasyon enerjileri, ΔE incelendiğinde, 30- 40 $^{\circ}\text{C}$ arasında PAAm- κC

karışık jel sistemi ısı veren, 40- 60 $^{\circ}\text{C}$ arasında ısı alan sistem olarak davranmaktadır. Burada, tüm şişme süreci için $T = 40^{\circ}\text{C}$ kritik sıcaklıktır.



Şekil 5.25 : Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık, (c) hacim verilerinden elde edilen kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin % 1.5 ve 2.5 (w/v) κC derişimleri için değişimi.

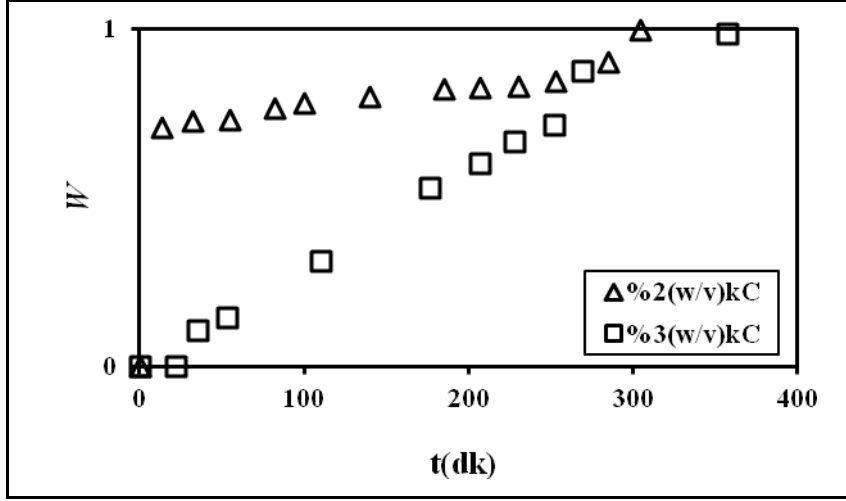
Çizelge 5.7 : Farklı % (w/v) κ C derişimlerinde şişme boyunca (1) endotermik ve (2) ekzotermik süreçlerinde floresans, ağırlık ve hacimsel ölçümleri sonucu hesaplanan enerji değerleri.

% (w/v) κ C	ΔE_I (kJ/mol)		ΔE_w (kJ/mol)		ΔE_v (kJ/mol)	
	1	2	1	2	1	2
0.5	10.3	-181.9	35.3	-87.3	66.6	-163.9
1	12.3	-300.9	20.3	-105.3	48.2	-196.5
1.5	12.9	-274.2	16.7	-103.4	53.0	-150.8
2	7.4	-277.8	28.7	-28.6	24.7	-105.1
2.5	16.9	-285.1	35.1	-51.1	24.2	-59.4
3	19.0	-255.9	84.4	-113.7	65.8	-96.5

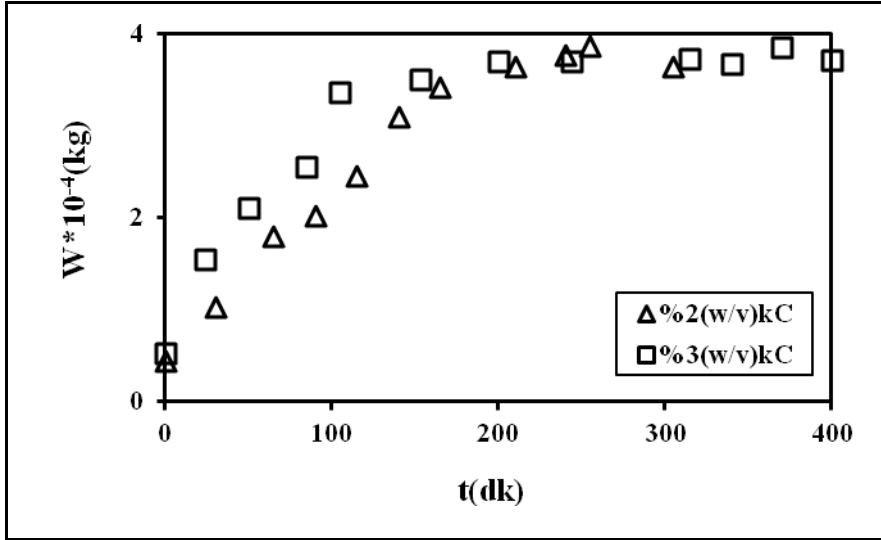
Bu sıcaklığın altında jel yavaş şişer ve az ısı ile dışarıya salınım yapar, buna karşın bu sıcaklığın üstünde şişme süreci boyunca, jel suyu absorblar. PAAm- κ C karışık jeli 40 $^{\circ}$ C’ de en fazla suyu tutma özelliğini kazanmaktadır. Çünkü PAAm- κ C karışık jelinin şişme kapasitesini “alkaline hydrolysis” [134] ve osmotik basınç [133, 135] etkilemektedir ve böylelikle PAAm- κ C karışık jeli 30-40 $^{\circ}$ C arasında ısı veren ve 40- 60 $^{\circ}$ C sıcaklıkları arasında ısı alan sistem olarak davranmaktadır.

5.1.3.2 Derişim etkisi

% 0.5, % 1, % 1.5, % 2, % 2.5 ve % 3 (w/v) κ C derişimlerinde hazırlanan PAAm- κ C karışık jelleri 30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}$ C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde kuruma işleminden hemen sonra şişme süreci gerçekleştirildi. % 2 ve 3 (w/v) κ C katkılı karışık jelleri için elde edilen floresans şiddet eğrileri Şekil 5.26’ da verilmiştir. Şişme zamanı artarken, artan su miktarı ile sönüme uğrayan piraninler de artmaktadır. Bu nedenle, sönüm yüksek κ C derişimlerinde oldukça etkilidir. Bu sonucu tanımlamak için, şişme süreci için eşitlik (5.6) kullanılarak, floresans şiddeti için “collision” tipi sönüm mekanizması düşünülebilir. Şişmiş karışık jelde τ_0 (≈ 5 ns) piranin için bilinmektedir ve hesaplanabilir. Sonra eşitlik (5.8) kullanılarak ölçülen I değerleri kullanılarak, W hesaplanabilir[189]. Burada, k_q değerleri şişme süreci boyunca değişen bir parametre değildir. Sönüm sadece su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Hesaplanan W ’ nın şişme zamanına göre değişimi Şekil 5.26’ da yer almaktadır. Şekil 5.26’ deki veriler kullanılarak logaritması alındığında τ , B_1 ve D_0 değerleri eşitlik (5.12) ve (5.13) yardımıyla bulunur. D_0 değerleri Çizelge 5.8’ de yer almaktadır.

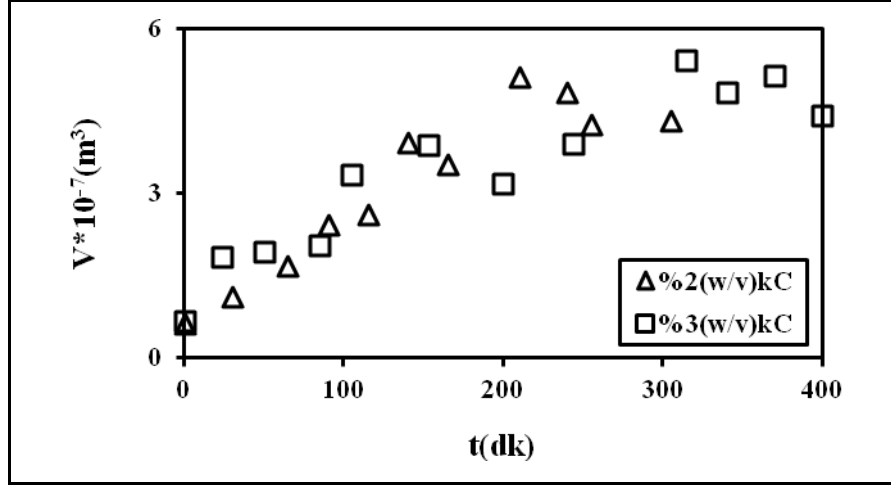


Şekil 5.26 : 30 °C’ de % 2 ve 3 (w/v) κC katkılı karışık jelleri için floresans şiddetinden Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan, W ’ nın şişme zamanına göre değişimi.



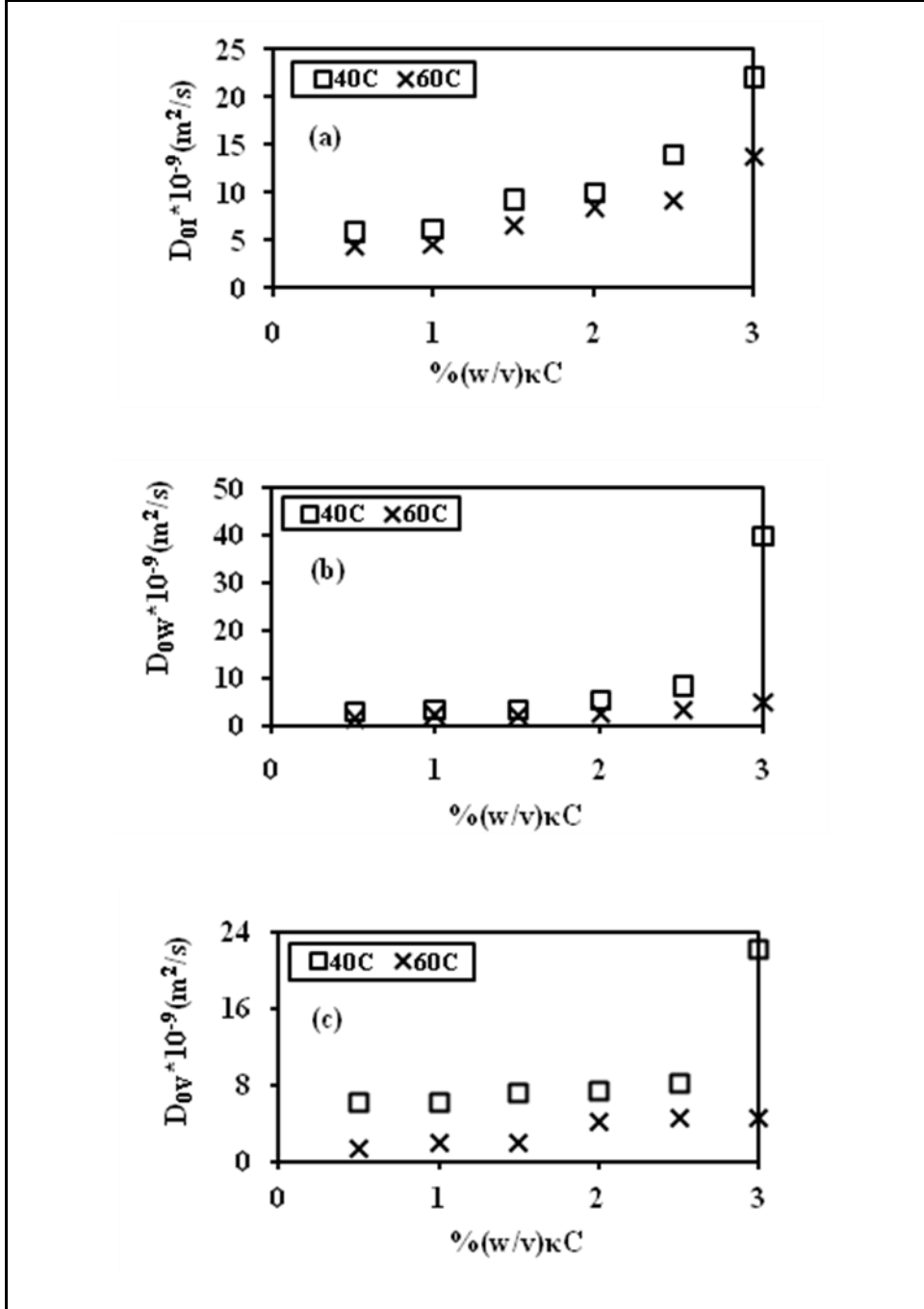
Şekil 5.27 : 30 °C’ de % 2 ve 3 (w/v) κC derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen $W(kg)$ & şişme zamanı değişim grafiğı.

κC derişimin artması ile jel daha fazla helis içermekte bu da jelin daha sıkı bir yapıya sahip olması anlamına gelmektedir. Şişme zamanının ilerlemesi ile jel içerisine difüz eden su miktarı artar. D_0 değerlerine bakıldığında düşük derişimine sahip PAAm- κC jellerinin suyun daha hızlı difüz olduğı görülmektedir. Ağırlık ve hacim verilerinden hesaplanan Li- Tanaka zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısı Çizelge 5.8’ de yer almaktadır. Çıkan sonuçlar floresans verilerinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu çıkmıştır. Sabit sıcaklıkta farklı κC derişimlerinde zaman sabiti azalırken, kolektif difüzyon katsayısı artmaktadır. PAAm- κC karışık jellerinin şişme süreci κC derişimine göre incelenirken Stern- Volmer ve Li-Tanaka modeli kullanılmıştır.



Şekil 5.28 : 30 °C’ de % 2 ve 3 (w/v) κC derişimleri için ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen hacim, $V(m^3)$ & şişme zamanı değişim grafiği.

Sıcaklık etkisinden de bilindiği üzere, PAAm-κC karışık jelinin şişme sürecini κC derişimi etkilemektedir. Sonuç olarak, şişme sürecinde κC derişimi artarken zaman sabiti, τ azalır, difüzyon katsayısı artmaktadır. Ancak, şişme zaman sabiti, % 1 (w/v) κC derişimine kadar artmakta, bu derişimden sonra azalmaktadır. Bu nedenle, 30 °C’ de PAAm- κC karışık jel sisteminde % 1 (w/v) κC katkılı jelin hacimsel faz geçişinde kritik derişim olduğu düşünölmektedir.



Şekil 5.29 : PAAm- κC karışık jelleri için (a) floresans, (b) ağırlık, (c) hacim ölçümleri sonucu elde edilen kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin % (w/v) κC fonksiyonu olarak değişimi.

Çizelge 5.8 : PAAm- κC karışık jelinin şişme süreci sonucunda sabit sıcaklıklarda farklı % (w/v) κC derişiminde deneysel olarak hesaplanan parametreler.

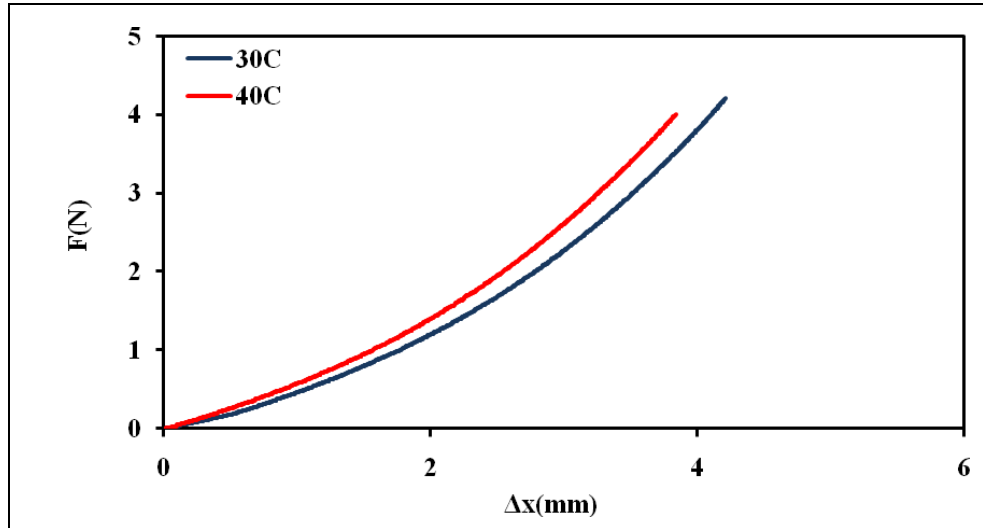
T (°C)	% (w/v) κC	τ_I (dk)	$D_{0I} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_w (dk)	$D_{0w} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_v (dk)	$D_{0v} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
30	0.5	333.33	0.53	111.11	0.97	166.66	0.72
	1	1000.00	0.12	142.85	0.86	200.00	0.47
	1.5	500.00	0.25	142.85	0.90	166.66	0.99
	2	333.33	0.26	111.11	3.84	142.85	1.85
	2.5	200.00	0.33	90.90	4.16	125.00	3.69
	3	166.67	0.76	55.55	8.95	58.82	6.22
40	0.5	71.42	5.81	58.82	3.06	58.82	6.22
	1	32.57	6.29	43.47	3.44	55.00	6.23
	1.5	26.73	9.22	38.46	3.51	52.63	7.20
	2	25.00	10.05	34.48	5.60	37.03	7.38
	2.5	23.52	14.05	33.00	8.15	33.33	8.07
	3	22.72	22.03	20.00	39.98	27.77	22.14
50	0.5	91.74	4.73	62.50	1.47	62.50	6.17
	1	62.89	4.93	54.05	2.82	58.82	6.21
	1.5	57.14	8.76	41.66	3.25	54.05	6.67
	2	56.81	9.18	37.04	3.41	40.00	6.83
	2.5	48.30	12.72	35.71	4.38	37.00	7.52
	3	34.01	18.10	27.77	24.39	35.71	7.79
60	0.5	166.66	4.54	63.29	1.32	83.33	1.24
	1	142.85	4.69	62.50	2.11	62.50	1.94
	1.5	125.00	6.75	47.61	2.34	55.55	2.00
	2	111.11	8.41	47.16	2.82	41.66	4.06
	2.5	100.00	9.35	42.30	3.53	40.90	4.49
	3	37.03	13.95	28.54	5.24	40.00	4.60

5.1.4 Esneklik davranışları

Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin esneklik ölçümleri 25, 30, 40, 50, 60 $^{\circ}\text{C}$ ' de % 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 (w/v) κ C jelleri için gerçekleştirilmiştir.

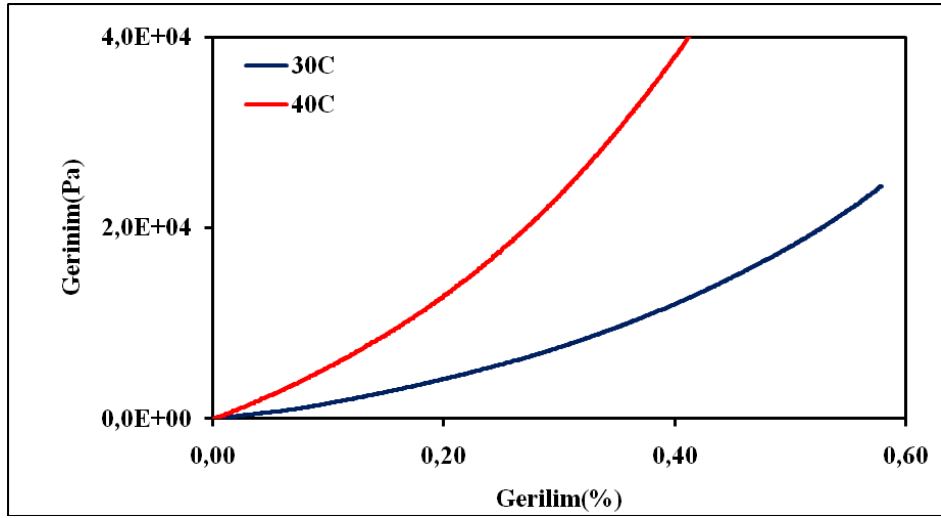
5.1.4.1 Sıcaklık etkisi

Şekil 4.7' deki gibi PAAm- κ C karışık jeli sıkıştırılarak elde edilen kuvvet-sıkıştırma eğrileri Şekil 5.30' da verilmiştir. Ağ yapının içindeki monomerlerin etkileşimleri sonucu meydana gelen çekici kuvvet artarken denge durumunda bağlar arasında uzaklık kısalır. Diğer taraftan PAAm- κ C karışık jelinde sıcaklık arttırılırsa, şişmiş denge durumundaki jelin monomerleri arasındaki etkileşim, kuvvetlerin dengede olduğu durumdan daha güçlüdür. Diğer bir deyişle, PAAm- κ C karışık jeli bozunmadan etkilenir.

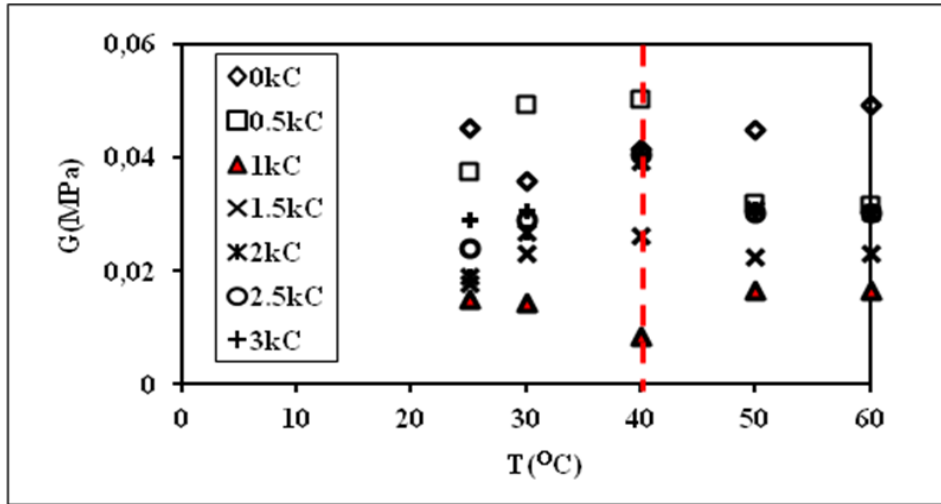


Şekil 5.30 : Şişmiş denge durumundaki % 2.5 (w/v) katkıli PAAm- κ C karışık jelinin 30 ve 40 $^{\circ}\text{C}$ ' de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.

Kuvvet- sıkıştırma eğrilerinden elde edilen gerinim&gerilim eğrileri Şekil 5.31' de tanımlanmıştır. Şekil 5.31' den elde edilen esneklik modülü, sıcaklık fonksiyonu olarak Şekil 5.32' deki grafik elde edilir. Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin yaklaşık 40 $^{\circ}\text{C}$ civarına kadar esneklik modülü artmaktadır. Diğer taraftan, 40 $^{\circ}\text{C}$ ' den sonra esneklik modülü azalmaktadır. Esneklik ölçüm sonuçları da göstermiştir ki, $T=40^{\circ}\text{C}$ PAAm- κ C karışık jelinde kritik sıcaklıktır. Çünkü 40 $^{\circ}\text{C}$ ' den önce PAAm- κ C jeli ısı veren, 40 $^{\circ}\text{C}$ ' den sonra ise ısı alan sistem olarak davranmaktadır. Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C jelinde osmotik basınçtan dolayı $T= 40^{\circ}\text{C}$, PAAm- κ C jelinde esnekliğin kritik sıcaklığıdır[133, 135].



Şekil 5.31 : Şişmiş denge durumundaki % 2.5 (w/v) katkılı PAAM-κC karışık jelinin farklı sıcaklıklarda gerinim & gerilim eğrileri.



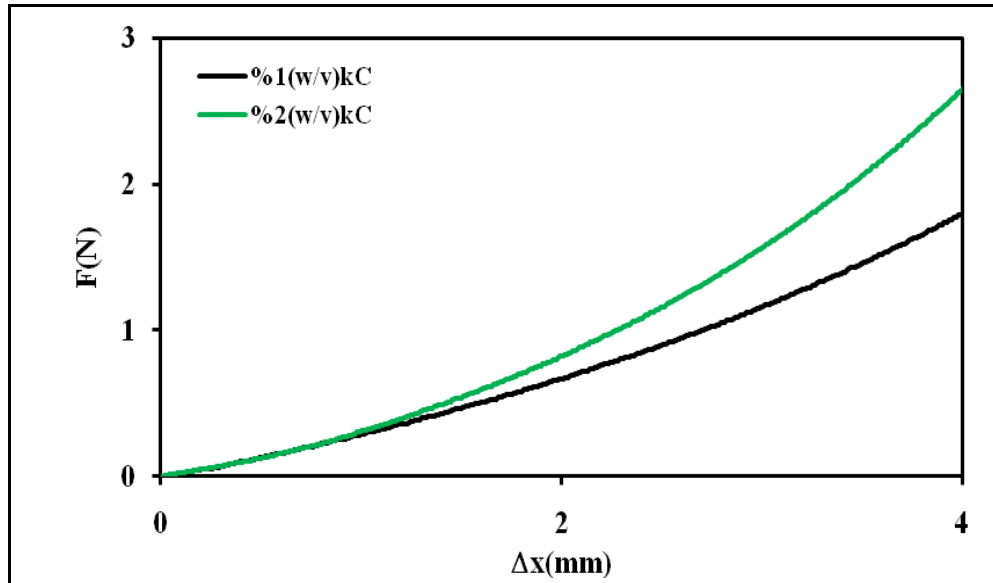
Şekil 5.32 : Şişmiş denge durumundaki PAAM-κC karışık jelinin farklı sıcaklıklarda elde edilen esneklik modülünün sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 5.9 : Esneklik modülünün farklı % (w/v) κ C derişimi sıcaklıkla değişimi.

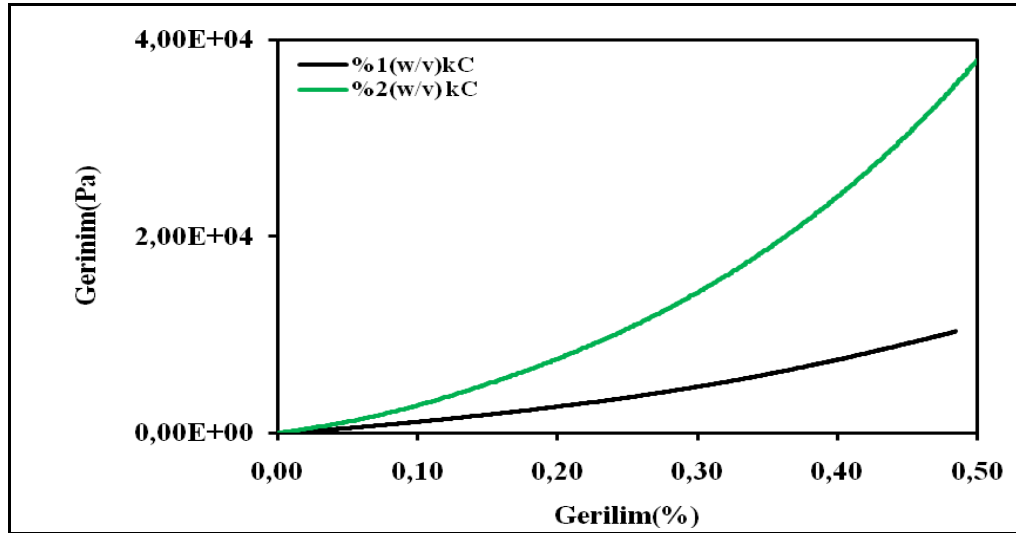
Numune		Sıcaklık				
PAAm	(w/v) κ C	25 ⁰ C	30 ⁰ C	40 ⁰ C	50 ⁰ C	60 ⁰ C
		G(MPa)	G(MPa)	G(MPa)	G(MPa)	G(MPa)
2M	0	0.0452	0.0358	0.0415	0.045	0.0492
	0.5	0.0374	0.0492	0.0504	0.0318	0.0316
	1	0.015	0.0145	0.0085	0.0167	0.0166
	1.5	0.018	0.0231	0.0264	0.0225	0.0232
	2	0.019	0.0268	0.0394	0.0309	0.0304
	2.5	0.024	0.0292	0.0405	0.0304	0.0303
	3	0.029	0.0307	0.0405	0.0306	0.0306

5.1.4.2 Derişim etkisi

Şekil 4.7’ deki gibi PAAm- κ C karışık jeli sıkıştırılarak elde edilen kuvvet-sıkıştırma eğrileri ve gerinim&gerilim eğrileri Şekil 5.33 ve Şekil 5.34’ te tanımlanmıştır.

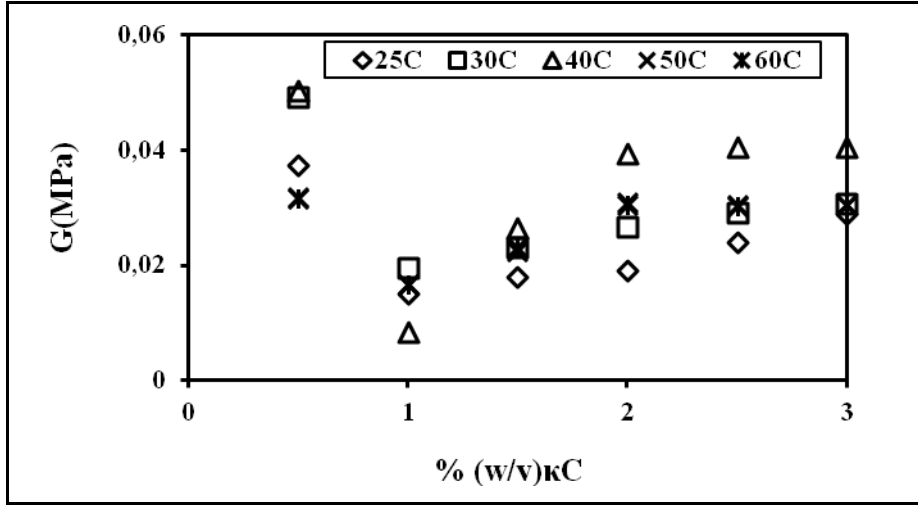


Şekil 5.33 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin % 1 ve 2 (w/v) κ C derişimlerinde 50 ⁰C’ de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.



Şekil 5.34 : Şişmiş denge durumundaki PAAM-κC karışık jelinin % 1 ve 2 (w/v) derişimlerinde 50 °C’ de gerinim&gerilim eğrileri.

Şekil 5.33 ve Şekil 5.34’ ten de görüldüğü gibi kritik sıcaklıktan sonra 50 °C’ de κC derişimi arttırıldıkça PAAM- κC karışık jel sisteminde çekici kuvvetlerin dengesi değişmektedir. Şekil 5.34’ ten hesaplanan esneklik modülünün κC derişimine göre değişimi Şekil 5.35’ de yer almaktadır. Şekil 5.32’ den de görüldüğü gibi şişmiş denge durumundaki PAAM- κC karışık jelinin yaklaşık % 1 (w/v) κC derişim civarına kadar esneklik modülü azalmaktadır ve % 1 (w/v) κC’ den sonra esneklik modülü artmaktadır. %1 (w/v) κC’ ye kadar olan azalmanın, esneklik serbest enerjisinde yüklü grupların elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.35’ da esneklik modülündeki ilk bölgedeki azalma PAAM-κC karışık jelinde κC derişiminin artmasıyla açıklanabilir. Çünkü, akrilamit monomerleri suyu seven monomerlerdir. 2M PAAM içinde κC derişimi arttıkça suya karşı yüksek suyu absorblama eğilimi azalır.

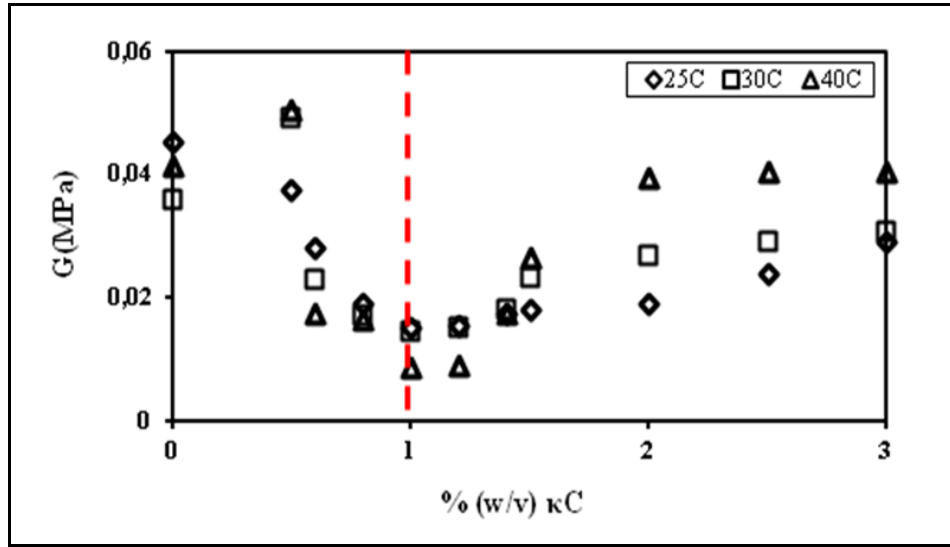


Şekil 5.35 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin farklı κ C derişimlerinde elde edilen esneklik modülünün κ C derişim değışimi.

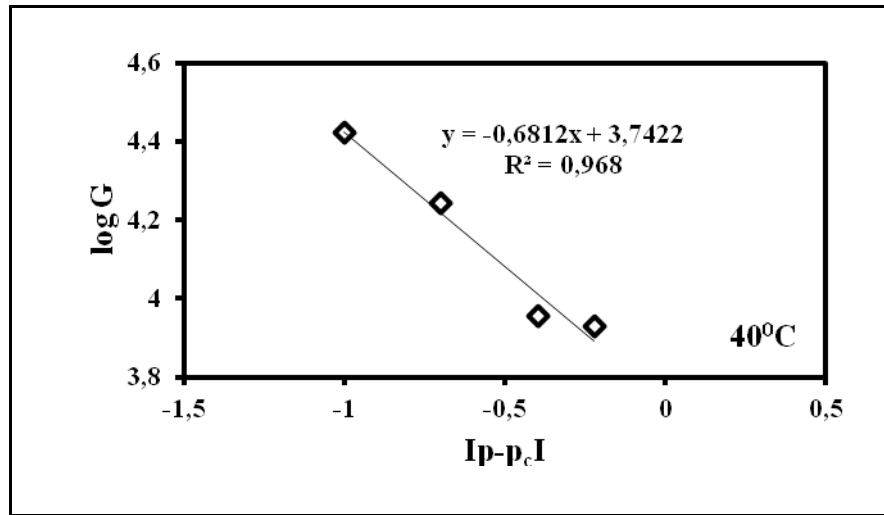
Özetle; esneklik modülünün % 1 (w/v) κ C’ den sonra artması şu şekilde açıklanabilir. Monomerler ve makro yapıların hareketi reaksiyon ortamındaki viskozitenin azalmasına sebep olur ve düşük κ C derişimlerinde PAAm monomerleri fazla olmasından dolayı yüksek çapraz bağılı yapı olarak davranır[130].

5.1.4.3 Evrensellik

PAAm- κ C karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği % 1 (w/v) κ C’ den sonraki bölgeye uygulanmıştır. % 0- 1 (w/v) κ C bölgesinde esneklik modülü azalmaktadır. Bu bölgede evrensellik modeli uygulamamaktadır. % 1 (w/v) κ C ‘ den sonra esneklik modülünün derişime göre türevi alınırsa esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri bulunmuş olur. $\log G$ & $\log p$ değışiminden p_c değeri % 1.6 (w/v) κ C olarak bulunmuştur. Şekil 5.36’ daki değışim 0 ve 0 bölümlerinde açıklanmıştır.



Şekil 5.36 : Şişmiş denge durumundaki PAAm-κC karışık jelinin farklı κC derişimlerinde elde edilen 25, 30 ve 40 °C’ deki esneklik modülünün κC derişim değışimi.



Şekil 5.37 : 40 °C’ de esneklik modülünün, % (w/v) κC derişimine göre logaritmik değışimi

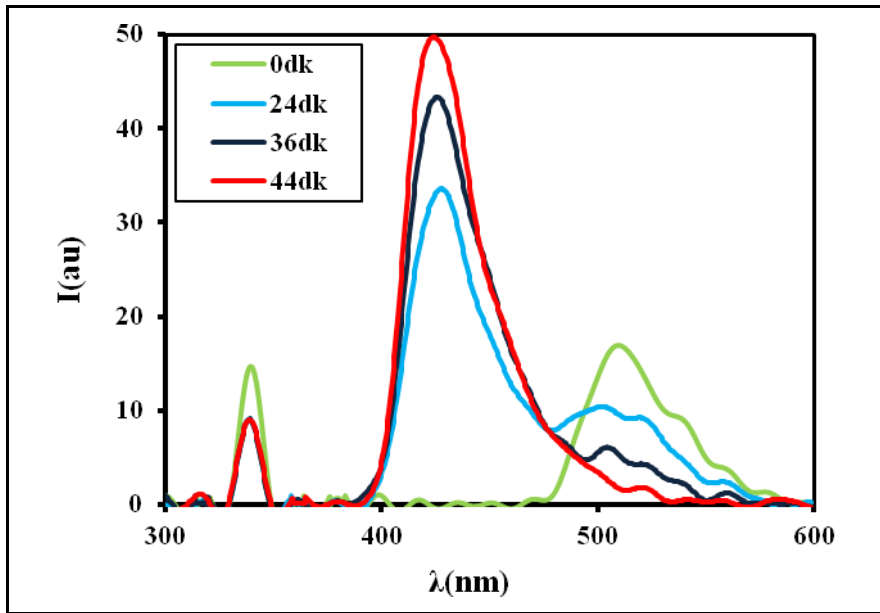
Buna göre, eşitlik (2.55) kullanılırsa, PAAm- κC karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y 0.68 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, Çizelge 2.3’ de verilen ve Sahimi’ nin’ “*Application of Percolation Theory*” kitabında tanımlanan sonuçları ile uyumlu çıkmıştır[95]. PAAm- κC karışık jelinin esnekliği, % 1- 1.6 (w/v) κC bölgesinde süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi (*superelastic percolation network* (SEPN)) ile uyumlu çıkmıştır.

5.2 PAAm- PNIPAAm Karışık Jelleri

PAAm- PNIPAAm karışık jelleri % 0- 100 arasında farklı (%) molar PNIPAAm derişimlerinde hazırlandı. Hazırlanan bu karışık jelin jelleşme, kuruma, şişme ve esneklik davranışları incelendi. Bu ölçümlere, sıcaklığın ve PNIPAAm derişiminin etkisi araştırılmıştır.

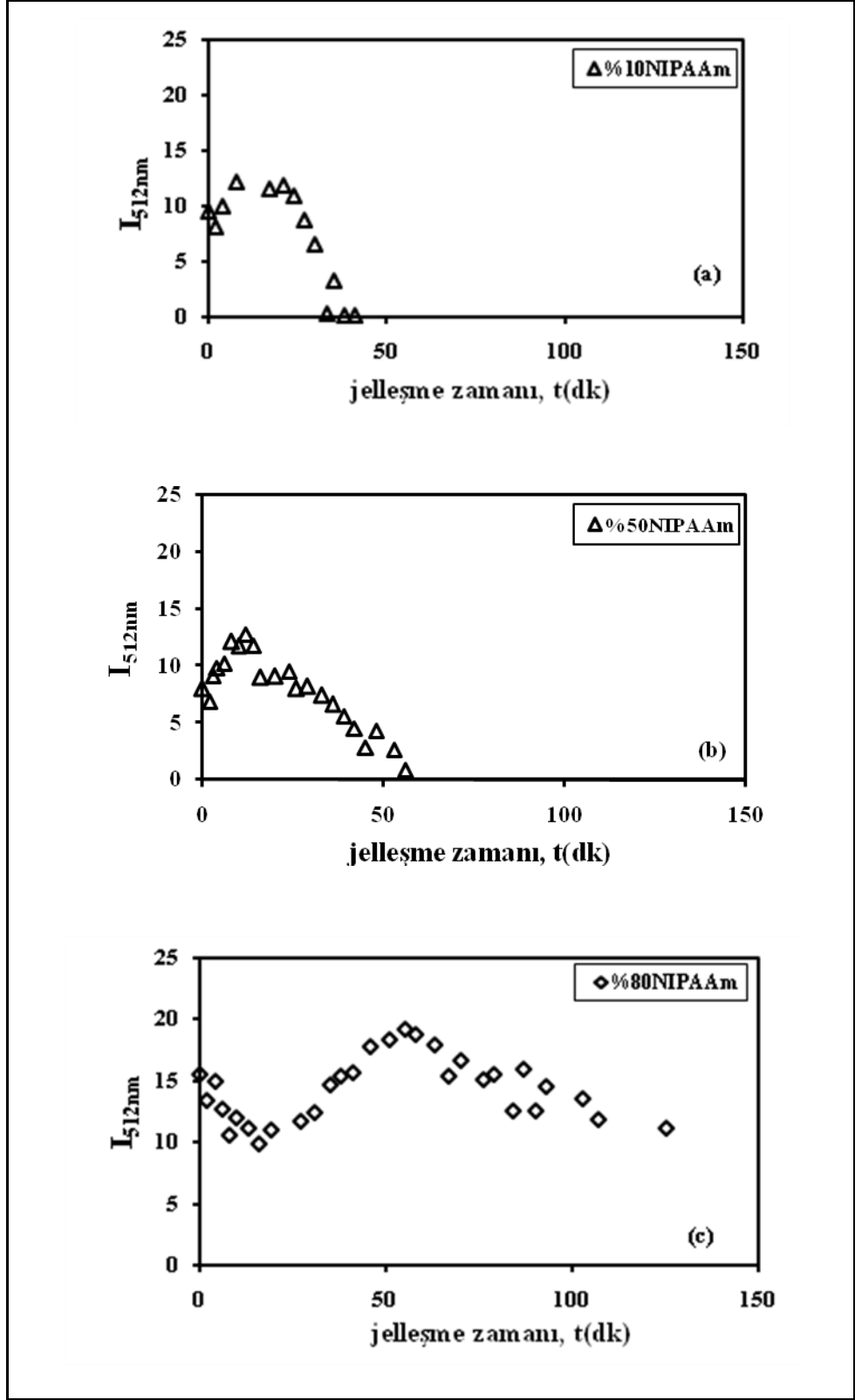
5.2.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler

Şekil 5.38' den de görüldüğü gibi reaksiyonun başlarında floresans moleküle ait emisyon spektrumu sadece 512 nm' de tek bir pike sahiptir. Reaksiyon zamanının ilerlemesi ile emisyon spektrumunda 427 nm civarında yeni bir pik oluşur. Belli bir zaman süresi içinde 512 nm' deki pik azalırken 427nm' deki pik artış gösterir. Şekil 5.38' te % 90 PAAm- % 10 PNIPAAm jelleşme sırasındaki piranin aromatik molekülüne ait floresans emisyon spektrum eğrisi görülmektedir.

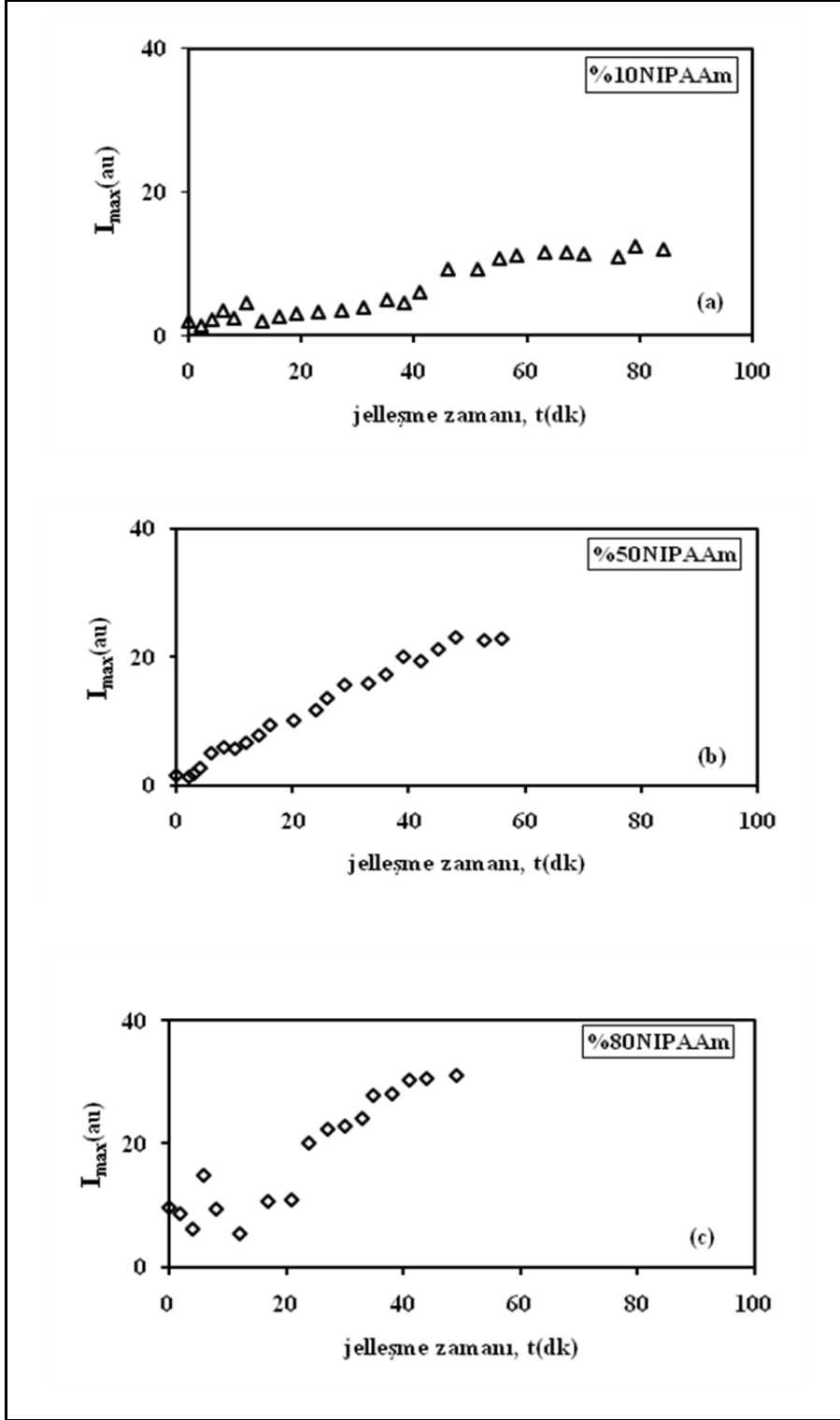


Şekil 5.38 : Farklı reaksiyon zamanlarında % 10 molar derişimli PAAm- PNIPAAm karışık jelindeki floresans molekülüne ait emisyon spektrum eğrileri.

Şekil 5.39' da farklı PAAm- PNIPAAm derişimleri için 512 nm' de maksimum ışık şiddetinin zamana bağlı grafikleri görülmektedir. Şekil 5.39 (a) ve (b)' den de görüldüğü gibi serbest piraninlerin ışık şiddeti belli bir noktaya kadar artmakta ve sonra sıfıra düşmektedir.



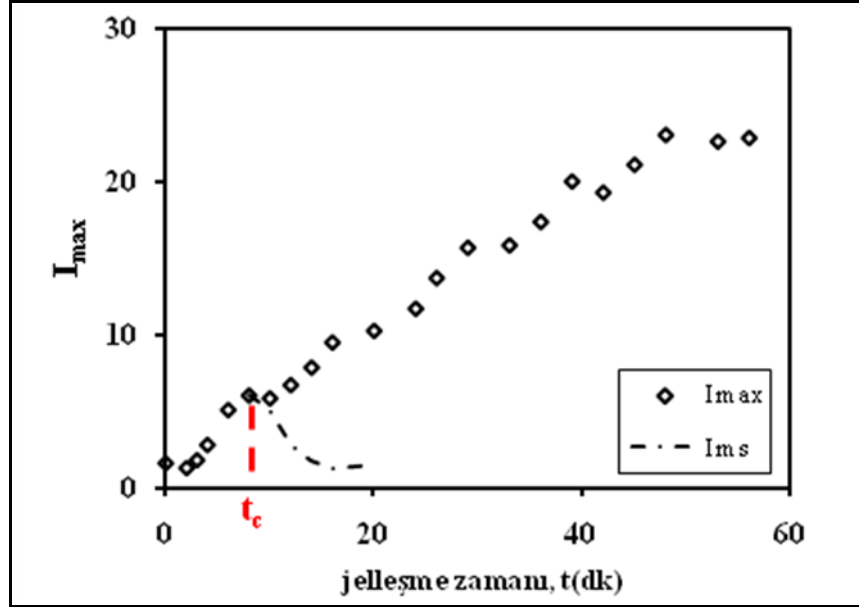
Şekil 5.39 : PAAm- PNIPAAm polimerizasyonu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı (a) % 10 molar NIPAAm, (b) % 50 molar NIPAAm ve (c) % 80 molar NIPAAm değerleri için değişimi.



Şekil 5.40 : (a) % 10 NIPAAm, (b) % 50 NIPAAm ve (c) % 80 NIPAAm derişimlerinde jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değişimi.

Bu durum düşük NIPAAm derişimlerinde Şekil 5.39(c)' de serbest piraninlerin ışık şiddeti belli bir noktaya kadar artmakta ancak az ışık şiddeti sıfırlanmamaktadır. Bu da bize reaksiyonun sonunda hala reaksiyona girmemiş monomerlerin olduğunu

göstermiştir. Jel noktasına veya t_c jelleşme zamanına karar verebilmek için PAAm- κ C sisteminde olduğu gibi dilatometrik yöntem kullanılmıştır. Şekil 5.40’ da farklı monomer derişimleri için jelleşme sırasında bağlanan piranin moleküllerinin maksimum dalga boyundaki şiddet, I_{max} değerinin reaksiyon zamanına göre değişimi verilmiştir.

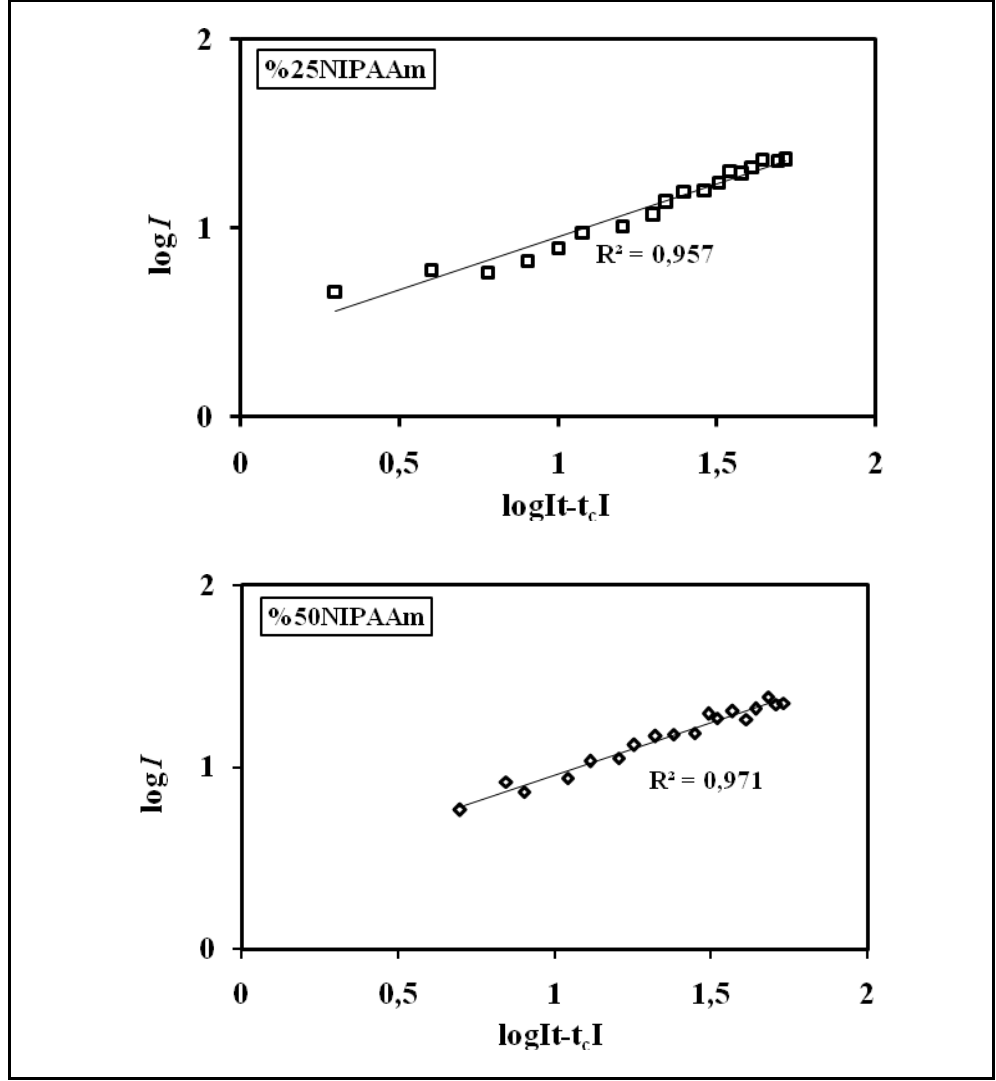


Şekil 5.41 : PAAm- PNIPAAm ağ yapı oluşumunda bağlı piranin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.

Jelleşme sonrası oluşan küçük kümelerden gelen katkı I_{ct} ’ yi belirlemek için PAAm- κ C’ de olduğu gibi Şekil 5.41’ de PAAm- PNIPAAm ağ yapı sistemi için çizdirilmiştir. Şekil 5.42’ de jel kesrine ait eğrilerinin (a) % 25 NIPAAm, (b) % 50 NIPAAm derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri $C/C^+ = 0.28$ için yer almaktadır. Bu eğrilerden hesaplanan β değerleri Çizelge 5.10’ da bulunmaktadır. Bu çizelgeden de görüldüğü üzere PAAm- PNIPAAm ağ yapısının evrenselliği sızma teorisi ile uygunluk göstermiştir. Sistemdeki NIPAAm oranı arttıkça jelleşme süresinin geciktiği gözlemlenmiştir. 2M, % 100 NIPAAm jel sisteminde opak bir yapı söz konusu olduğundan, ağ yapı oluşumunun evrenselliği açıklanamamıştır.

Çizelge 5.10 : Farklı PAAm- PNIPAAm derişimleri için deneysel olarak hesaplanan t_c ve β kritik üsteli.

PAAm [M]	BIS [M]	NIPAAm[M]	t_c (s)	C^-/C^+	β
2.0	0.013	0	300±5	1	0.92
				0.37	0.5
				0.28	0.55
				0.23	0.52
				0.1	0.52
1.8	0.013	0.2	300±5	1	0.85
				0.37	0.52
				0.28	0.55
				0.23	0.55
				0.1	0.46
1.6	0.013	0.4	420±5	1	0.75
				0.37	0.63
				0.28	0.66
				0.23	0.65
				0.1	0.7
1.5	0.013	0.5	480±5	1	1.06
				0.37	0.63
				0.28	0.6
				0.23	0.61
				0.1	0.56
1.0	0.013	1.0	600±5	1	0.95
				0.37	0.58
				0.28	0.57
				0.23	0.55
				0.1	0.44
0.5	0.013	1.5	1080±5	1	0.88
				0.37	0.4
				0.28	0.32
				0.23	0.33
				0.1	0.34
0.4	0.013	1.6	1500±5	1	0.87
				0.37	0.37
				0.28	0.37
				0.23	0.31
				0.1	0.31
0.2	0.013	1.8	1800±5	1	0.86
				0.37	0.45
				0.28	0.36
				0.23	0.32
				0.1	0.33
0.0	0.013	2	-	1	Opak
				0.37	
				0.28	
				0.23	
				0.1	



Şekil 5.42 : $C^-/C^+ = 0.28$ jel kesrine ait eğrilerinin % 25 NIPAAm ve % 50 NIPAAm molar derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik üs, β hesaplanmıştır.

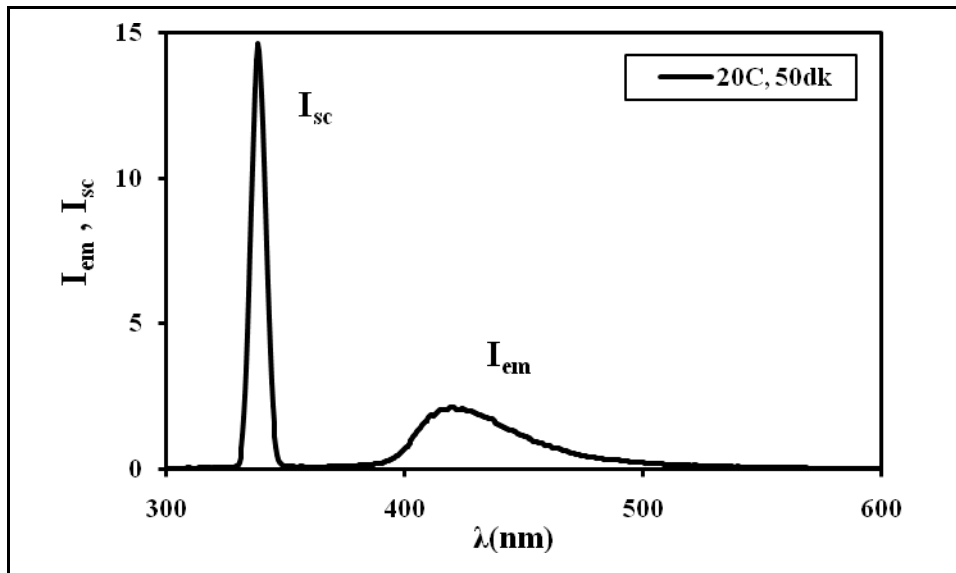
Bu deney sonuçlarına göre, PAAm- PNIPAAm karışık jelinin ağ yapı oluşumunda NIPAAm oranı arttırıldıkça jelleşme süresi gecikmektedir. β kritik üstelleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, sızma teorisi ile uyumlu çıkmıştır[195]. Sonuç olarak; saf jellerin oluşumu için tanımlanan istatistik teorilerinin; sızma ve klasik, PAAm- PNIPAAm karışık polimer sisteminin evrenselliğini tanımlamak için de kullanılabileceği görülmüştür.

5.2.2 Kuruma davranışları

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma sürecinde farklı % 0- 100 molar NIPAAm derişimlerinde hazırlanmış jeller kullanılmıştır. Hazırlanan bu jellerden hem spektroskopik hem de ağırlık ve hacim ölçümleri alabilmek için disk şeklinde eşit kalınlıklarda kesildikten sonra Şekil 4.4’ deki gibi yerleştirilmiştir.

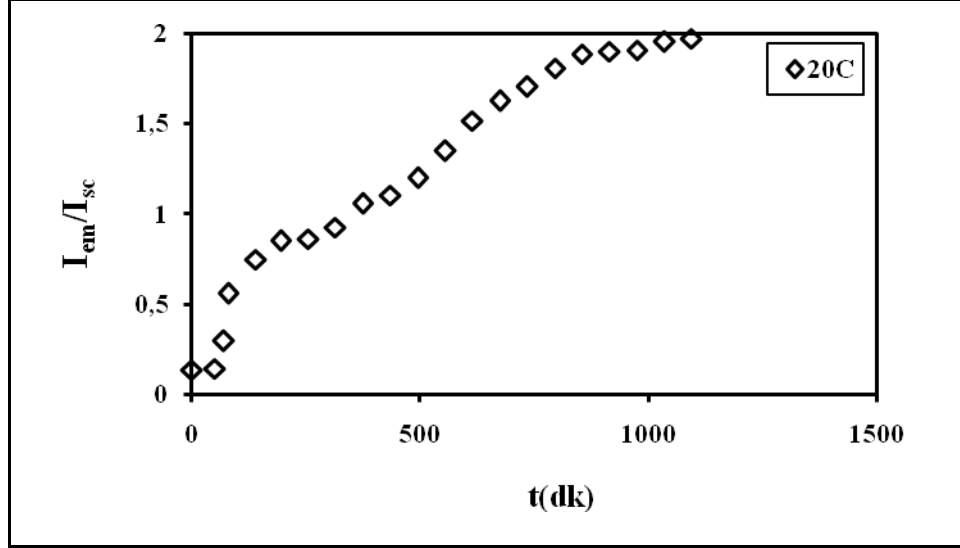
5.2.2.1 Sıcaklık etkisi

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin sıcaklık etkisi 20, 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır. 20 °C’ de % 10 molar NIPAAm derişimi için gerçekleştirilen kuruma deneyinin 50. dakikasında elde edilen floresans ışık şiddetinin değişimi Şekil 5.43’ te verilmiştir.



Şekil 5.43 : % 10 NIPAAm derişimi için 20 °C sıcaklığında kuruma boyunca piraninin molekölünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.

Kuruma deneyleri boyunca kuruma sıcaklığı arttıkça, floresans şiddeti, I_{em} , I_{sc} ’ ya göre artar. I_{sc} ’ daki azalmanın sebebi kuruyan jeldeki bulanıklıktır. Floresans ışık şiddetindeki bu düzeltme, I_{em}/I_{sc} , jeldeki bulanıklık etkisini ortadan kaldırmaktadır. Floresans ışık düzeltilmesi düşünüldüğünde, floresans sönüm mekanizması anlamlı sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır[75]. Burada ki ana düşünce, “frozen blob” ve boşluklardan kaynaklanan ağ yapıyı etkileyen faktörleri ortadan kaldırmaktır[70]. Böylelikle, saçılma ışık şiddetini, karışık jelin bulanıklığı etkilemektedir. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için floresans ışık şiddetine Stern- Volmer eşitliği uygulanır. Düzeltilmiş floresans şiddet değerleri % 10 molar katkılı NIPAAm jeli için, Şekil 5.44’ te verilmiştir.

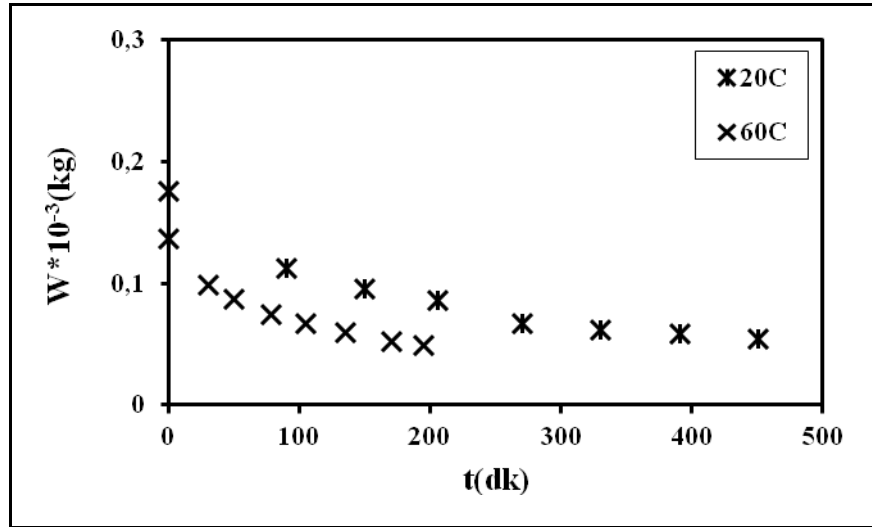


Şekil 5.44 : Düzeltilmiş floresans şiddetinin 20 °C ve % 90 molar NIPAAm değişimi için kuruma süresince değişimi.

Kuruma zamanı, t artarken, kuruyan PAAm- PNIPAAm jelinden ayrılan su nedeniyle piraninlerin sönümü azalır. Ayrıca, sönüm yüksek sıcaklıklarda daha az etkilidir. Bu sonuçları yorumlayabilmek için, kuruma boyunca PAAm- PNIPAAm jeli tarafından emilen floresans ışık şiddeti için floresans sönüm mekanizması, eşitlik (5.4) kullanılır. Kuruyan karışık jel için, W , her bir kuruma adımındaki I değerlerinden hesaplanabilir[189]. Salınan su miktarının, eşitlik (2.85)' e göre değişiminden Çizelge 5.11'de yer alan salınım katsayıları, D_1 hesaplanır. Polimerde suyun geçiş hareketini tanımlamak için salınım katsayısı kullanılabilir. Kuruma, sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, D katsayısı karışık jel sistemde ısısal hareketi tanımlayan önemli bir fiziksel büyüklüktür. Ayrıca, NIPAAm için tanımlanan düşük kritik solüsyon sıcaklık (LCST), polimer grupları arasında suyu seven ile suyu sevmeyen yapılar arasındaki dengeyi tanımlayan kritik sıcaklıktır. Su moleküllerinin hareketi, polimer yapısının içindeki suyu seven ve suyu sevmeyen yapılar arasında gizlidir. Bundan dolayı, salınım katsayısındaki maksimum değerler, düşük kritik solüsyon sıcaklık (LCST)' ye karşılık geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 5.11 : PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma süresince sabit derişim farklı sıcaklıklardaki sonuçları.

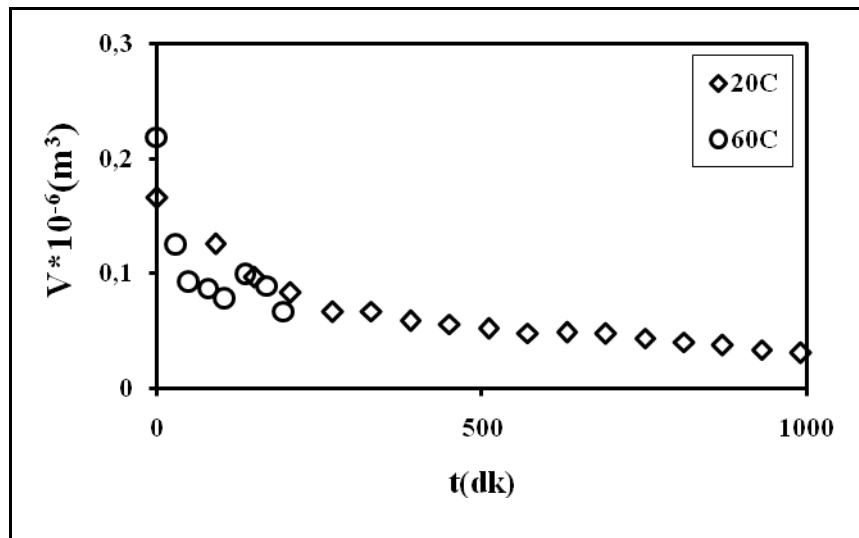
% molar NIPAAm	T (°C)	D_I*10⁻⁹ (m²/s)	D_w*10⁻⁹ (m²/s)	D_v*10⁻⁹ (m²/s)
0	20	12.72	0.38	0.37
	30	14.1	1.29	0.45
	40	15	1.4	0.49
	50	26	3.4	1.58
	60	48.67	4.4	1.81
10	20	39.45	0.41	0.96
	30	42.22	1.35	1.01
	40	46.81	2.37	1.37
	50	61.23	7.14	3.29
	60	52.3	5.44	2.47
25	20	49.35	0.46	1.12
	30	76.79	2.08	1.35
	40	81.03	2.94	1.53
	50	103.4	8.55	4.81
	60	70.65	7.85	4.41
50	20	63.27	0.58	1.27
	30	84.24	2.56	1.43
	40	104	3.01	1.66
	50	106.65	9.84	6.079
	60	98.48	8.03	5.68
75	20	73.21	0.93	1.55
	30	93.3	3.73	1.89
	40	110.33	11.66	8.4
	50	108.86	10.54	7.96
	60	104.29	9.61	7.01
90	20	85.45	1.01	1.58
	30	140.99	13.26	12.22
	40	125.85	11.91	8.75
	50	114.31	11.3	8.36
	60	110	11.24	8.26
100	20		1.02	1.61
	30		13.78	13.26
	40	Opak	12.34	8.86
	50		12.26	8.65
	60		12.16	8.4



Şekil 5.45 : % 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 ve 60 °C 'de kuruma boyunca ağırlık ile zamanın değişimi.

Çizelge 5.11' de D_1 değerleri LCST' ye kadar artar ve daha sonra artan NIPAAm derişimi nedeniyle de azalmaktadır. Diğer taraftan, D_1 değerleri, sabit sıcaklıkta artan NIPAAm derişimi ile artmaktadır. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma deneyi ağırlık ölçümleri farklı NIPAAm derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C' de farklı NIPAAm derişimleri için (5.17) kullanılarak hesaplanan D_w değerleri Çizelge 5.11' de yer almaktadır. D_1 'daki benzer artış ve azalmalar LCST civarında D_w 'da da görölmüştür.

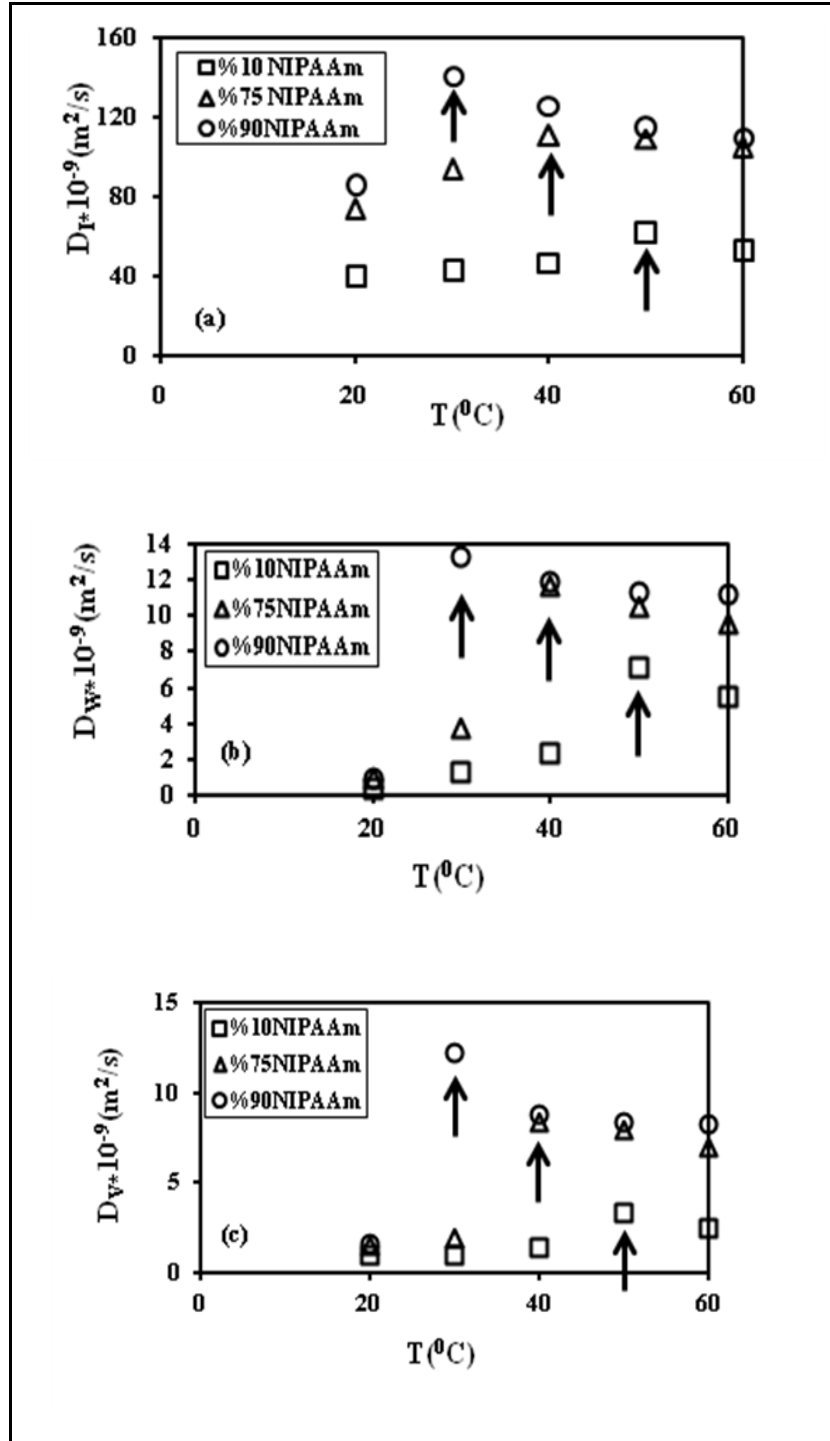
$$\frac{W}{W_\infty} = 2 \left(\frac{D}{\pi a^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5.17)$$



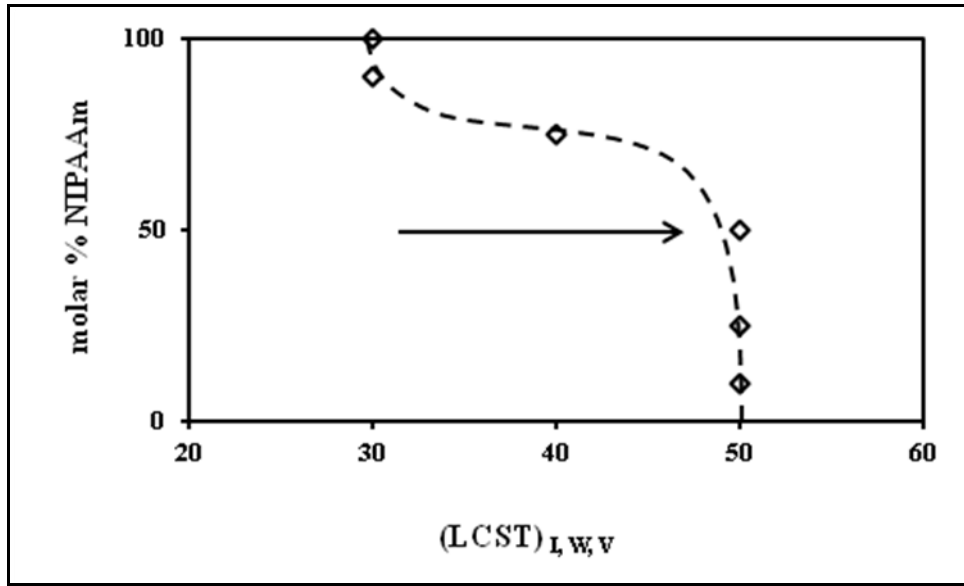
Şekil 5.46 : 20 ve 60 °C sıcaklıklarında % 90 molar NIPAAm derişimi için kuruma boyunca hacim ile zamanın değişimi.

Floresans ölçümü ile eş zamanlı olarak alınan kalınlık ve çap ölçümlerinden PAAm-PNIPAAm karışık jelinin hacimleri hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin değişimi Şekil 5.46' da 20 °C' deki % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimleri için yer almaktadır. Ağırlık ve hacmin lineer olarak değiştiği düşünülmektedir. Eşitlik (5.9) kullanılarak D_v hesaplanmıştır. D_v ' nin değişimi Şekil 5.47(c)' de Çizelge 5.11' de yer almaktadır. D_w ve D_v ' nin değişimi, D_l ile aynıdır. Yüksek NIPAAm derişimlerinin bütün sıcaklıklarında, D_w ve D_v ' nin değişimi, D_l değişiminden büyüktür. Sabit NIPAAm derişiminde farklı sıcaklıklarda PAAm- NIPAAm karışık jelinin kuruması Şekil 5.47 ve Şekil 5.48' de özetlenmiştir. Şekil 5.47' de tüm ölçümlerde en büyük D değerleri LCST' ye karşılık gelmektedir. Sistemden ayrılan su nedeniyle büzüşmüş NIPAAm zincirleri daha hızlı kurur. Diğer taraftan, Şekil 5.48' de NIPAAm derişiminin LCST ile değişimi bulunmaktadır. NIPAAm' nın LCST değeri karışık jel sisteminde en yüksek D değerlerine karşılık gelmektedir. Buradan da görülmektedir ki, karışık jel sisteminde NIPAAm derişimi azaldıkça LCST değeri artmaktadır. Bu nedenle PAAm- PNIPAAm jel sistemi yavaş kurumaktadır. Şekil 5.48' deki ok işareti PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde değişen LCST değerlerinde, kritik NIPAAm derişimini göstermektedir. Çizelge 5.11' den de görüldüğü gibi floresans teknikten bulunan D_l değerleri hacimsel ve ağırlık ölçümlerinden bulunan D_w , D_v değerlerinden büyüktür. Bu durum, kuruyan PAAm-PNIPAAm karışık jelinin farklı mekanizmalara sahip olduğunu göstermektedir. Floresans teknik, karışık jelin mikro yapısı hakkında bize bilgi vermektedir. Çünkü floresans teknik, molekül düzeyinde kuruyan karışık jelin içinde bulunan piraninlerin monomerlere bağlanması ve ağ yapının hareketi hakkında bize bilgi vermektedir. Buna karşın, ağırlık ve hacim ölçümleri, karışık jelin makro boyutta bilgisini vermektedir. Bu yorumlara göre, şunu söyleyebiliriz: kuruma boyunca, zincirlerin hareketi, bütün ağ yapının hareketinden daha hızlıdır. Salınım katsayılarının(D_l , D_w , D_v), T ile değişimi Arrhenius değişimi, eşitlik (5.10) ile incelenirse, Şekil 5.49 elde edilir. Şekil 5.49' daki eğrilerin eğimlerinden elde edilen ΔE değerleri Çizelge 5.12' de yer almaktadır. ΔE_1 ve ΔE_2 enerjileri, LCST' nin altındaki ve üstündeki değerleri tanımlamaktadır. Şekil 5.50' den de görüldüğü gibi, ΔE_1 ve ΔE_2 enerjileri, % 50 molar NIPAAm' ın altında azalan; % 50 molar NIPAAm' ın üstünde ise artan bir değişim göstermiştir. Şekil 5.48 ve Şekil 5.50' deki grafikler karşılaştırıldığında, % 50 molar NIPAAm derişimi, kuruma sürecinde LCST' nin kritik değerinde en düşük

enerjiye sahiptir. Diğer taraftan, PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, NIPAAm zincirlerindeki suyu sevmeyen yapılarının bozulması için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır.



Şekil 5.47 : % 10, 75 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının sıcaklığa göre değışimi.



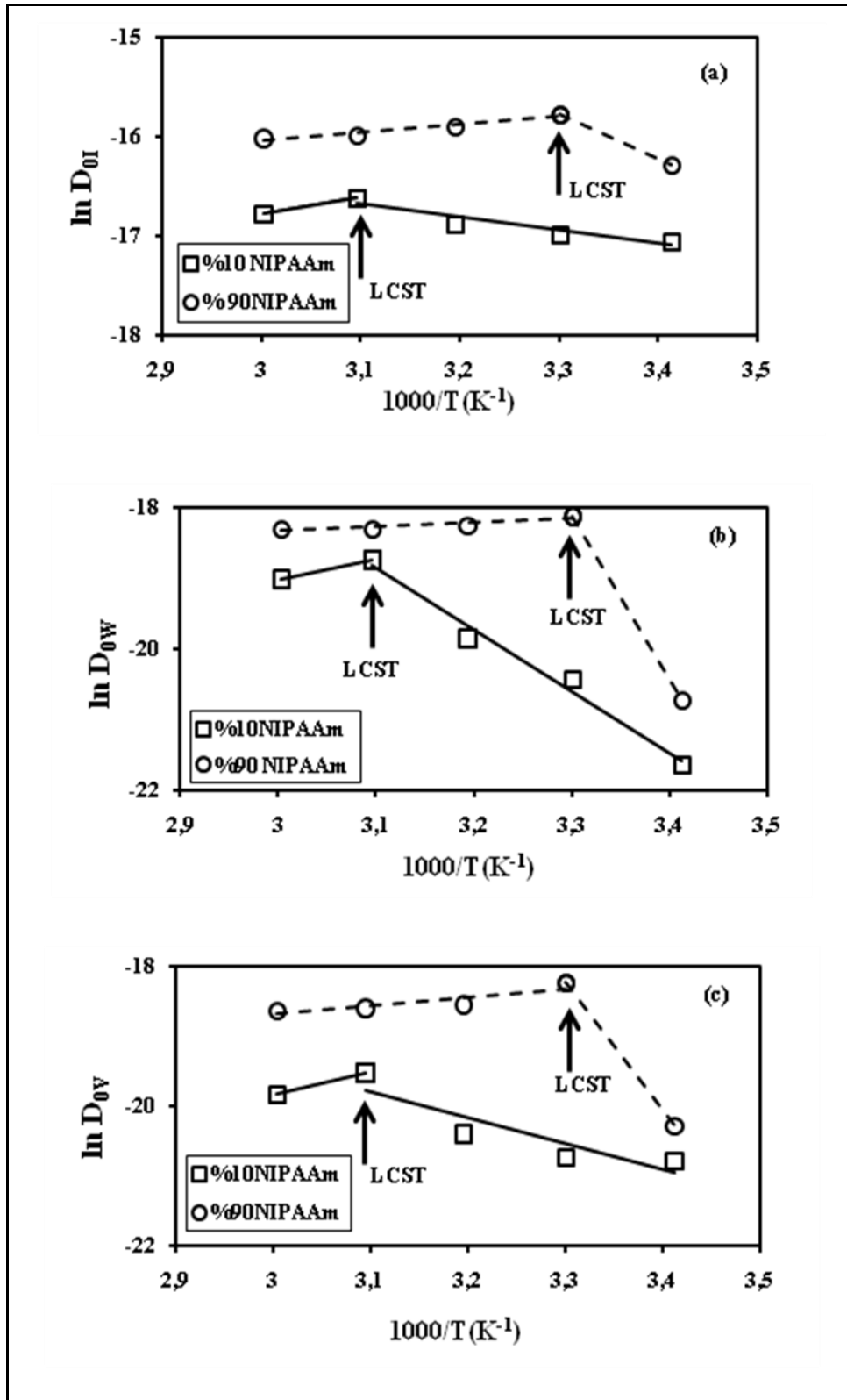
Şekil 5.48 : Kuruma ve şişme süresince floresans, ağırlık ve hacim ölçüm sonuçlarına göre % molar NIPAAm derişiminin LCST' ye göre değişimi.

Bu bölümde, sabit derişimde farklı % molar NIPAAm derişimlerinde PAAm-PNIPAAm karışık jel sisteminin kuruma süreci incelenmiştir. Bu deneyde kullanılan jel sisteminde, akrilamit derişimi azalırken NIPAAm derişimi artmaktadır. LCST (Lower Critical Solution temperature) sıcaklığı saf NIPAAm için literatüre göre 31-35 °C arasında tanımlanmaktadır. Kuruma süresince sabit sıcaklıkta NIPAAm derişimi arttıkça difüzyon katsayısı, LCST sıcaklığına kadar difüzyon katsayısı artmakta, bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Kuruma süresince, karışık jel sisteminde, sabit sıcaklıkta, kritik NIPAAm derişiminin % 50 molar NIPAAm olduğu bulunmuştur.

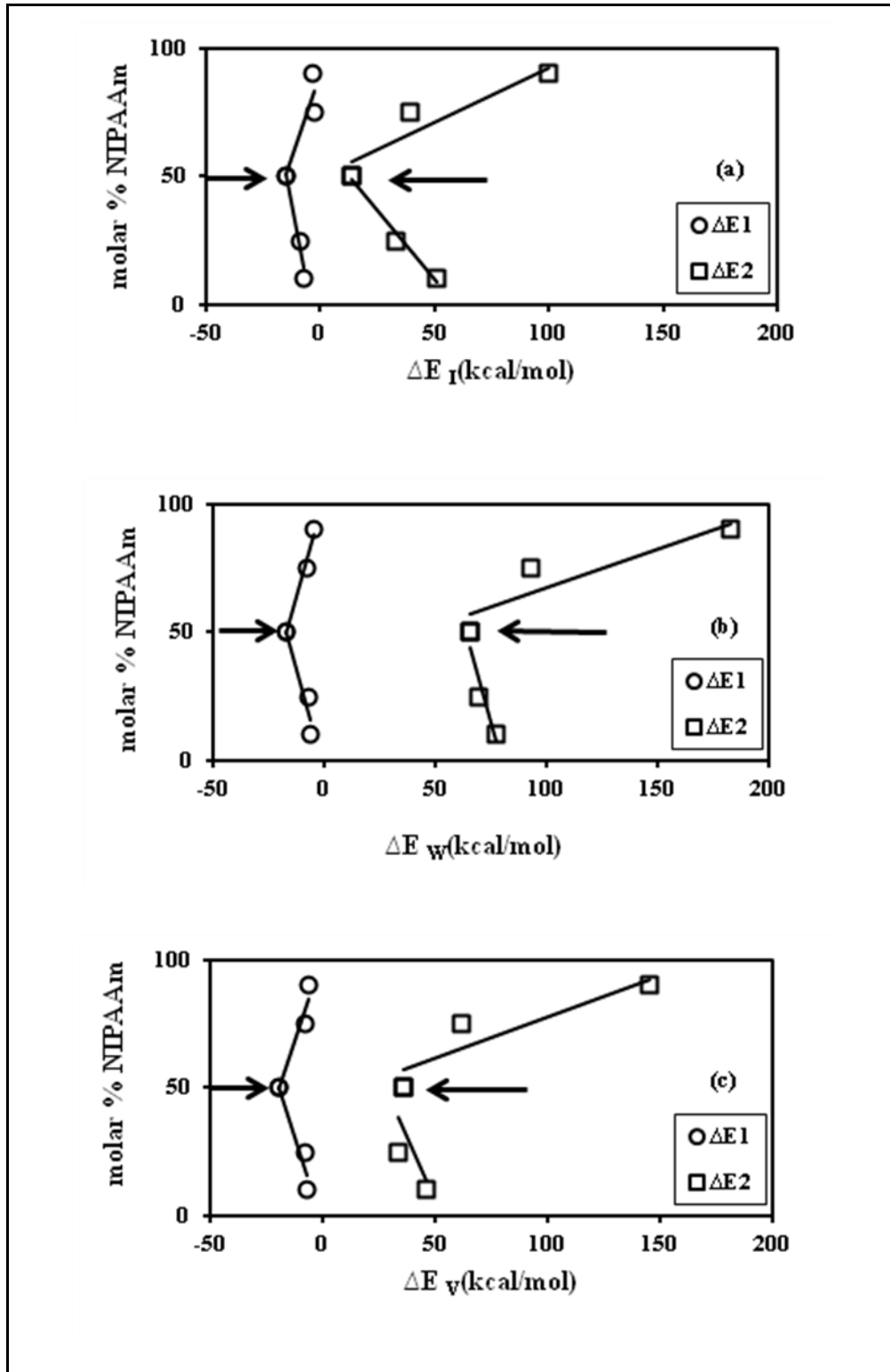
Çizelge 5.12 : Farklı % molar NIPAAm derişimleri için kuruma boyunca hesaplanan enerji değerleri.

% molar NIPAAm	ΔE_{I1} (kJ/mol)	ΔE_{I2} (kJ/mol)	ΔE_{W1} (kJ/mol)	ΔE_{W2} (kJ/mol)	ΔE_{V1} (kJ/mol)	ΔE_{V2} (kJ/mol)
10	-7.62	50.77	-6.61	77.33	-6.65	45.95
25	-8.79	33.37	-7.36	69.33	-7.48	33.63
50	-14.89	13.60	-17.53	65.79	-19.48	36.17
75	-2.33	39.15	-8.07	93.00	-7.52	61.58
90	-3.62	99.77	-4.48	183.19	-6.02	145.59
100	Opak		-3.13	185.28	-5.21	150.00

Karışık jel sisteminde NIPAAm oranı arttıkça LCST sıcaklığı azalmaktadır, Çizelge 5.13' te yer almaktadır. Diğer bir deyişle, akrilamit oranı arttıkça LCST sıcaklığı artmaktadır. Bu deney sonuçları, literatür ile uyumlu çıkmıştır[102].



Şekil 5.49 : Farklı NIPAAm derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının Arrhenius değişimine göre değişimi.



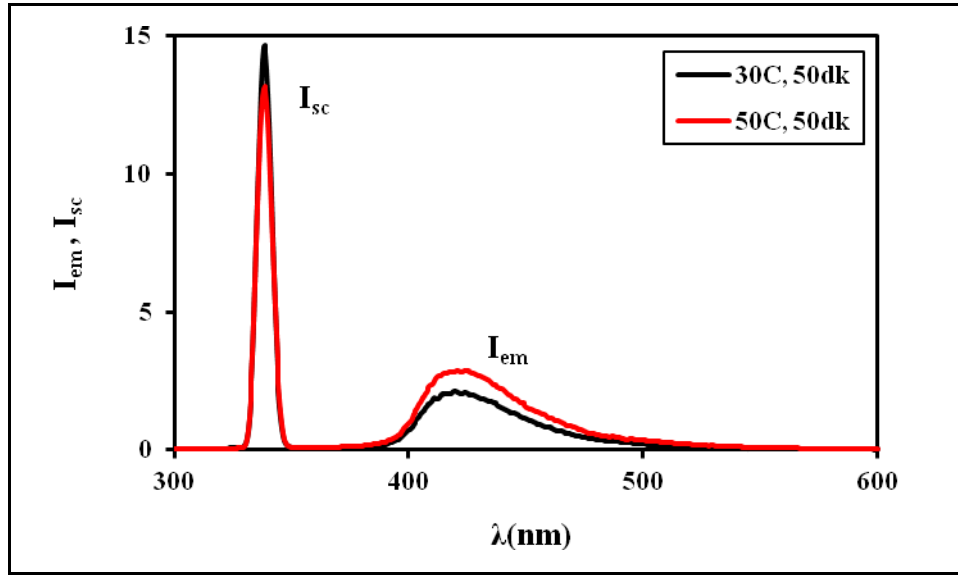
Şekil 5.50 : Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinde enerjinin NIPAAm derişimi ile değişimi.

Çizelge 5.13 : Kuruma ve Şişme süresince farklı NIPAAm derişimlerinde LCST değerleri.

% molar PAAm	% molar NIPAAm	$D_{\max}$ veya $\tau_{\min}$ sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
100	0	Opak
90	10	50
75	25	50
50	50	50
25	75	40
10	90	30
0	100	30

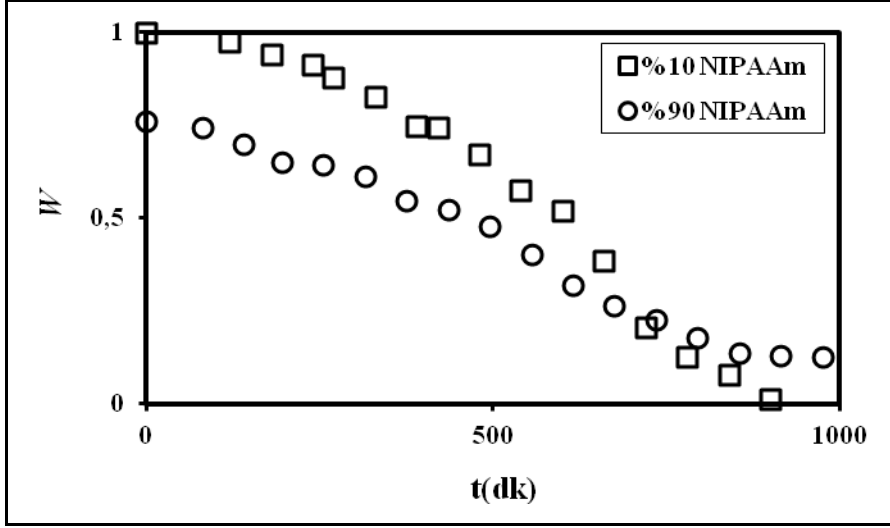
5.2.2.2 Derişim etkisi

PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde derişim etkisini incelemek için farklı % molar NIPAAm derişimlerinde hazırlanan jeller sabit 20, 30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında kuruma davranışları incelendi.



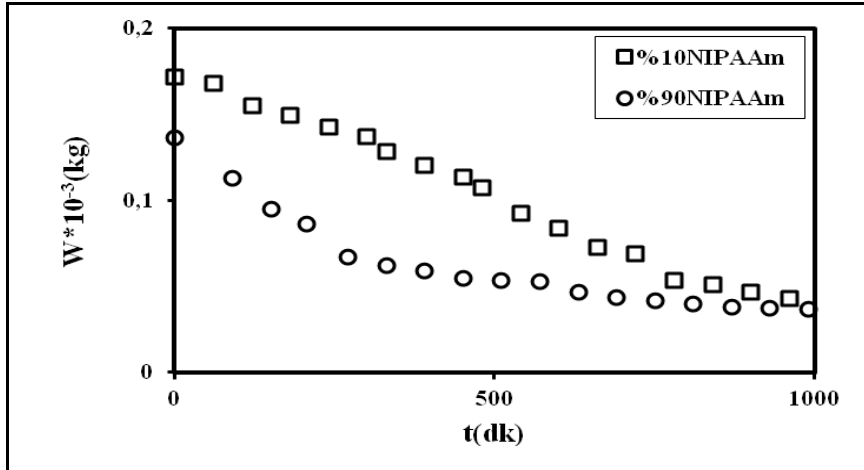
Şekil 5.51 : % 10 molar NIPAAm derişimi için 30 $^{\circ}\text{C}$ ve 50 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında kuruma boyunca piraninin molekülünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.

Tüm sıcaklıklarda floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın ve dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak takip edildi. Şekil 5.51’ den de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla beraber, I_{em} artarken, I_{sc} azalmaktadır. Bu süreci tanımlayan Stern- Volmer eşitliği, (2.85) kullanılarak Şekil 5.52 elde edilebilir.



Şekil 5.52 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C' de kuruma boyunca W & t ile değişimi.

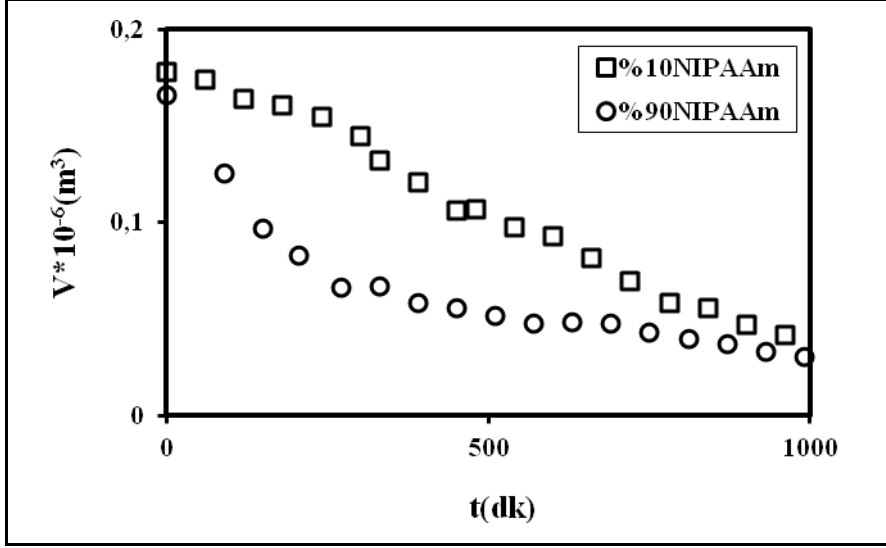
Bu veriler hareketli difüzyon modeli olarak tanımlanan eşitlik (2.85) kullanılarak, elde edilen grafiğin eğiminden salınım katsayısı, D_1 bulunur. Bulunan D_1 değerleri ve Çizelge 5.14' de yer almaktadır. Sabit sıcaklıkta artan NIPAAm derişimi ile D_1 değerleri de artmaktadır. Bu durum, PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde söndürücü etkisi bulunan suyun çabuk buharlaşmasından kaynaklanmıştır. Çünkü NIPAAm, akrilamite göre daha az su tutma özelliğine sahiptir. Diğer taraftan düşük katkılı NIPAAm numuneleri çok yavaş kururken, yüksek katkılı NIPAAm jellerine göre daha küçük D_1 değerlerine sahiptirler.



Şekil 5.53 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C' de kuruma boyunca ağırlık ölçümleri sonucu elde edilen W (kg) & kuruma zamanı değişim grafiği.

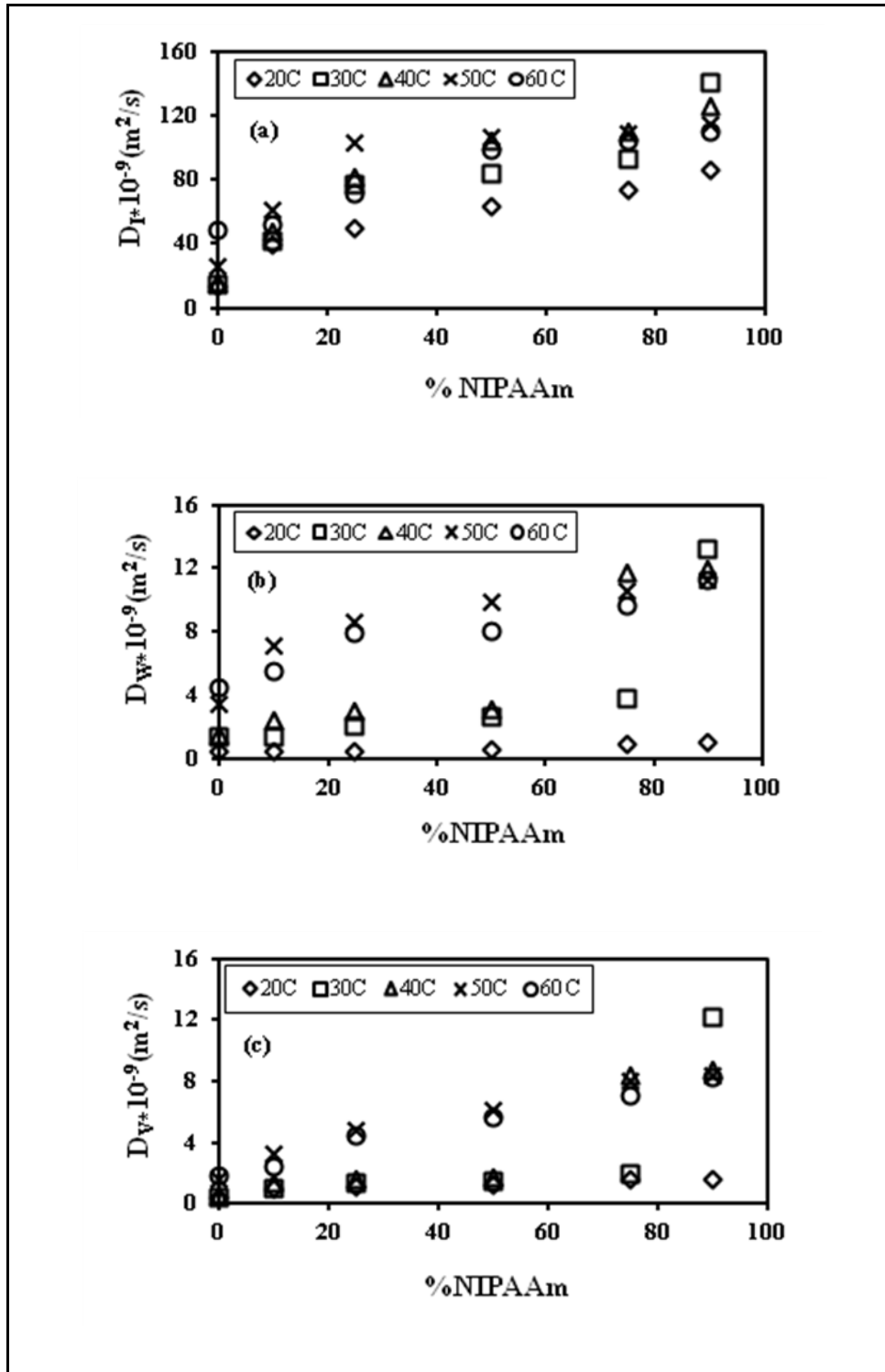
Çizelge 5.14 : PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma süresince sabit sıcaklık, farklı % molar NIPAAm derişimlerdeki sonuçları.

T (°C)	% molar NIPAAm	D_i*10⁻⁹ (m²/s)	D_w*10⁻⁹ (m²/s)	D_v*10⁻⁹ (m²/s)
20	0	12.72	0.38	0.37
	10	39.45	0.41	0.96
	25	49.35	0.46	1.12
	50	63.27	0.58	1.27
	75	73.21	0.93	1.55
	90	85.45	1.01	1.58
	100	opak	1.02	1.61
30	0	14.1	1.29	0.45
	10	42.22	1.35	1.01
	25	76.79	2.08	1.35
	50	84.24	2.56	1.43
	75	93.3	3.73	1.89
	90	105.8	3.86	1.91
	100	opak	3.98	1.96
40	0	15	1.4	0.49
	10	46.81	2.37	1.37
	25	81.03	2.94	1.53
	50	104	3.01	1.66
	75	110.33	11.66	8.4
	90	125.85	11.91	8.75
	100	opak	12.34	8.86
50	0	26	3.4	1.58
	10	61.23	7.14	3.29
	25	103.4	8.55	4.81
	50	106.65	9.84	6.079
	75	108.86	10.54	7.96
	90	114.31	11.3	8.36
	100	opak	12.26	8.65
60	0	48.67	4.4	1.81
	10	52.3	5.44	2.47
	25	70.65	7.85	4.41
	50	98.48	8.03	5.68
	75	104.29	9.61	7.01
	90	110	11.24	8.26
	100	opak	12.16	8.4



Şekil 5.54 : % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinin 20 °C’ de kuruma boyunca hacim hesaplaması sonucu elde edilen $V(m^3)$ & kuruma zamanı değişim grafiği.

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma deneyi ağırlık ölçümleri farklı % molar NIPAAm derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C’ de farklı % molar NIPAAm derişimleri için (5.17) kullanılarak hesaplanan D_w değerleri Şekil 5.55 ve Çizelge 5.14’ de yer almaktadır. D_I ’ daki benzer artış ve azalmalar LCST civarında D_w ’ da da görölmüştür. Floresans ölçümü ile eş zamanlı olarak ağırlık, kalınlık ve çap ölçümleri alınmıştır. Ağırlık ve hacim grafikleri Şekil 5.53 ve Şekil 5.54’ de 20 °C deki % 10 ve 90 molar NIPAAm derişimleri için yer almaktadır. Ağırlık ve hacmin lineer olarak değiştii düşünölmektedir. Eşitlik (5.17) ve eşitlik (5.9) kullanılarak D_w ve D_v hesaplanmıştır. D_w ve D_v ’ nin değişimi Şekil 5.55 (b) ve (c)’ de Çizelge 5.11’ de yer verilmiştir. D_w ve D_v ’ nin değişimi, D_I ile aynıdır. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminin kuruma süresince, sabit sıcaklıkta karışık jel sisteminde akrilamit derişimi azalırken NIPAAm derişimi artmaktadır. Kuruma süresince sabit sıcaklıkta NIPAAm derişimi arttıkça salınım katsayısı, D artmaktadır. Kuruma süresince, karışık jel sisteminde, sabit sıcaklıkta, kritik NIPAAm derişiminin % 50 molar NIPAAm olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.14 ve Şekil 5.55’ den de göröldüğü gibi floresans, ağırlık ve hacim ölçüm sonuçlarının uyumlu olduğu görölmektedir. Gerekli açıklamalar, 0 bölümünde ayrıntılı bir şekilde yer almaktadır.



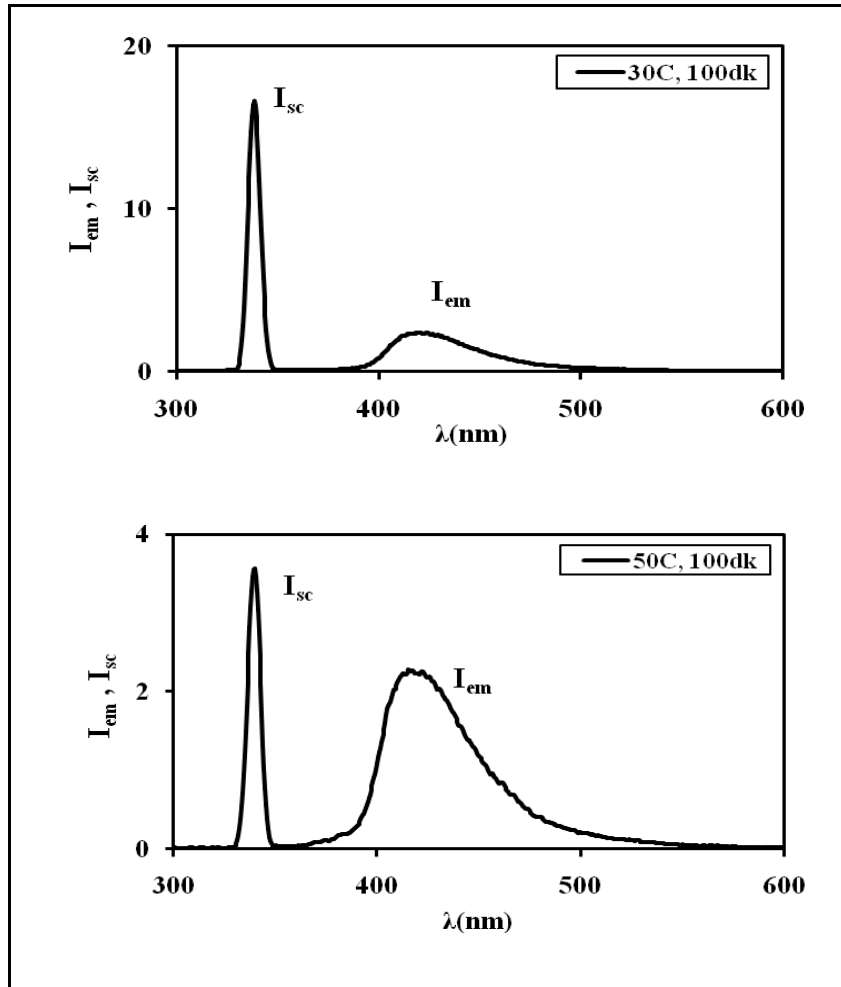
Şekil 5.55 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim tekniklerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının sabit sıcaklıklarda ve farklı % molar NIPAAm derişimleri için değışimi.

5.2.3 Şişme davranışları

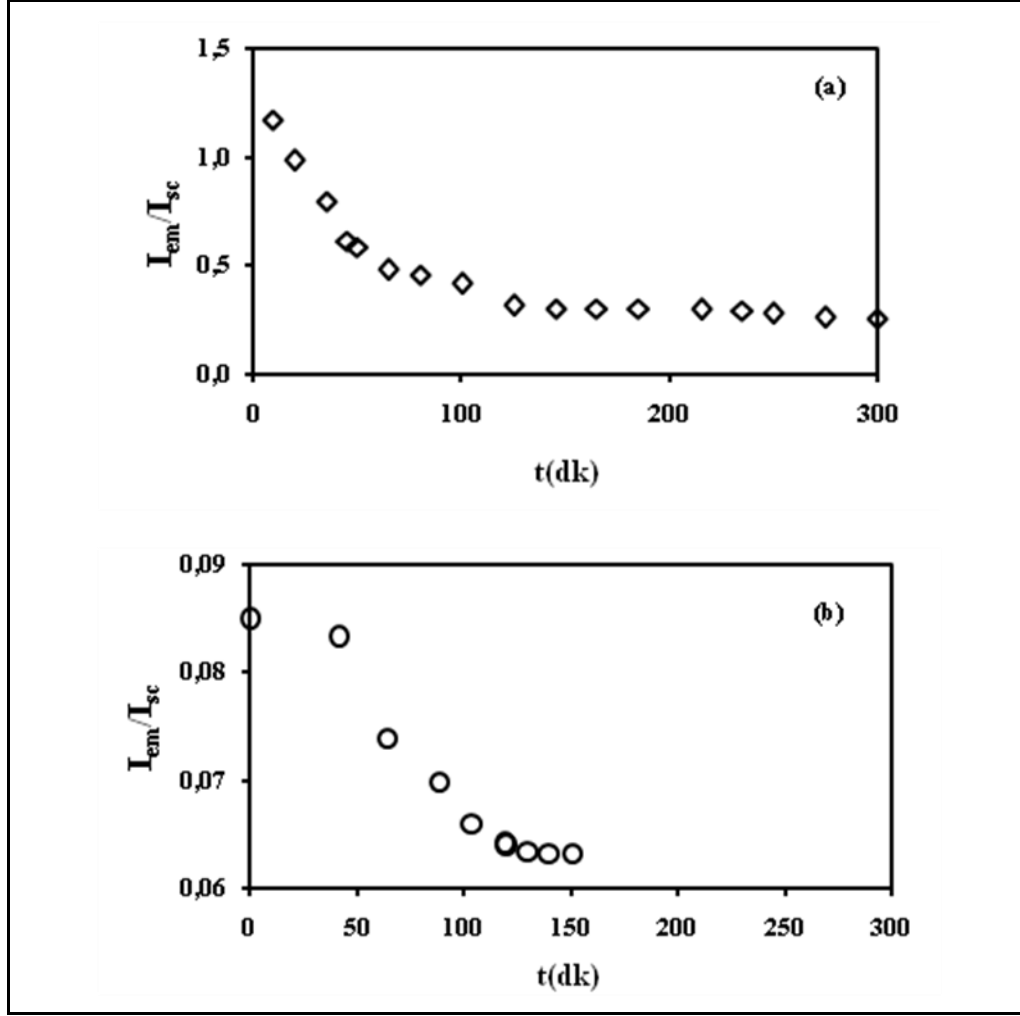
Bu bölümde PAAm- PNIPAAm karışık jelinin şişme davranışları sıcaklık ve NIPAAm derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kuruma süreci izlenen PAAm- PNIPAAm jellerinin floresans spektroskopi ölçümlerinde pozisyonları değiştirilmeden kuvartz tüp içerisine 2 ml su konarak şişme süreci başlatılmıştır ve eş zamanlı olarak aynı koşullarda bulunan PAAm- PNIPAAm karışık jelinin ağırlık ve hacim ölçümleri alınmıştır. Şişme deneyi kuruma işlemi tamamlandıktan sonra başladığı için, hangi sıcaklıkta kurutulduysa, aynı sıcaklıkta şişme işlemine geçilmiştir.

5.2.3.1 Sıcaklık etkisi

% 10 ve 90 molar NIPAAm katkılı PAAm- PNIPAAm karışık jel içerisine suyun girmesiyle floresans şiddette meydana gelen değişim sırasıyla dalga boyu ve zamana bağlı olarak Şekil 5.56 ve Şekil 5.57' de verilmiştir.

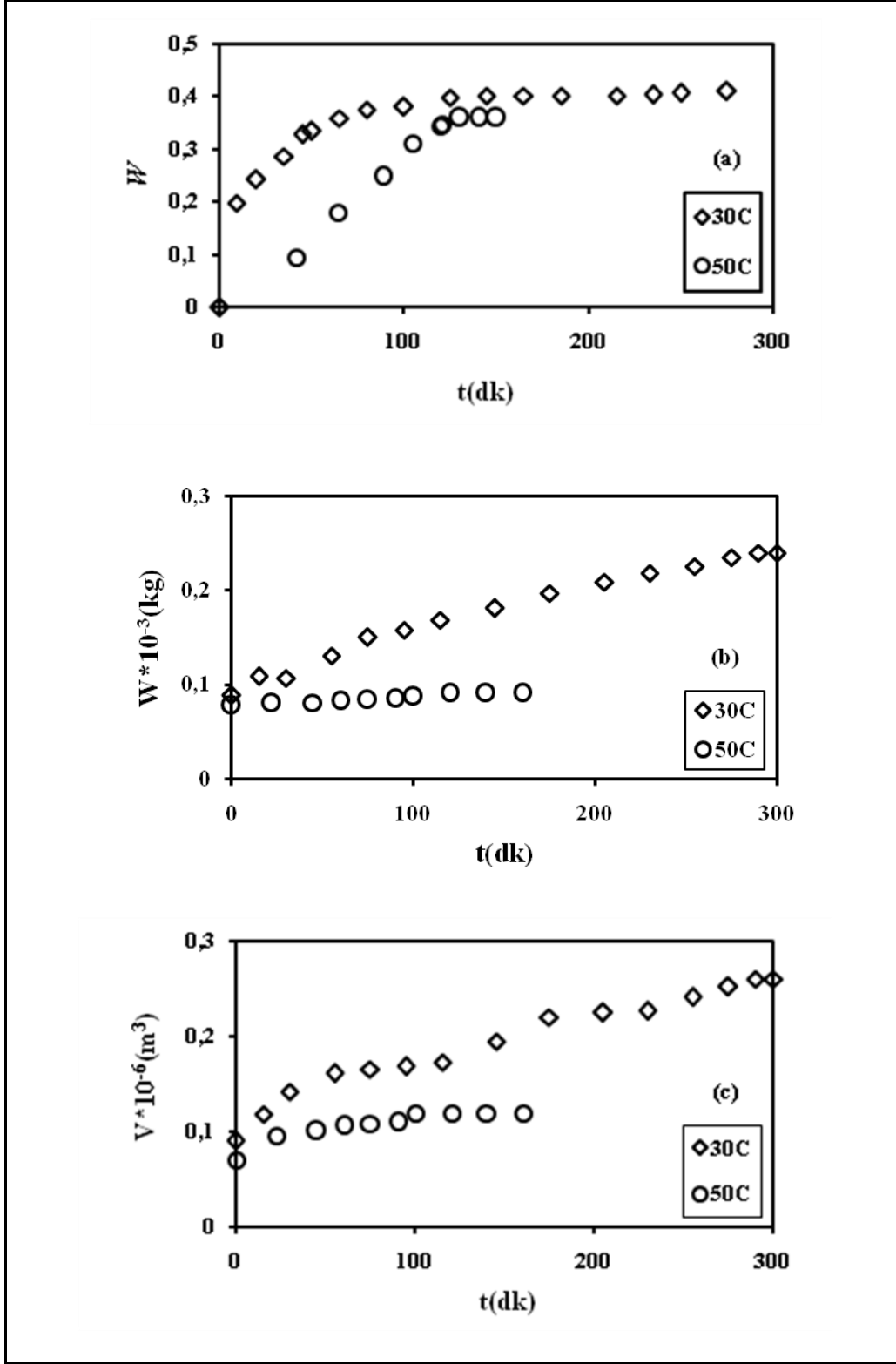


Şekil 5.56 : % 10 molar NIPAAm derişimi için 30 ve 50 °C sıcaklıklarında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 5.57 : % 90 molar NIPAAm katkılı PAAm- PNIPAAm karışık jeli için (a) 30 °C ve (b) 50 °C sıcaklıklarında floresans şiddetin zaman ile değişimi.

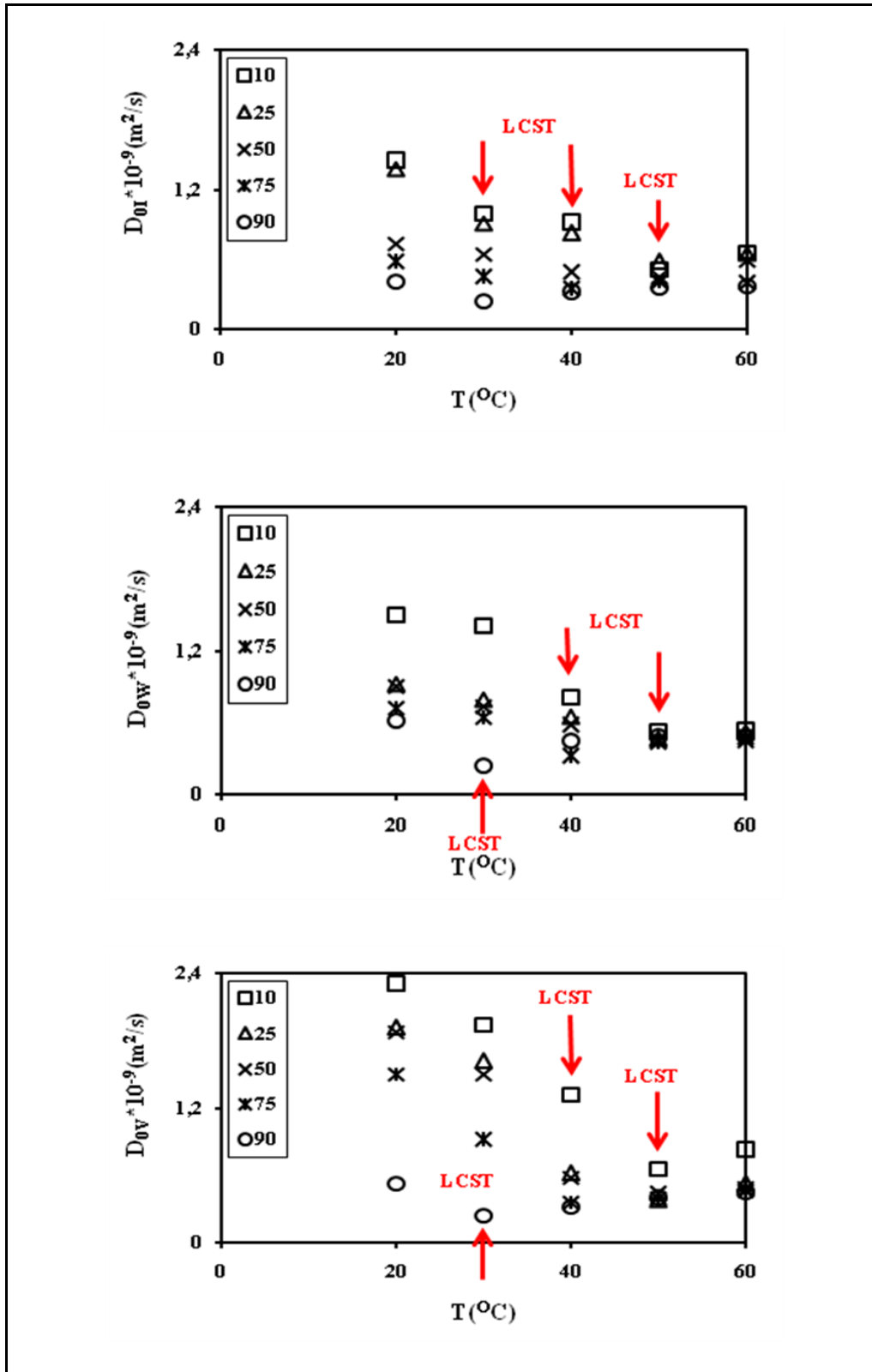
Floresans ölçümlerini, Şekil 5.58' den de görüldüğü gibi ağırlık ve hacim ölçümleri de desteklemektedir. Şişme zamanı ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça floresans şiddette bir azalma görülmüştür. NIPAAm jeli için literatürde tanımlanan 31- 32 °C LCST (lower critical solution temperature) geçtikten sonra jel suyu seven yapıdan suyu sevmeyen yapıya geçiş yapmıştır. NIPAAm için –CONH- grubu suyu seven, -CH(CH₃)₂- grubu suyu sevmeyen kısımdır. Bu grupların piranin molekülleri arasında olan etkileşimlerinden dolayı floresans şiddet sıcaklık arttıkça azalmıştır. Li- Tanaka modeli kullanılarak PAAm- PNIPAAm karışık jelinin şişme süreci modellenmiştir. Şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısı, D_{0I} , D_{0W} , D_{0V} hesaplanmıştır. Sonuçlar, Şekil 5.59 ve Çizelge 5.15' de yer almaktadır.



Şekil 5.58 : % 90 molar NIPAAm derişimlerinin 30 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ ' de şişme boyunca (a) Stern-Volmer eşitliğinden hesaplanan, W (b) $W(\text{kg})$ ve (c) $V(\text{m}^3)$ & kuruma zamanı, t ile değişimi.

Çizelge 5.15 : Sabit derişim ve farklı sıcaklıklarda şişen PAAm- PNIPAAm karışık jeline ait fiziksel parametreler.

% molar NIPAAm	T(°C)	τ_1 (dk)	$D_{01} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_w (dk)	$D_{0w} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_v (dk)	$D_{0v} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
0	20	88	1.48	217.77	0.25	250	0.21
	30	85	0.95	250	0.47	232.55	0.28
	40	48.50	4.00	73	0.5	189	0.35
	50	37.7	7.1	58	0.6	70	0.5
	60	25	7.3	47	1.2	47	0.85
10	20	76.92	1.45	223.90	1.51	200	2.31
	30	90	1.00	232.55	1.42	212.76	1.95
	40	153.84	0.92	256.41	0.82	243.9	1.33
	50	200	0.52	263.15	0.54	250	0.67
	60	171.42	0.67	235.84	0.55	232.55	0.83
25	20	117.64	1.38	250	0.93	222.22	1.92
	30	125	0.91	263.15	0.80	232.55	1.62
	40	166.66	0.83	270.27	0.65	250	0.62
	50	256.41	0.58	277.77	0.47	277.77	0.38
	60	250	0.65	263.90	0.52	259.06	0.53
50	20	181.81	0.74	270.27	0.91	243.9	1.89
	30	250	0.65	285.71	0.74	250	1.51
	40	270.27	0.49	289.01	0.58	263.15	0.59
	50	294.11	0.46	294.11	0.45	307.69	0.44
	60	270.27	0.6	263.15	0.48	285.71	0.48
75	20	250	0.58	285.71	0.73	285.71	1.51
	30	270.27	0.45	294.11	0.65	294.11	0.92
	40	294.11	0.35	322.58	0.32	322.58	0.37
	50	289.01	0.42	307.69	0.44	312.5	0.41
	60	277.77	0.4	294.11	0.46	294.11	0.47
90	20	270.27	0.42	303	0.63	312.5	0.54
	30	370.37	0.25	333.33	0.25	333.33	0.25
	40	285.71	0.32	322.58	0.46	322.58	0.33
	50	294.11	0.37	312.5	0.48	312.5	0.40
	60	285.71	0.38	307.69	0.50	307.69	0.46
100	20			307.69	0.60	318	0.52
	30			338.98	0.21	338.98	0.08
	40	opak	opak	333.33	0.35	333.33	0.25
	50			325.73	0.37	325.73	0.37
	60			325.73	0.45	325.73	0.45



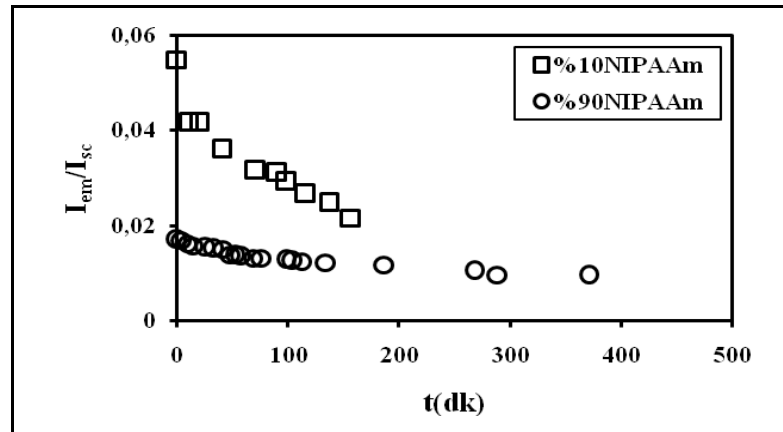
Şekil 5.59 : Farklı % molar NIPAAm karışık jelinin şişme süresince (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacimsel verilerden hesaplanan difüzyon katsayılarının sıcaklık ile değişim grafikleri.

PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, sıcaklık parametresi şişme sürecini etkilemektedir. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde acrylamide oranı arttıkça

NIPAAm için tanımlanan LCST sıcaklık değeri de artmaktadır. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, NIPAAm oranı arttıkça jel sistemi suyu seven yapıdan suyu sevmeyen yapıya geçiş yapmaktadır. LCST(Lower Critical Solution temperature) sıcaklığı saf NIPAAm için literatüre göre 31-35 °C arasında tanımlanmaktadır. NIPAAm, LCST' ye sahipken; akrilamit, UCST(upper critical solution temperature)' a sahiptir. LCST davranışı, ağ yapıda suyu seven yapı ile suyu sevmeyen yapı arasındaki kritik dengeyi tanımlar. NIPAAm için –CONH- grubu suyu seven, -CH(CH₃)₂- grubu suyu sevmeyen kısımdır. Düşük sıcaklıklarda, suyu seven gruplar ve su arasında güçlü H bağları vardır. Sıcaklık arttıkça H bağları zayıflar ve suyu sevmeyen grup etkileşimleri baskın duruma gelirler. LCST' nin üstündeki sıcaklıklarda, ağ yapı içindeki ağ ayırım entropisi ile bağlantılı olarak suyu sevmeyen gruplar arasında etkileşimler artar. Ağ yapı içerisindeki suyu sevmeyen gruplar etrafındaki suyun entropisi tarafından polimer zincirinin hareket serbestliği dengelenir. Faz ayrılmasından sonra, etken kuvvetler azalır, ısı alan sistem, ısı veren sisteme geçiş yapar. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin şişme sürecinde sıcaklık etkisi, bölüm 0' de bulunan derişim etkisi ile desteklenmektedir.

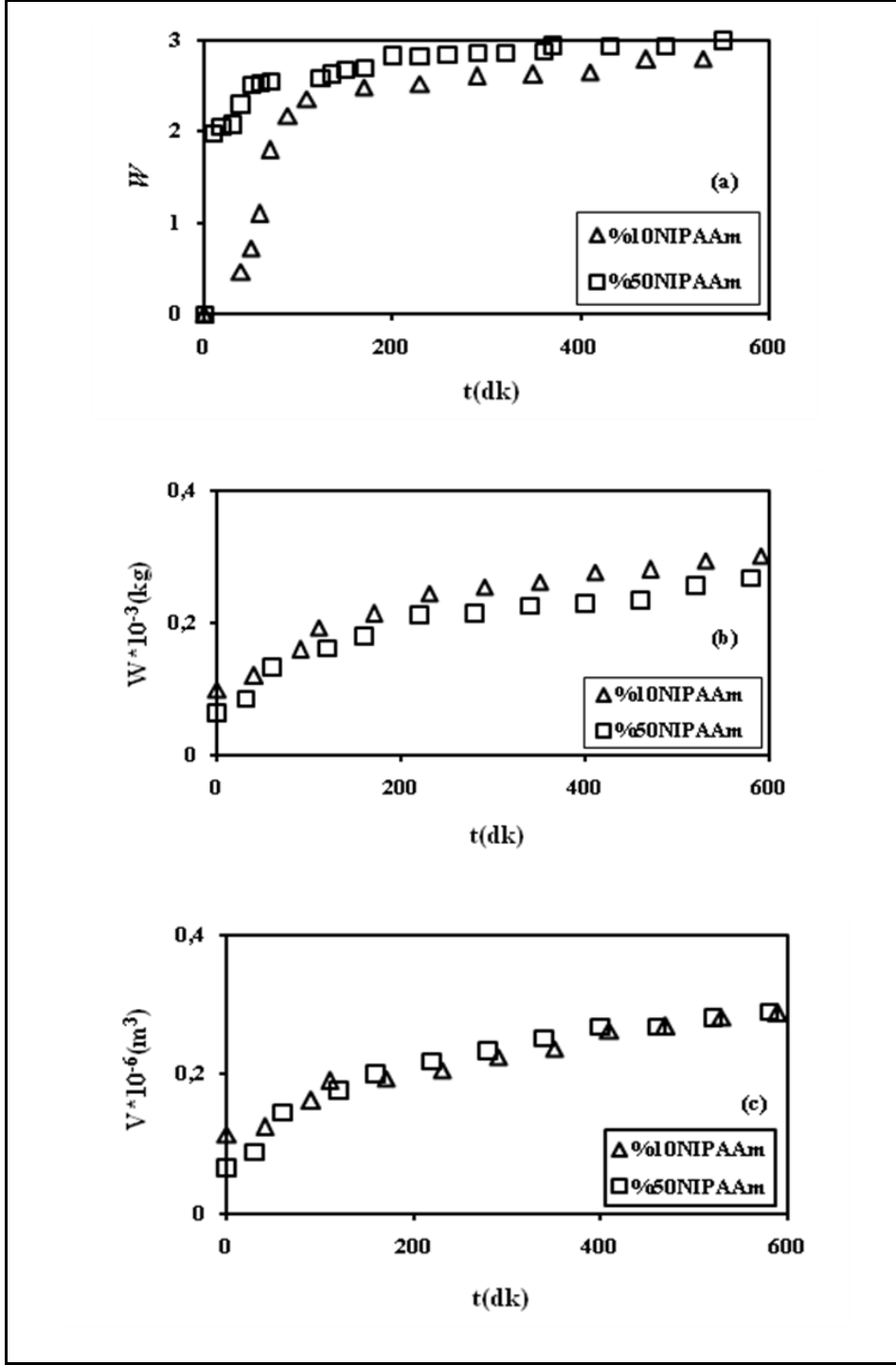
5.2.3.2 Derişim etkisi

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin şişme sürecinde sıcaklık etkisinden bulunan sonuçlar derişim etkisine göre de analiz edilmiştir.



Şekil 5.60 : 60 °C' de % 10 ve 90 molar NIPAAm katkıli karışık jelleri için floresans şiddeti, $I=I_{em}/I_{sc}$ ' nin şişme zamanına göre değişimi.

Şekil 5.60' da 60°C' de % 10 ve 90 molar NIPAAm katkıli PAAm- PNIPAAm karışık jelinin düzeltilmiş floresans ışık şiddetinin değişimi görülmektedir.



Şekil 5.61 : 20 °C’ de % 10 ve 50 molar NIPAAm katkılı karışık jelleri için (a) floresans ölçüm sonuçları kullanılarak Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan W , (b) $W(\text{kg})$ ve (c) $V(\text{m}^3)$ & kuruma zamanı, t' ye göre değişimi.

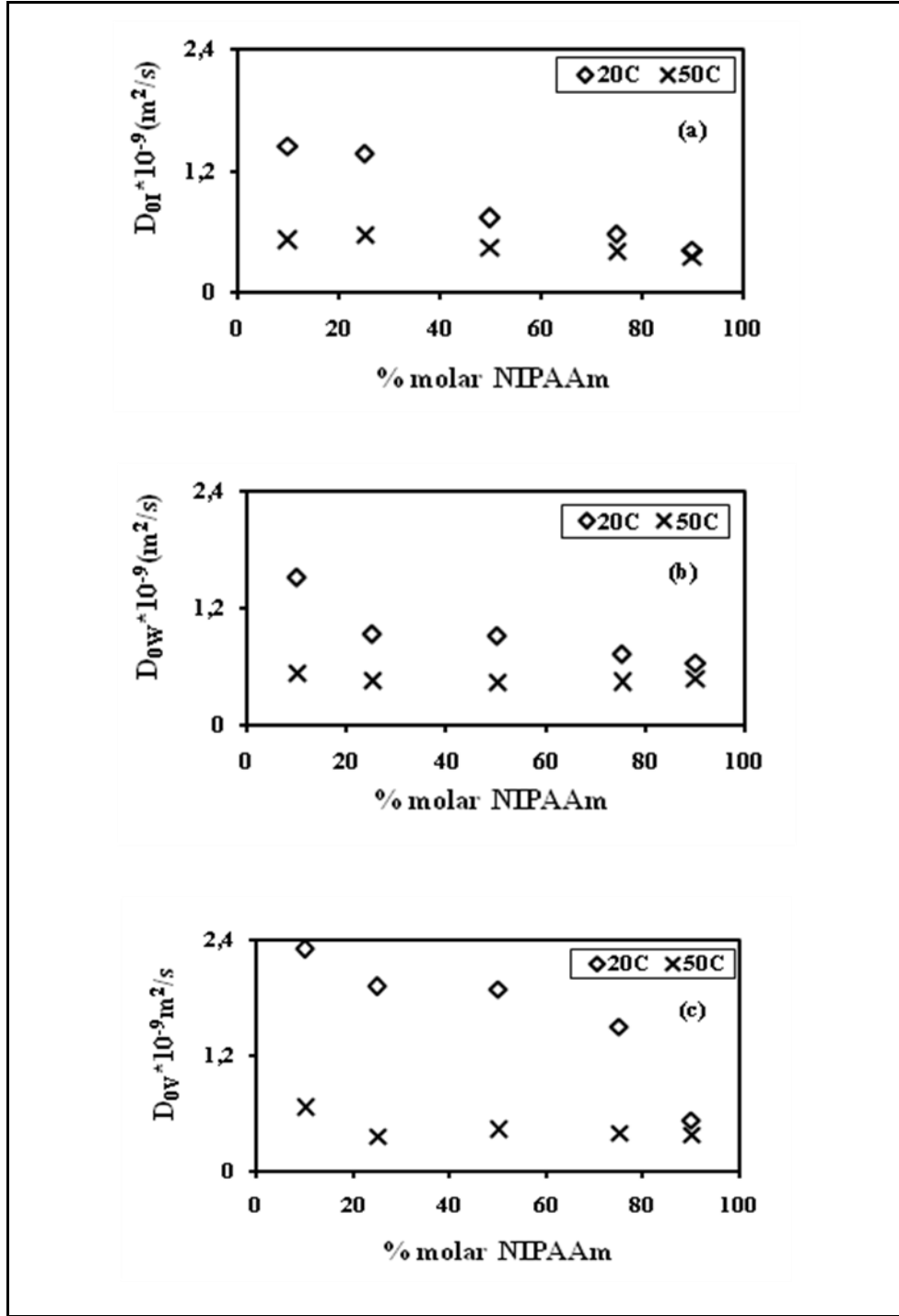
Floresans ölçümlerini, Şekil 5.61’ den de görüldüğü gibi ağırlık ve hacim ölçümleri de desteklemektedir. Sabit sıcaklıkta NIPAAm derişimi arttıkça floresans şiddeti azalmaktadır. Bunun, PAAm- PNIPAAm karışık jel, şiştikçe piranin molekülleri birbirinden uzaklaşmaktadır ve ayrıca, piranin moleküllerinin sönüm etkisinden

kaynaklanmaktadır. Li- Tanaka eşitliğinin logaritmik formuna göre elde edilen fitlerinin y- eksenini kestiği nokta bize B_1 ve doğrunun eğimi ise τ değerini vermektedir. İçine çözücü giren bir jelin D_0 , kolektif difüzyon katsayısını belirlemek için Şekil 5.21’ da verilen B_1 - R ve R - α grafiklerinden R ve daha sonra α değerleri bulunmuştur. Eşitlik (5.12) ile verilen eşitlik kullanılarak zaman sabiti τ ve kolektif difüzyon katsayısı eşitlik (2.101) ile bulunmuş ve sonuçlar sabit sıcaklık % molar NIPAAm değişimine göre düzenlenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 5.16 ve Şekil 5.62’ de yer almaktadır.

PAAm-PNIPAAm karışık jel sisteminde, sabit sıcaklıkta değişen NIPAAm derişimi şişme sürecini etkilemektedir. Sabit sıcaklıkta, NIPAAm derişimi arttıkça Li-Tanaka teoreminde tanımlanan zaman sabiti artmakta, difüzyon katsayısı azalmaktadır. LCST(Lower Critical Solution temperature) sıcaklığı saf NIPAAm için literatüre göre 31-35 $^{\circ}\text{C}$ arasında tanımlanmaktadır[102]. NIPAAm, LCST’ ye sahipken, PAAm, UCST(upper critical solution temperature)’ a sahiptir. $\ln D_0 \&1000/T$ grafiklerinden elde edilen enerji değerleri incelendiğinde PAAm- PNIPAAm karışık jel sistemi % 50 molar NIPAAm katkılı jele kadar ısı alan, % 50 molar NIPAAm katkılı jelden sonra ısı veren bir sistemdir. Çünkü NIPAAm jel monomerlerinin kümelenmiş akrilamit ağ yapısı içerisinde mikro bölgeler oluşturdukları, NIPAAm derişimi arttıkça PAAm monomerleri ile jelleşme sırasında bağlanarak daha fazla mikro bölgelerin oluştuğu düşünülmektedir. Böylelikle, suyu seven kümelenmiş ağ yapısı içerisinde, misafir “guest” suyu sevmeyen monomerlerden oluşmuş yeni fonksiyona sahip ağ yapısından söz edilebilir. Bu nedenle, % 50 molar NIPAAm katkılı karışık jelin kritik derişim olduğu düşünülmektedir. Karışık jel sisteminde suyu seven yapının fazla olduğu durumda, suyu sevmeyen yapı daha azdır. Böylelikle, su ve yüklü monomerler arasındaki bağlar daha kuvvetlidir veya karışık jel yapısında suyu seven gruplar daha fazladır. Bu durumda da LCST sıcaklığı da artmaktadır. Böylelikle de $\Delta E'$ nin azalmasıyla faz ayrışmasının oluştuğu düşünülmektedir[98, 103].

Çizelge 5.16 : Sabit sıcaklık ve farklı % molar NIPAAm derişimlerinde şişen PAAm- PNIPAAm karışık jeline ait fiziksel parametreler.

T(°C)	%(molar) NIPAAm	τ_1 (dk)	$D_{01} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_w (dk)	$D_{0w} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_v (dk)	$D_{0v} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
20	0	88	1.48	217.77	0.25	250	0.21
	10	76.92	1.45	223.9	1.51	200	2.31
	25	117.64	1.38	250	0.93	222.22	1.92
	50	181.81	0.74	270.27	0.91	243.9	1.89
	75	250	0.58	285.71	0.73	285.71	1.51
	90	270.27	0.42	303	0.63	312.5	0.54
	100	opak		307.69	0.6	318	0.52
30	0	85	0.95	250	0.47	232.55	0.28
	10	90	1	232.55	1.42	212.76	1.95
	25	125	0.91	263.15	0.8	232.55	1.62
	50	250	0.65	285.71	0.74	250	1.51
	75	270.27	0.45	294.11	0.65	294.11	0.92
	90	370.37	0.25	333.33	0.25	333.33	0.25
	100	opak		338.98	0.217	338.98	0.08
40	0	48.5	4	73	0.5	189	0.35
	10	153.84	0.92	256.41	0.82	243.9	1.33
	25	166.66	0.83	270.27	0.65	250	0.62
	50	270.27	0.49	289.01	0.58	263.15	0.59
	75	294.11	0.35	322.58	0.32	322.58	0.37
	90	285.71	0.32	322.58	0.46	322.58	0.33
	100	opak		333.33	0.35	333.33	0.25
50	0	37.7	7.1	58	0.6	70	0.5
	10	200	0.52	263.15	0.54	250	0.67
	25	256.41	0.58	277.77	0.47	277.77	0.38
	50	294.11	0.46	294.11	0.45	307.69	0.44
	75	289.01	0.42	307.69	0.44	312.5	0.41
	90	294.11	0.37	312.5	0.48	312.5	0.4
	100	opak		325.73	0.37	325.73	0.37
60	0	25	7.3	47	1.2	47	0.85
	10	171.42	0.67	235.84	0.55	232.55	0.83
	25	250	0.65	263.9	0.52	259.06	0.53
	50	270.27	0.6	263.15	0.48	285.71	0.48
	75	277.77	0.4	294.11	0.46	294.11	0.47
	90	285.71	0.38	307.69	0.5	307.69	0.46
	100	opak		325.73	0.45	325.73	0.45



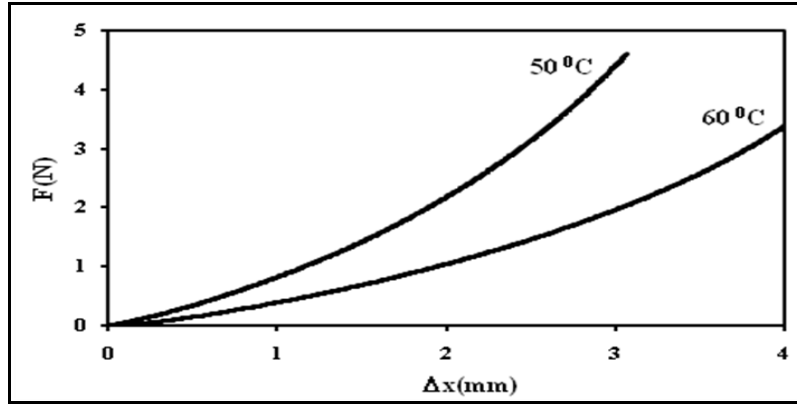
Şekil 5.62 : 20 ve 50 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerlerinde şişme süresince (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim verilerinden hesaplanan kolektif difüzyon katsayıları & % molar NIPAAm derişimi değışim grafikleri.

5.2.4 Esneklik davranışları

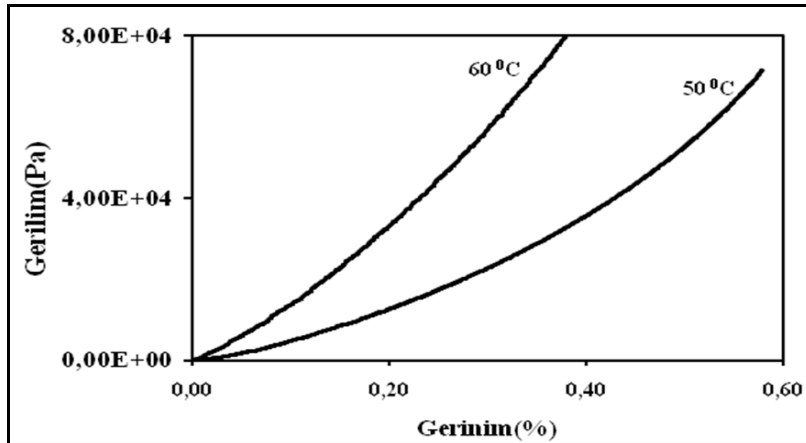
Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esneklik ölçümleri 25, 30, 40, 50, 60 °C' de % 0- 100 molar derişimleri arasında değişen PAAm- PNIPAAm karışık jelleri için gerçekleştirilmiştir.

5.2.4.1 Sıcaklık etkisi

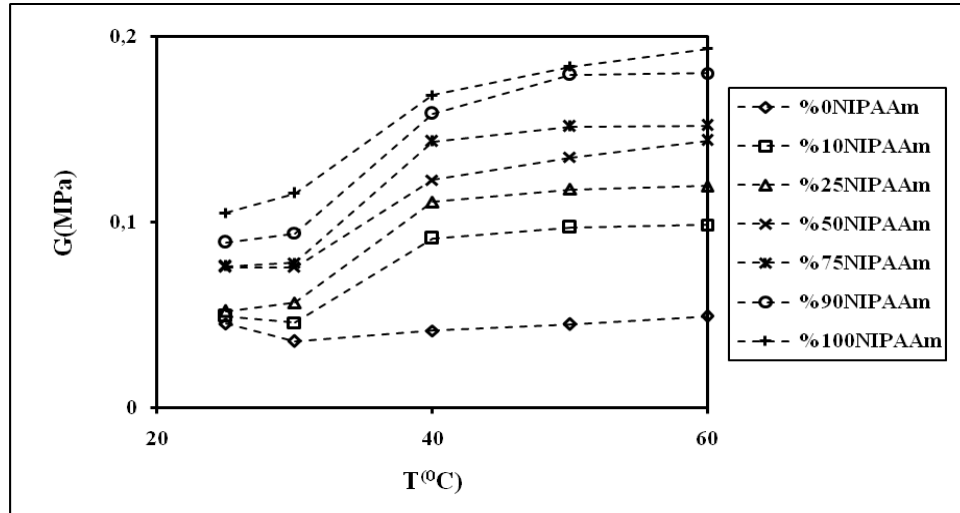
şekil 4.7' deki gibi PAAm- PNIPAAm karışık jeli sıkıştırılarak elde edilen kuvvet- sıkıştırma eğrileri şekil 5.63' te % 75 molar NIPAAm katkılı jel için yer almaktadır. şekil 5.63' ten hesaplanan gerilim&gerinim eğrileri şekil 5.64' te bulunmaktadır. şekil 5.64' ün doğrusal bölgesinin eğiminden hesaplanan esneklik modülünün sıcaklık fonksiyonu olarak değişimi şekil 5.65' te yer almaktadır.



şekil 5.63 : şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 75 molar NIPAAm derişimlerinde 50 ve 60 °C' de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.

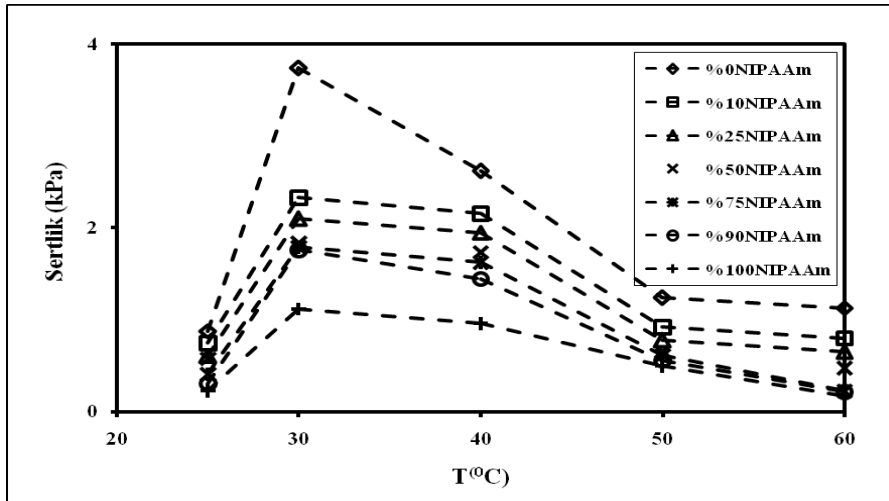


şekil 5.64 : şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 75 molar NIPAAm derişimlerinde 50 ve 60 °C' de gerilim&gerinim eğrileri.



Şekil 5.65 : Şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan esneklik modülünün & sıcaklık ile değişim grafikleri.

Sabit sıcaklıkta değişen NIPAAm derişimi şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminin mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Şekil 5.65’ te sıcaklık arttıkça esneklik modülü de artmaktadır. Saf NIPAAm’ nın elastik modülü, saf akrilamitten büyüktür. Şişmiş denge durumundaki NIPAAm jelinin esneklik modülü, az NIPAAm katkılı jele göre daha büyüktür.



Şekil 5.66 : Şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan sertlik & sıcaklık ile değişim grafikleri.

Diğer taraftan, Şekil 5.66’ da PAAm- NIPAAm jelinin sertliğinin, sıcaklıkla değişimi yer almaktadır. Sertlik, LCST değerine kadar artıp, daha sonran azalmaktadır. Saf NIPAAm’ nın sertliği, saf akrilamite göre daha azdır. Saf NIPAAm, saf akrilamitle karşılaştırıldığında, yüksek esneklik modülüne ve düşük sertliğe sahiptir. Esneklik

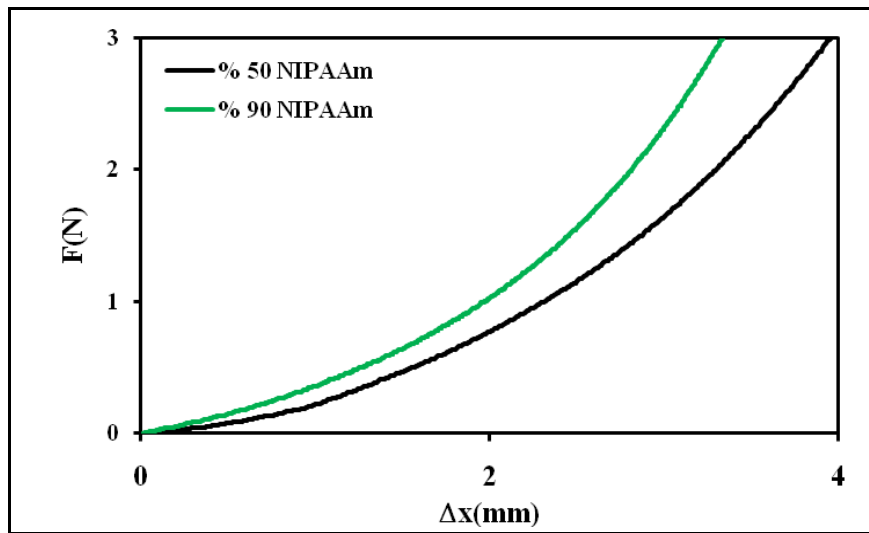
modülünün ani değişim gösterdiği bölge ile sertliğin arttığı sıcaklık LCST olarak tanımlanmaktadır. Akrilamit jeline NIPAAm monomeri katılarak, akrilamit jelinin esnekliği geliştirilmiştir.

Çizelge 5.17: PAAm- PNIPAAm karışık jelinin farklı sıcaklık ve NIPAAm molar derişiminde elastik modül ve sertliğin değişimi.

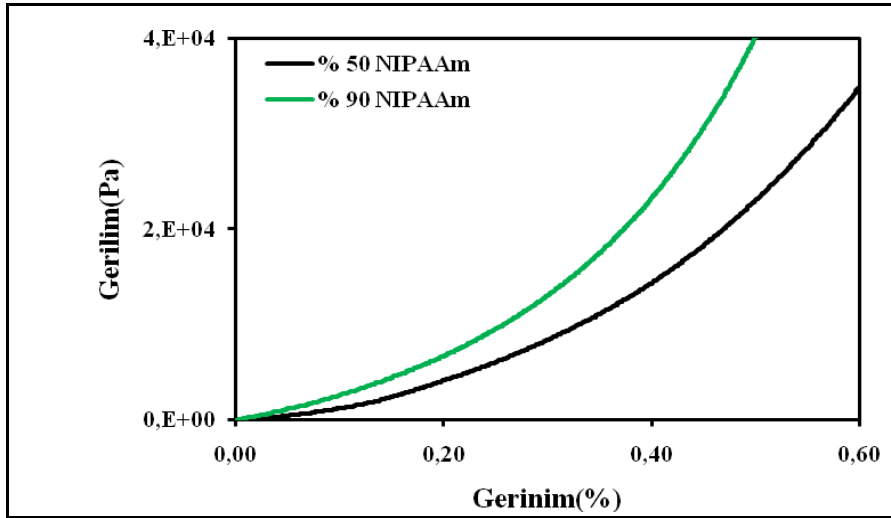
Numune		Sıcaklık									
(%)	(%)	25°C		30°C		40°C		50°C		60°C	
molar	molar	G	T	G	T	G	T	G	T	G	T
PAAm	NIPAAm	(MPa)	(kPa)	(MPa)	(kPa)	(MPa)	(kPa)	(MPa)	(kPa)	(MPa)	(kPa)
100	0	0.045	0.88	0.036	3.74	0.041	2.62	0.044	1.24	0.052	1.13
90	10	0.049	0.75	0.045	2.33	0.046	2.16	0.048	0.92	0.054	0.80
75	25	0.052	0.61	0.046	2.10	0.048	1.95	0.050	0.78	0.056	0.65
50	50	0.075	0.58	0.047	1.84	0.061	1.74	0.052	0.66	0.070	0.48
25	75	0.076	0.41	0.051	1.79	0.071	1.63	0.074	0.62	0.130	0.23
10	90	0.089	0.31	0.058	1.76	0.079	1.45	0.097	0.56	0.170	0.22
0	0	0.105	0.23	0.080	1.12	0.084	0.96	0.10	0.50	0.200	0.17

5.2.4.2 Derişim etkisi

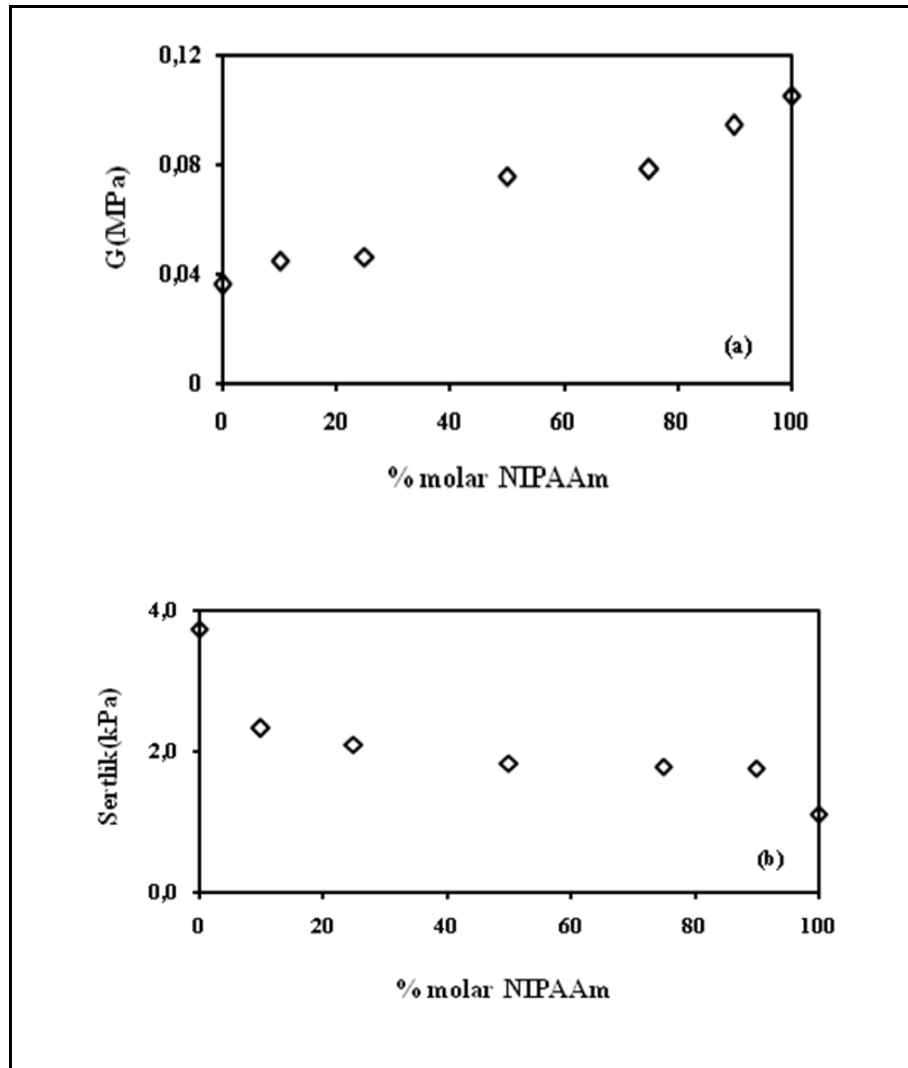
PAAm- PNIPAAm karışık jeli Şekil 4.7’ deki gibi sıkıştırılarak elde edilen kuvvet-sıkıştırma eğrileri ve gerinim&gerilim eğrileri Şekil 5.67 ve Şekil 5.68’ de verilmiştir. Şekil 5.69’ da esneklik modülünün ve sertliğin, % molar NIPAAm derişime göre değişimi yer almaktadır. Şekil 5.69(a) ve (b)’ ye göre esneklik modülü artarken, sertlik azalmaktadır.



Şekil 5.67 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 50 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinde 30 °C’ de kuvvet& sıkıştırma eğrileri.



Şekil 5.68 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 50 ve 90 molar NIPAAm derişimlerinde 30 °C' de gerilim& gerinim eğrileri.

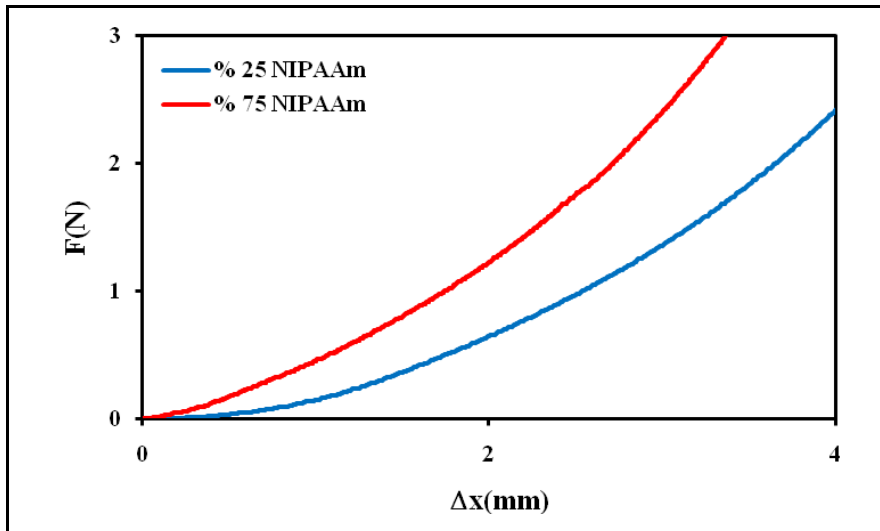


Şekil 5.69 : T=30 °C' de şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda esneklik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün, (b) sertliğin % molar NIPAAm derişimi ile değişim grafikleri.

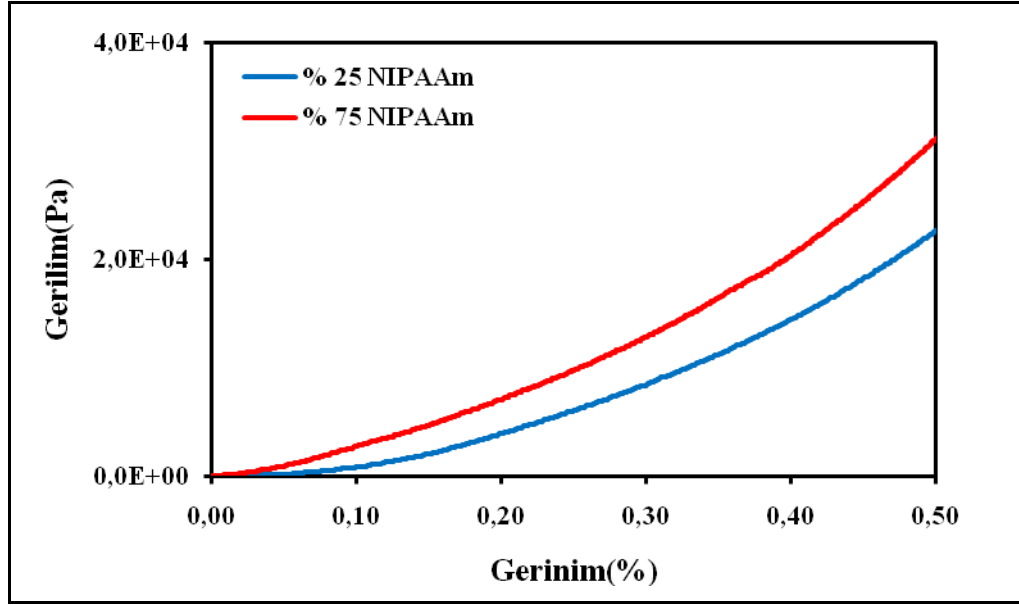
Jel sisteminde sıkıştırma miktarı, Δx , PAAm- PNIPAAm karışık jel sistemindeki, su ve jelin suyu seven ve suyu sevmeyen etkileşimler arasındaki dengesine bağlıdır. Suyu sevmeyen polimer zincirinin yakınındaki su molekülleri düzenli bir yapıya sahiptirler ve entropileri düşüktür. Eğer bu denge bozulursa, jel sisteminde entropi en yüksek değere sahip olur. Yüksek sıkıştırılabilirlik özelliğine sahip ağ yapının entropisi düşüktür ve su molekülleri fazladır. Böylelikle jel, yüksek entropi ile şişer. Denge konumunda, geri getirici kuvvet dengede kalır[196-197].

5.2.4.3 Evrensellik

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği 0- 2M (% 0- 100 molar) NIPAAm arasında çalışılmıştır. Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 25 ve 75 molar NIPAAm derişimlerinde 30 °C' de kuvvet& sıkıştırma eğrileri Şekil 5.70' de verilmiştir. Aynı jellerin gerilim& gerinim eğrileri Şekil 5.71' de yer almaktadır. Şekil 5.72' de yer alan esneklik modülünün % molar NIPAAm derişimine göre türevi alınırsa esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri bulunmuş olur. $\log G$ & $\log p$ değişiminden p_c değeri % 50 molar NIPAAm olarak bulunmuştur. Şekil 5.72' deki değişim 0 bölümünde açıklanmıştır. Buna göre, eşitlik (2.55) kullanılırsa, PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y , 0.74 olarak Şekil 5.73' teki gibi bulunmuştur.

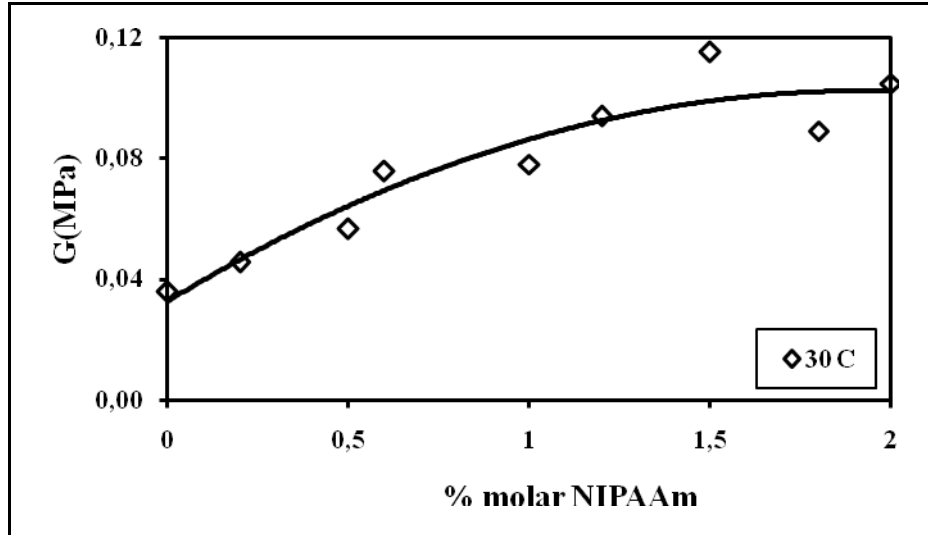


Şekil 5.70 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 25 ve 75 molar NIPAAm derişimlerinde 30 °C' de kuvvet & sıkıştırma eğrileri.

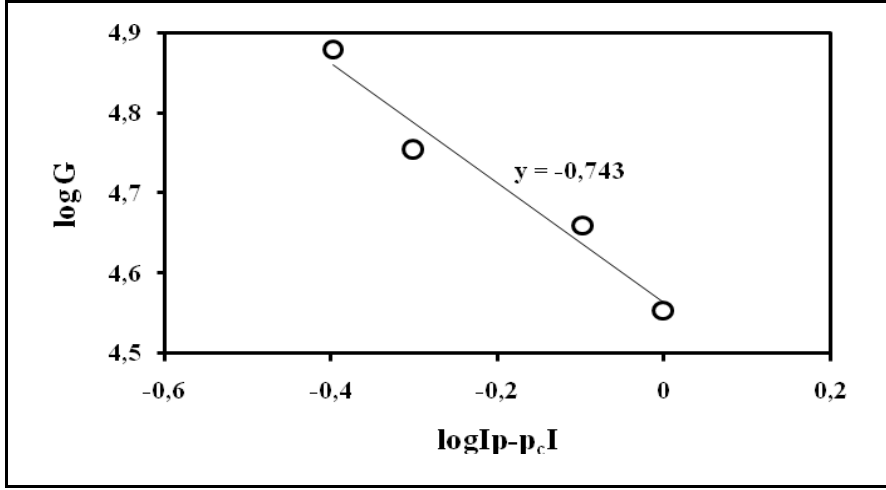


Şekil 5.71 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jelinin % 25 ve 75 molar NIPAAm derişimlerinde 30 ⁰C’ de gerilim & gerinim eğrileri.

Bu sonuç, Çizelge 2.3’ te verilen ve Sahimi’ nin “*Application of Percolation Theory*” kitabında tanımlanan sonuçları ile uyumlu çıkmıştır[95]. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliği, % molar NIPAAm derişimli PAAm- PNIPAAm karışık jeli, süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi (*superelastic percolation network (SEPN)*) ile uyumlu çıkmıştır.



Şekil 5.72 : T=30 ⁰C’ de şişmiş PAAm- PNIPAAm karışık jelinin denge durumunda esneklik ölçümlerinden hesaplanan esneklik modülünün NIPAAm derişimi ile değişim grafiği.



Şekil 5.73 : 30 °C’ de esneklik modülünün, NIPAAm derişiminin kritik değeriine göre logaritmik değışimi.

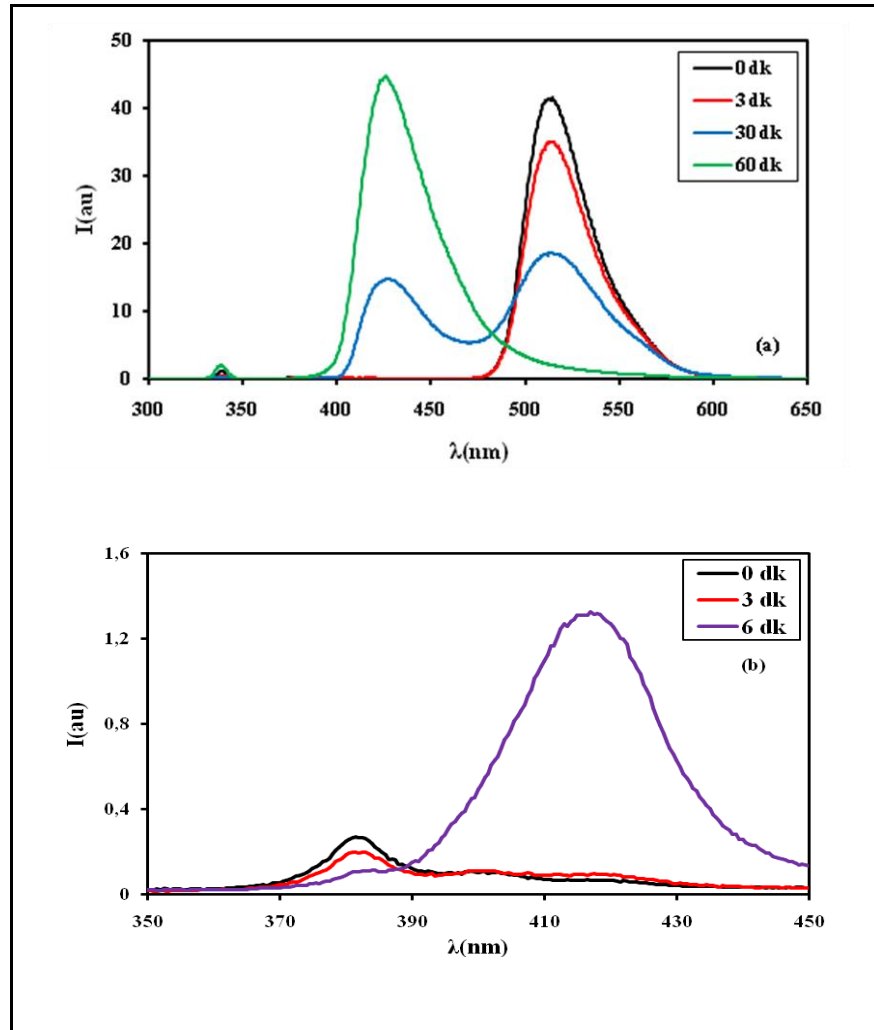
5.3 PAAm- MWNT (Çok duvarlı karbon nanotüp) Karışık Jelleri

PAAm- MWNT karışık jelleri % 0- 15 (w/v) arasında farklı MWNT derişimlerinde hazırlandı. Hazırlanan bu karışık jelin jelleşme, kuruma, şişme ve esneklik ve iletkenlik davranışları incelendi. Bu ölçümlere, sıcaklığın ve MWNT derişiminin etkisi araştırılmıştır.

5.3.1 Ağ yapı oluşumu süresince faz geçişi ve kritik üsler

PAAm- MWNT karışık jelinin oluşumu boyunca kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak 340 nm’ de uyarılan floresans molekülünün emisyon spektrumundaki değışim Şekil 5.74’ te gösterilmiştir. Şekil 5.74(a)’ dan da görüldüğü gibi, reaksiyonun başlarında floresans moleküle ait emisyon spektrumu sadece 515 nm’ de tek bir pik vardır. Reaksiyon zamanının ilerlemesi ile emisyon spektrumunda 427 nm civarında yeni bir pik oluşur. Belli bir zaman süresi içinde 515 nm’ deki pik azalırken 427 nm’ deki pik artış gösterir. Şekil 5.74 (b) ise jelleşme sürecinin başlangıç zamanlarındaki 380 nm’ den 427 nm’ ye olan dalga boyundaki kaymayı göstermektedir. Bu kaymanın sebebinin so_3^- gruplarının yüklü amit grupları ile birleşmesinden kaynaklandığı ve ayrıca sistemin iç yapısındaki değışikliklerden (sol durumundan jel durumuna geçişten) kaynaklandığı düşünülmektedir. İlk olarak ağ yapının oluşumunun başlangıcında tüm piranin molekülleri serbesttir ve emisyon spektrumunda sadece 515 nm’ deki serbest piraninleri temsil eden pik gözlenir. Zamanın ilerlemesi ile bazı piranin molekülleri

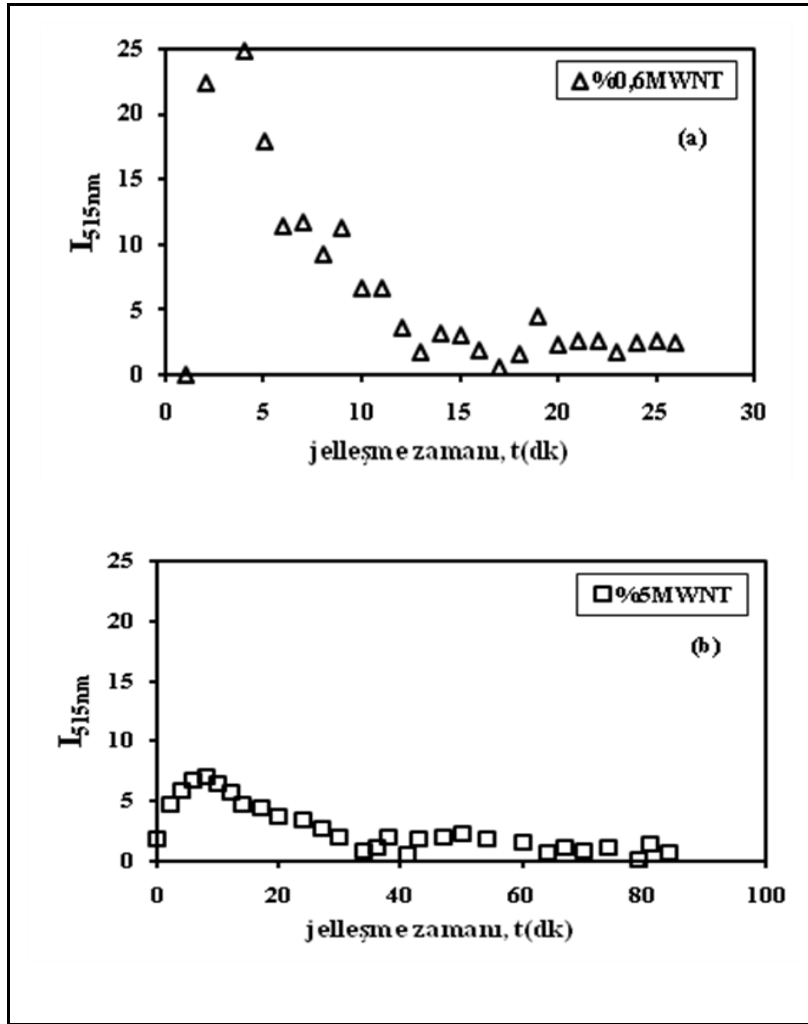
polimere bağlanır ve spektrumunda hem serbest piraninlerden gelen 515 nm’ deki pik hem de bağlı piraninleri temsil eden 427nm’ deki pik gözlenmeye başlar. Kritik noktada sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir ağ yapı oluşmasına rağmen sistemde hala bazı serbest piranin molekülleri mevcuttur. Bu yüzden ancak reaksiyonun sonunda tüm piranin molekülleri polimere bağlanır ve emisyon spektrumunda sadece 427 nm’ de bağlı piraninleri temsil eden pik gözlenir. Şekil 5.75’ de farklı MWNT derişimleri için serbest piraninin zamana bağlı grafikleri görölmektedir.



Şekil 5.74 : PAAm- MWNT karışık jeli için farklı reaksiyon zamanlarında piranin aromatik molekülüne ait floresans emisyon spektrum eğrileri (a) tüm jelleşme boyunca piraninin bağlanmasını gösteren eğri, (b) jelleşme sürecinin başlangıç zamanlarında 380 nm’ den 427 nm’ ye spektrumun kaymasını gösteren eğri.

Şekil 5.75’ den görüldüğü gibi başlangıçta serbest piraninlerin floresans şiddeti hızlıca düşer ve sonra jelleşme süresince aniden artar ve sonra reaksiyonun sonunda sıfıra düşer. Jel noktasına karar verebilmek için PAAm- MWNT sisteminde jel

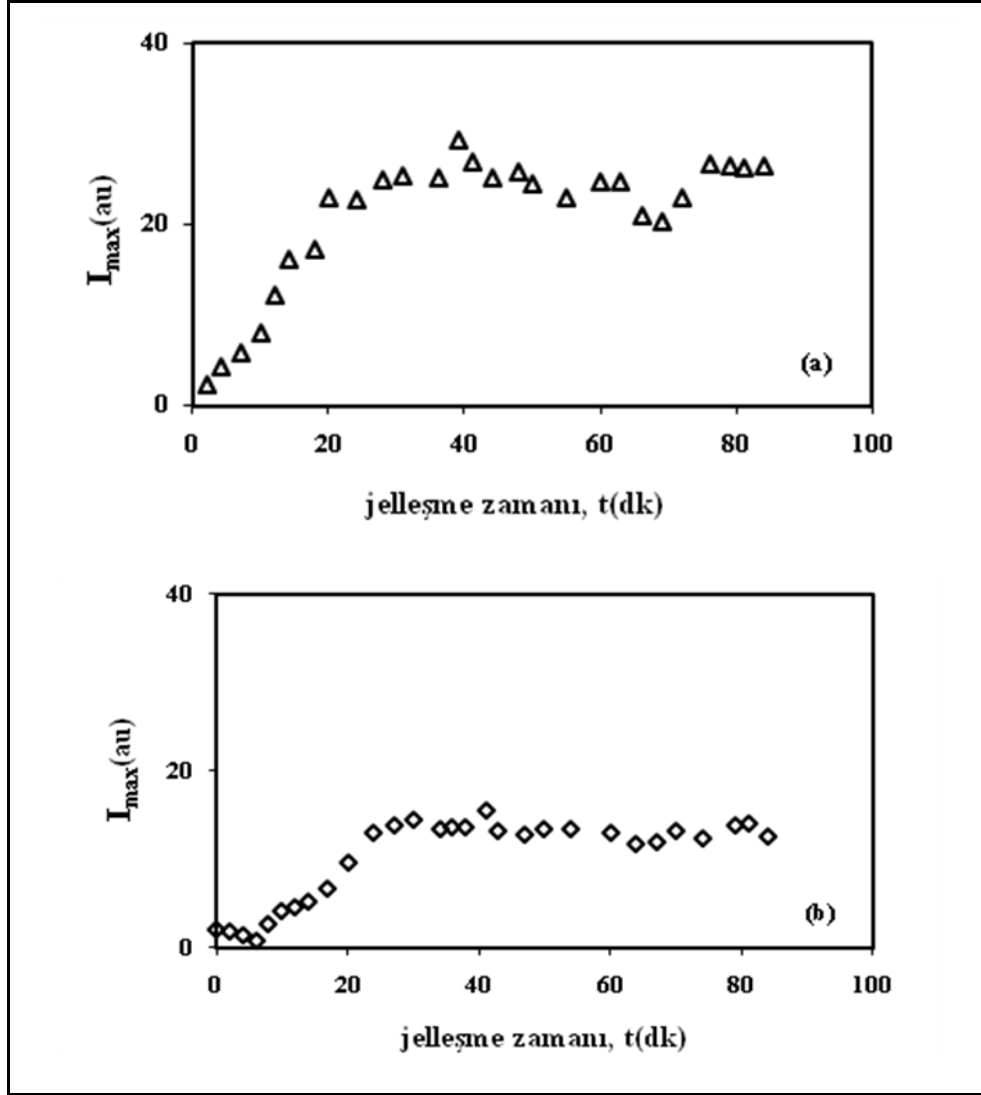
noktası, ikinci bir deney tüpüne önceden konan bir bilye ile takip edilir. Reaksiyon başlarında bilye hareketlidir ancak uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile ortam akışkanlığı artarak belli bir noktada bilyenin hareketi durur. Bilyenin hareketsiz kaldığı bu nokta jel noktası, t_c olarak tayin edilmiştir[198]. Farklı PAAm- MWNT derişimleri için elde edilen jel noktaları ve C/C^+ değerleri Çizelge 5.18’de yer almaktadır. Ağ yapı oluşumu tamamlandıktan sonra bilye, yüksek derişimlerde hareket edemez.



Şekil 5.75 : PAAm- MWNT karışık jel sistemin (a) % 0.6 (w/v) ve (b) 5 (w/v) MWNT karışık jelinin oluşumu sırasında serbest haldeki piranin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı MWNT derişimleri için değişimi.

Fakat zayıf derişimlerde, miknatıs cam yüzeyinden aşağı ve yukarı yönlü hareket ettirildiğinde, bilye denge durumunda az da olsa hareket edebilir. Ağ yapı oluşumu boyunca serbest piranin sayısı azalırken toplam ışık şiddeti azalır, fakat polimerik sistemlerde akışkanlığın artışı, ışık şiddetinde de bazı artışlara sebebiyet veren

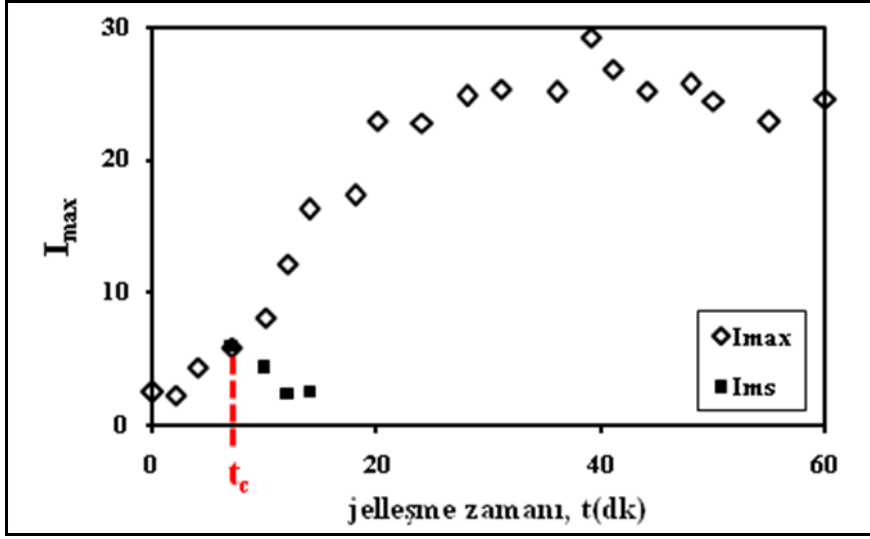
piranin hareketlerini engeller. Bu iki etki jelleşme sırasında pik meydana getirir. Düşük derişimli ve lineer polimerlerde bu durum gözlenmez çünkü akışkanlıkta ki bu değışiklik bütün durumlarda göz önüne alınmaz. Piranin aromatik molekülü üç “bacağında” so_3^- grubu içerir.



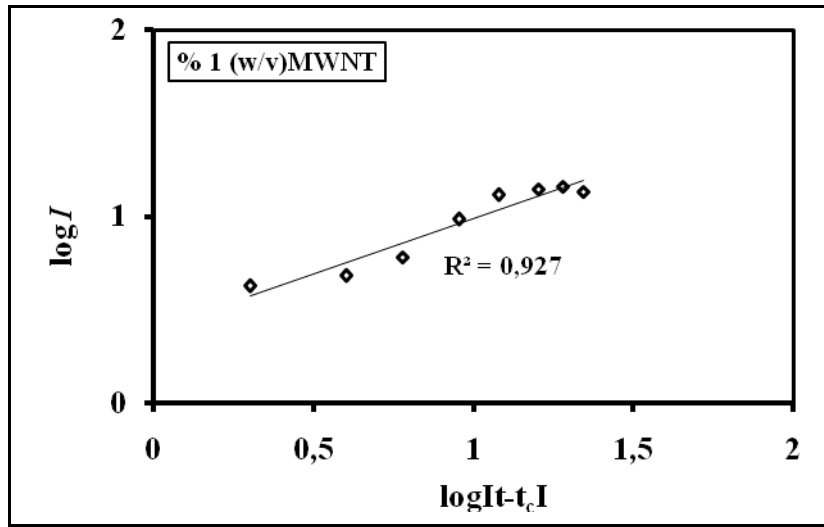
Şekil 5.76 : (a) % 0.6 (w/v) ve (b) % 5 (w/v) MWNT derişimlerinde jelleşme sürecinde bağlanan piranin moleküllerinin floresans şiddetinin zamana bağlı değışimi.

Dolayısıyla piranin floresans molekülü PAAM için üç tane bağlanma ucu içerir ya da başka bir değişle bu floresans moleküle “üç bacaklı florofor” da diyebiliriz. Sonuç olarak, düşük monomer derişimlerinde piranin sisteme ilk olarak bir veya iki bacağından bağlanır ancak ilerleyen reaksiyon zamanlarında ortam yoğunlaşır ve üç bacağından bağlanmaya başlar. Yüksek monomer derişimlerinde ise reaksiyon

ortamında bulunan piranin sisteme doğrudan üç bacağından birden bağlanır[193]. Bağlanan piraninlerin değişimi Şekil 5.76’ da verilmiştir.



Şekil 5.77 : MWNT katkılı PAAM ağı yapılışında bağlı piranin moleküllerine ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.



Şekil 5.78 : Jel kesrine ait eğrilerin % 1 (w/v) MWNT derişimleri için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrisi. Doğrunun eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik üstelleri, β hesaplanmıştır.

Jel noktasından önce reaksiyon ortamında sadece Şekil 2.5’ te tasvir edilen farklı boyutlardaki küçük polimer kümeleri mevcuttur ve bağlanmalar sonucu bu küçük kümelerin oluşumu jel noktasına kadar artış gösterir. Ancak jel noktasından sonra artık bu kümeler reaksiyonun başında oluşan küçük kümelerle aynı hızla ancak zıt yönde bir azalma gösterir. Şekil 5.77’ de jel noktasından sonra bir simetri eksenini oluşturularak bu azalma tasvir edilmiştir.

Çizelge 5.18 : PAAm-MWNT karışık jel sistemi için deneysel olarak bulunan t_c ve β kritik üsteli.

% (w/v) PAAm	% (w/v) MWNT	t_c (s)	C^-/C^+	β
100	0	300±5	1	0.92
			0.37	0.50
			0.28	0.55
			0.23	0.52
			0.1	0.52
99.9	0.1	300±5	1	0.75
			0.37	0.50
			0.28	0.56
			0.23	0.48
			0.1	0.50
99.8	0.2	300±5	1	1.05
			0.37	0.50
			0.28	0.65
			0.23	0.60
			0.1	0.50
99.7	0.3	300±5	1	0.75
			0.37	0.66
			0.28	0.58
			0.23	0.55
			0.1	0.50
99.4	0.6	360±5	1	0.96
			0.37	0.67
			0.28	0.60
			0.23	0.55
			0.1	0.55
99	1	420±5	1	0.90
			0.37	0.65
			0.28	0.57
			0.23	0.65
			0.1	0.6
97	3	420±5	1	0.83
			0.37	0.51
			0.28	0.48
			0.23	0.50
			0.1	0.50
95	5	480±5	1	1.10
			0.37	0.70
			0.28	0.63
			0.23	0.68
			0.1	0.65
90	10	540±5	1	0.88
			0.37	0.72
			0.28	0.57
			0.23	0.60
			0.1	0.56
85	15	660±5	1	1.10
			0.37	0.45
			0.28	0.40
			0.23	0.41
			0.1	0.40

Jel noktasının altında, $t < t_c$ floresans şiddet bu kümelerin ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılıdır. Jel noktasının üzerinde, $t \geq t_c$ ortamda sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan büyük bir ağ yapı oluşmasına rağmen ayrıca bu kümenin içinde olmayan

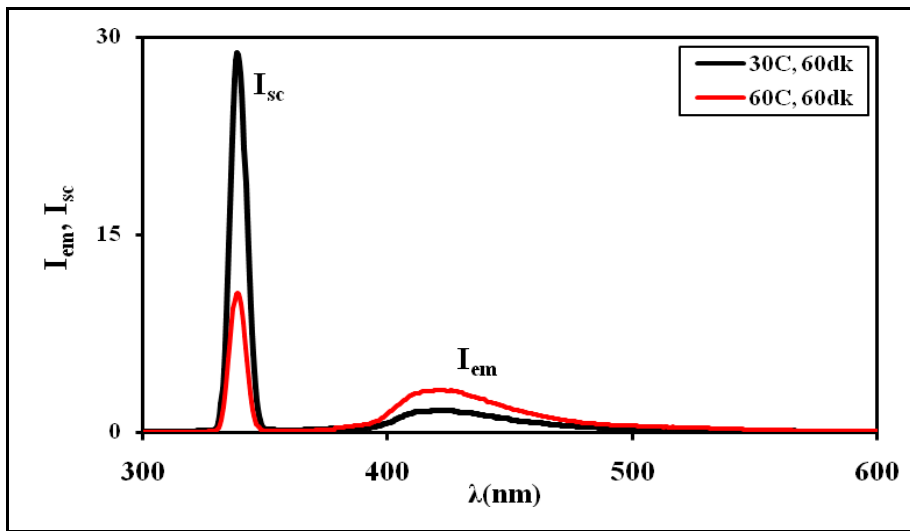
küçük kümeler mevcuttur. Jel noktasının üzerinde toplam sistemden gelen şiddetten bu küçük kümelerden gelen katkı çıkartılarak jel kesri, G ölçülür. (5.1), (5.2), (5.3) eşitlikleri kullanılarak farklı MWNT derişimlerinin fonksiyonu olarak β üstelleri hesaplandı ve t_c değerleri Çizelge 5.18’ de özetlenmiştir[162]. Şekil 5.78’ de jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri % 0.6 (w/v) MWNT ve % 1 (w/v) MWNT derişimleri için yer almaktadır. Jel kesrine ait bu eğrilerin eğimleri β üstellerini vermektedir. Farklı teorik yöntemlerle hesaplanan kritik genliklerin oranları C/C^+ [18, 20] değerlerine Çizelge 5.2’ de yer verilmiştir[18]. Bu çalışmada, MWNT katkılı karışık jel sisteminde jelleşmede evrensellik kavramı araştırılmıştır. MWNT katkılı PAAm karışık jel sisteminde jel kesrinin kritik üsteli, β ’ nın sızma teorisine uygun olarak çıkmıştır ve PAAm- MWNT karışık jelinin ağ oluşumunda MWNT’ nin varlığı jelleşme zamanını geciktirmiştir.

5.3.2 Kuruma davranışları

PAAm- MWNT jellerinin kuruma süreci % 0- 15 (w/v) MWNT derişimleri için farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

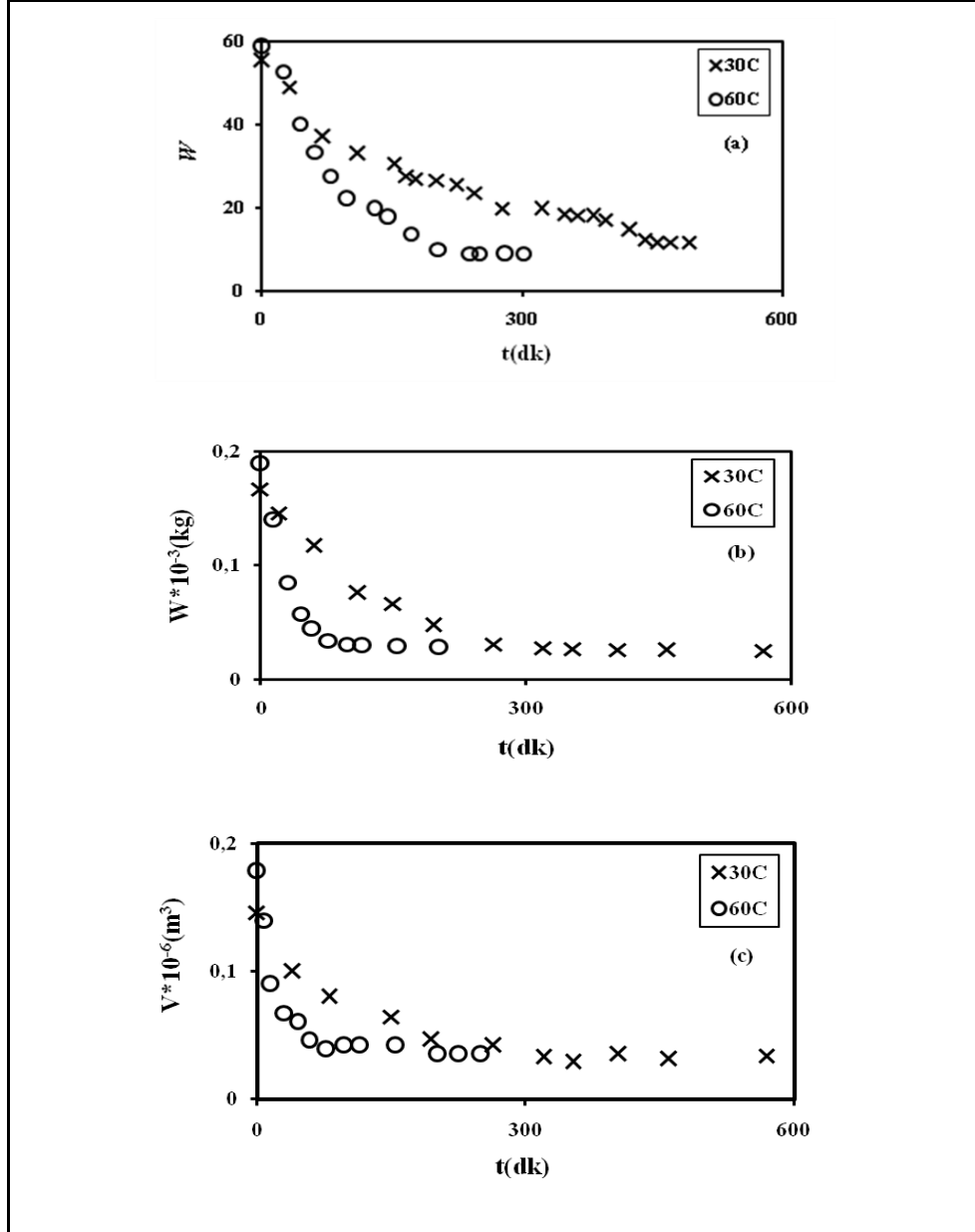
5.3.2.1 Sıcaklık etkisi

30 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ ’ de % 3 (w/v) MWNT derişimi için gerçekleştirilen kuruma deneyinin 60. dakikasında elde edilen floresans ışık şiddetinin değişimi Şekil 5.79’ da yer almaktadır.



Şekil 5.79 : % 3 (w/v) MWNT derişimi için 60. dk’ da 30 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında kuruma boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.

Kuruma deneyleri boyunca kuruma sıcaklığı arttıkça, floresans şiddeti, I_{em} , I_{sc} ya göre artar. I_{sc} ’daki azalmanın sebebi kuruyan jeldeki bulanıklık ve “frozen blob”lardır. Bu nedenle, PAAm- κ C ve PAAm- PNIPAAm karışık jellerinde uygulanan Stern- Volmer eşitliği kullanılır.



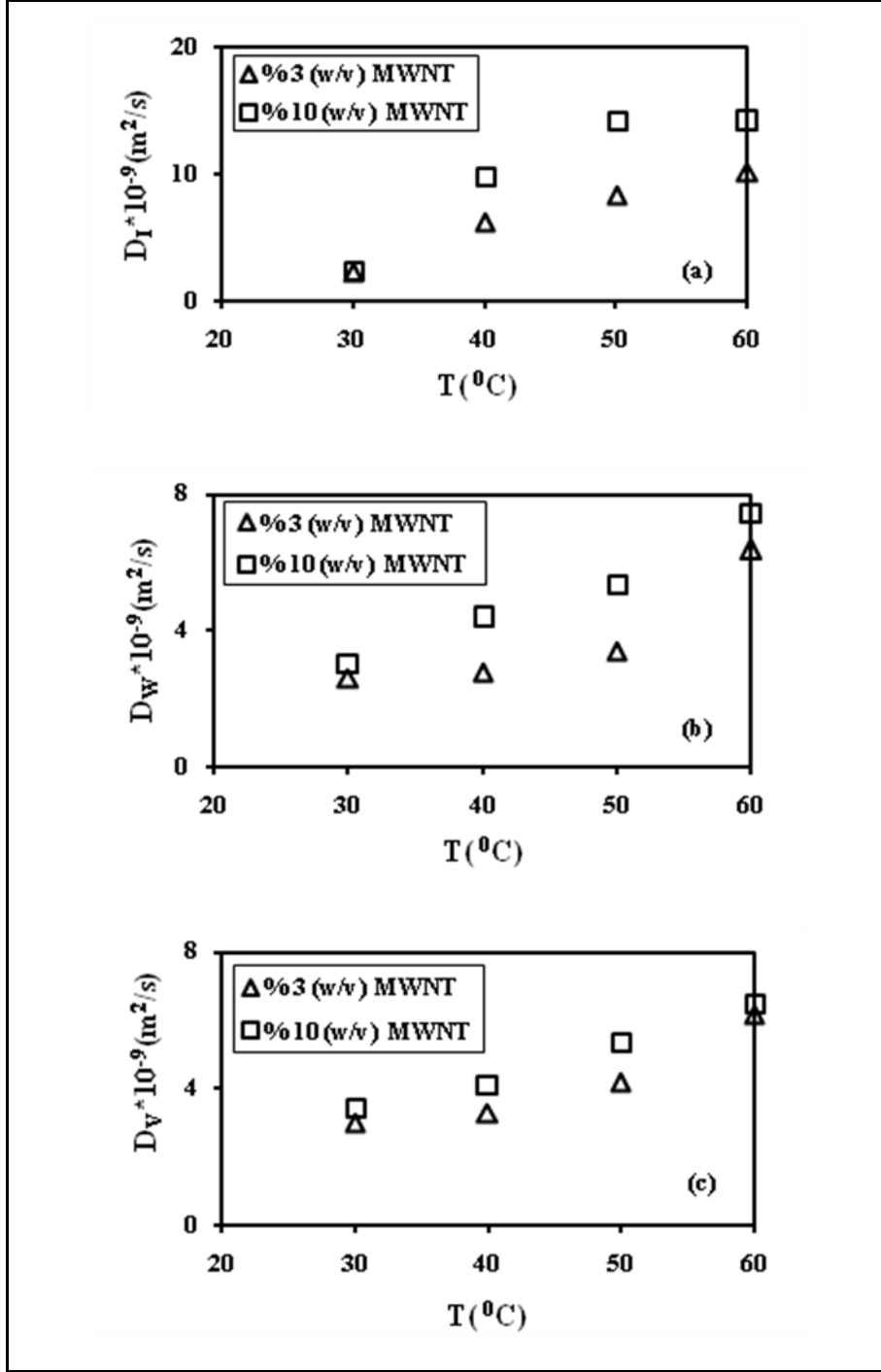
Şekil 5.80 : % 10 (w/v) MWNT sabit derişimlerinde 30 ve 60 °C için kuruma boyunca (a) Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan W, (b) W(kg) ve (c) V(m³) & kuruma zamanı, t' ye göre değişimi.

Düzeltilmiş floresans şiddet değerlerinden hesaplanan W, ağırlık ve hacim ölçümlerinden elde edilen veriler Şekil 5.80’ de yer almaktadır. Salınan su miktarının, $t^{1/2}$ ile değişiminden Çizelge 5.19’ da yer alan salınım katsayıları, D_i , D_w ve D_v hesaplanır. Şekil 5.81 ve Çizelge 5.19’ dan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça,

salınım difüzyon katsayısı artmıştır. Salınım katsayılarının (D_I , D_W , D_V), T ile değişimi Şekil 5.81’ de yer almaktadır. Arrhenius değişimi, eşitlik (5.10) ile incelenirse Şekil 5.86 elde edilir. Ayrıntılı açıklamalar 5.3.2.2 bölümünde yer almaktadır.

Çizelge 5.19 : Kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit % (w/v) MWNT derişimde farklı sıcaklıklarda jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

(%)(w/v) MWNT	T (⁰ C)	$D_I \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	$D_W \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	$D_V \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
0	30	14.1	1.29	0.45
	40	15	1.4	0.49
	50	26	3.4	1.58
	60	48.67	4.4	1.81
0.3	30	2.46	2.83	3.05
	40	4.53	4.99	4.76
	50	8.56	9.04	8.09
	60	9.15	9.15	12.5
0.6	30	2.3	2.4	2.9
	40	3.17	3.15	2.76
	50	6.08	8.39	6.64
	60	7.37	8.72	11.5
1	30	2.29	2.04	2.6
	40	2.57	2.06	2.72
	50	4.7	3.29	3.11
	60	5.28	5.67	5.02
3	30	2.3	2.6	2.99
	40	6.23	2.76	3.29
	50	8.39	3.41	4.18
	60	10.2	6.36	6.16
5	30	2.35	2.9	3.29
	40	8.65	3.11	4.07
	50	12.1	3.86	4.51
	60	12.7	6.56	6.29
10	30	2.46	3.05	3.44
	40	9.88	4.39	4.14
	50	14.3	5.38	5.38
	60	14.2	7.47	6.52
15	30	4	3.54	4
	40	10.4	4.65	4.92
	50	16.4	6.52	6.25
	60	17.6	8.39	7.69

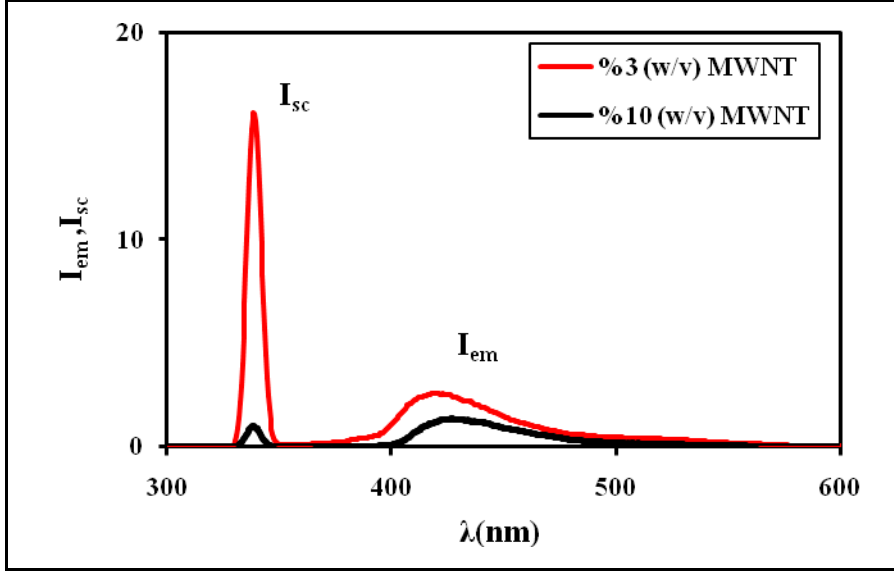


Şekil 5.81: % 3 ve 10 (w/v) MWNT derişimlerinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümleri için hesaplanan salınım katsayılarının farklı sıcaklıklarda değışimi.

5.3.2.2 Derişim etkisi

PAAm- MWNT karışık jel sisteminde derişim etkisini incelemek için farklı (w/v) MWNT derişimlerinde hazırlanan jeller sabit 30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında kuruma davranışları incelendi. Tüm sıcaklıklarda floresans şiddet, I ve saçılan ışık

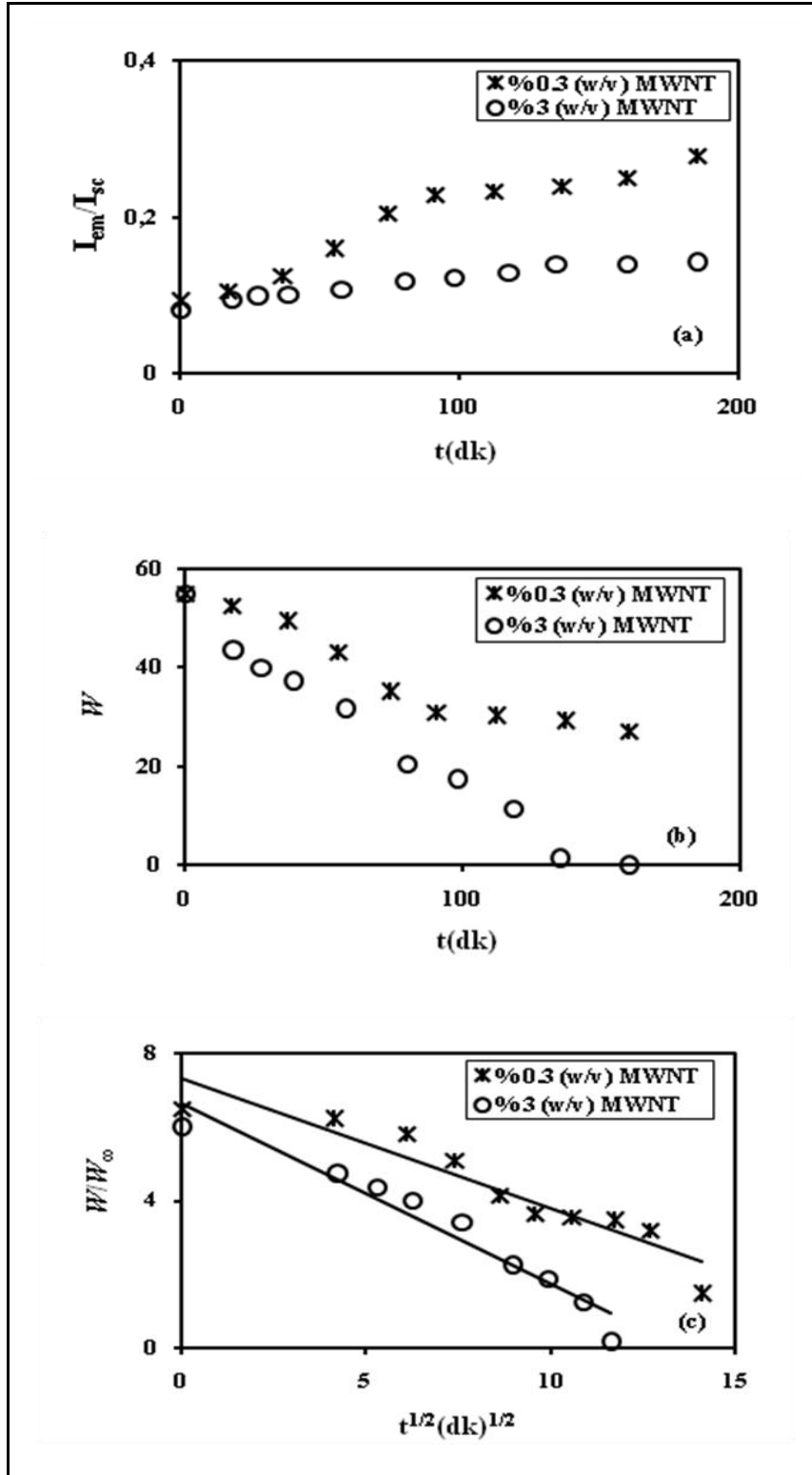
şiddeti, I_{sc} zamanın ve dalga boyunun (λ) fonksiyonu olarak takip edildi. Şekil 5.82’ den de görüldüğü gibi artan MWNT ile beraber, I_{em} ve I_{sc} azalmaktadır. Düzeltilmiş floresans ışık şiddetinin değişimi Şekil 5.83’ te yer almaktadır. Bulanıklık ve “frozen blob” lar nedeniyle Stern- Volmer eşitliği (2.85) kullanılarak Şekil 5.83(b) elde edilir.



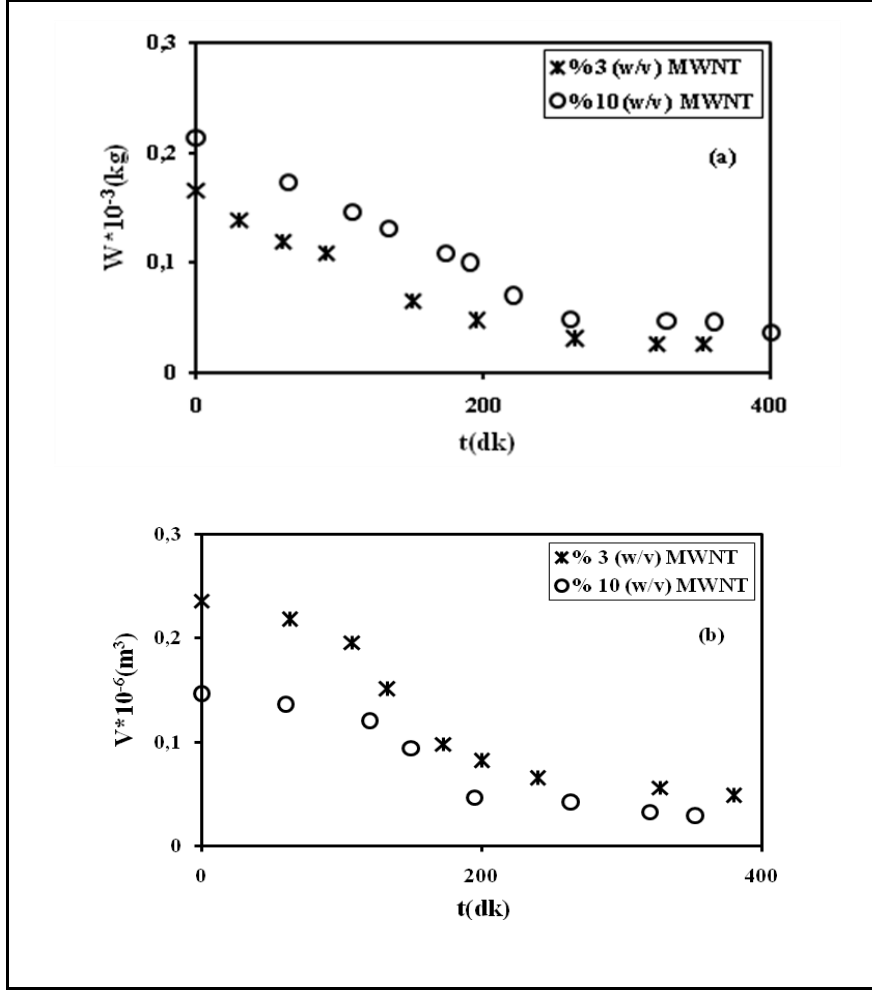
Şekil 5.82 : 30 °C’ de t=150.dk’ da % 3 ve 10 (w/v) MWNT farklı derişimler için kuruma boyunca piraninin molekülünün floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.

Hareketli difüzyon modeli olarak tanımlanan eşitlik (2.85) kullanılarak, Şekil 5.83(c)’ nin eğiminden salınım katsayısı, D_I bulunur. Bulunan D_I değerleri Şekil 5.85 ve Çizelge 5.20’ de yer almaktadır. Şekil 5.84’ ten de görüldüğü gibi, ağırlık ve hacim ölçümlerinden elde edilen sonuçlar floresans ölçüm sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Sabit sıcaklıkta artan MWNT derişimi ile % 1 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jeline kadar azalmakta, bu değerden sonra artmaktadır. PAAm- MWNT karışık jelinin kuruma süresince % 1 (w/v) MWNT katkılı jele kadar ısı veren jel yapısında olduğu bu derişimden sonra ise ısı alan bir karışık jel sistemi olarak davrandığı görülmüştür. Çünkü moleküller arası coulomb tepki etkileşimleri, hidrojen bağları ve yüklü kuvvet etkileşimleri kuruma sürecini etkilemektedir. Karışık jel sistemindeki bu etkileşimler, kuruma oranını arttırmaktadır[199]. Şekil 5.86’ dan da görüldüğü gibi ΔE_1 ve ΔE_2 enerjileri, % 1 (w/v) MWNT’ nin altında azalan; % 1 (w/v) MWNT’ nin üstünde ise artan bir derişim göstermiştir. % 1 (w/v) MWNT’ nin altında, karışık jel daha esnek ve kuruma süreci boyunca kritik değer % 1 (w/v) gelene kadar enerjiye ihtiyaç duymuştur. Bu noktada, çok duvarlı karbon

nanotüplerden oluşan eşik değerdeki ‘‘cluster’’lardan dolayı kuruma minimum enerji değerindedir.

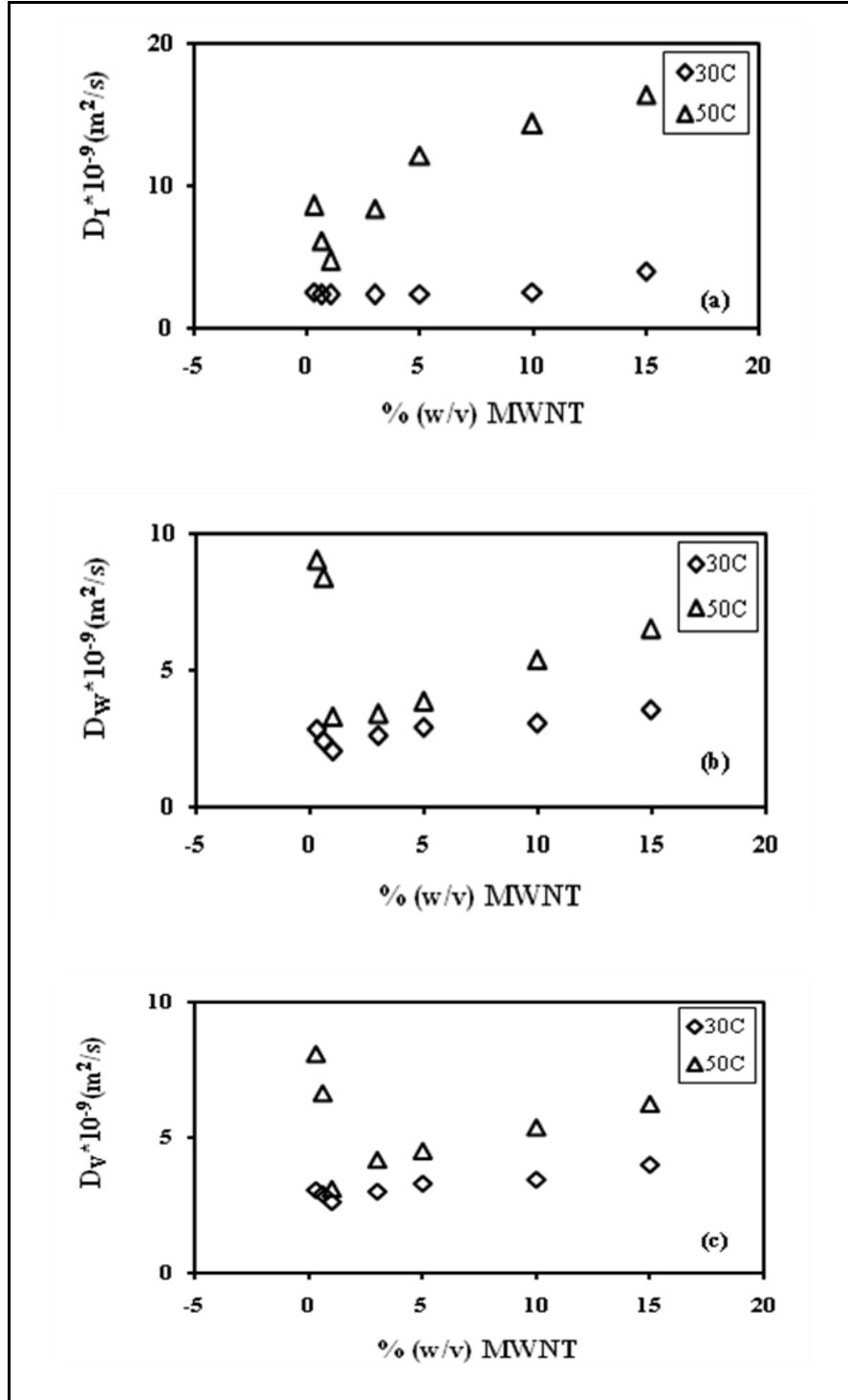


şekil 5.83 : 60 $^{\circ}$ C’ de % 0.3 ve 3 (w/v) MWNT farklı derişimlerde kuruma boyunca (a) düzeltilmiş floresans ışık şiddetinin & t ile değişimi, (b) Stern-Volmer eşitliğine göre elde edilen W' nın & t ile değişimi, (c) W/W_{∞} & $t^{1/2}$ ile değişimi.



Şekil 5.84 : % 3 ve 10 (w/v) MWNT sabit derişimlerinde 30 °C için kuruma boyunca (a) ağırlık ölçümlerinden elde edilen $W \text{ (kg)}$ ve (b) hacim ölçümlerinden elde edilen $V \text{ (m}^3\text{)}$ & kuruma zamanı, t ' ye göre değişimi.

Çünkü çok duvarlı karbon nanotüpler, karışık jel sisteminden su moleküllerinin ayrılmasına olanak sağlamıştır. Buna karşın, % 1 (w/v) MWNT' nin üstündeki değerlerde, PAAm- MWNT karışık jel sistemi oldukça sert bir yapıya bürünür ve esnek PAAm- MWNT karışık jelin kurumasını engeller. Bu nedenle PAAm- MWNT karışık jelinin kuruması için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur.

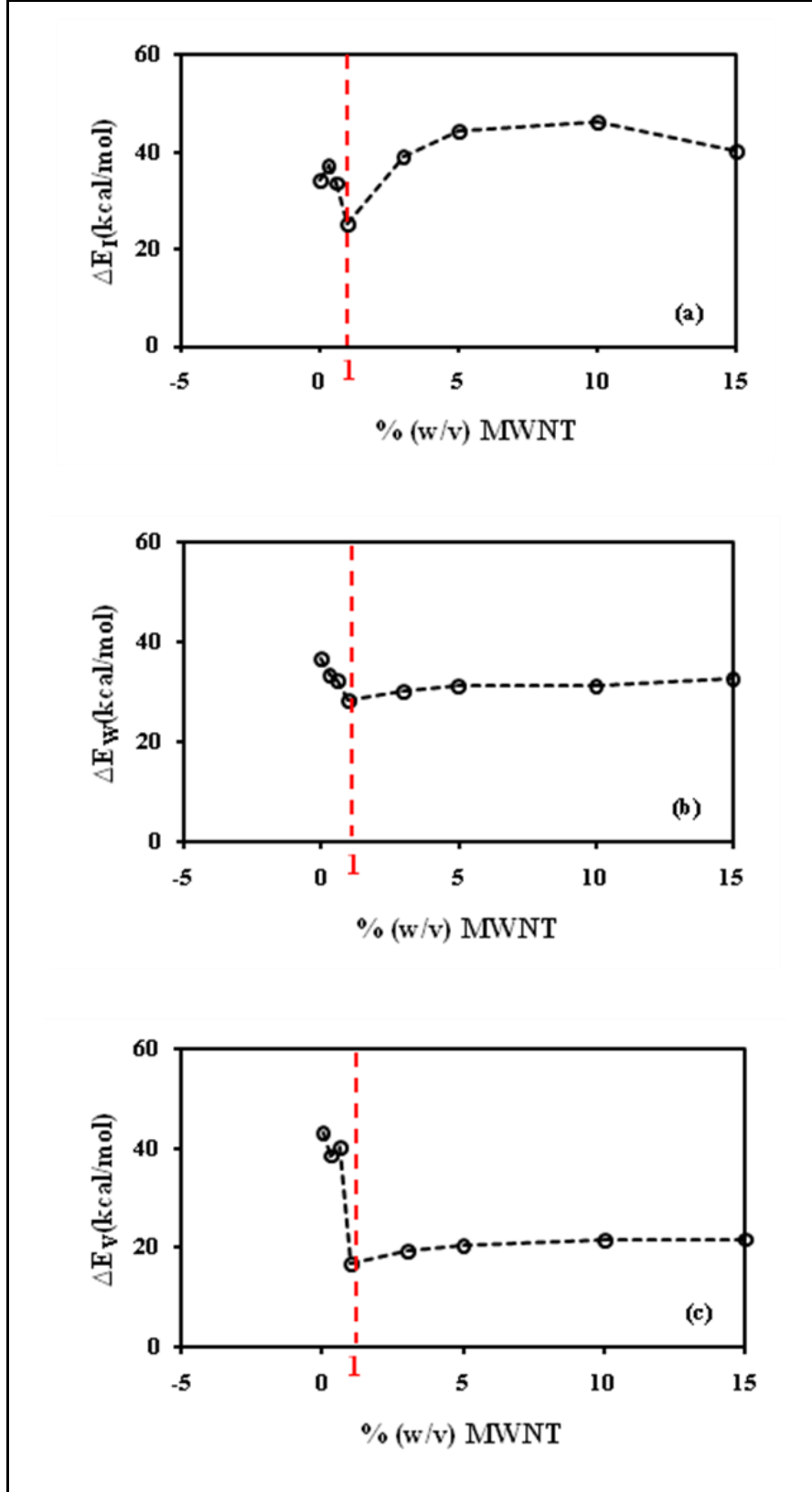


Şekil 5.85 : 30 ve 50 ⁰C' de (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinden hesaplanan salınım difüzyon katsayısının % (w/v) MWNT değişimi.

Çizelge 5.20 : Kuruma süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit sıcaklıkta farklı % (w/v) MWNT derişimde jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

T(°C)	% (w/v) MWNT	$D_l \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	$D_w \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	$D_v \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
30	0	14.1	1.29	0.45
	0.3	2.46	2.83	3.05
	0.6	2.3	2.4	2.9
	1	2.29	2.04	2.6
	3	2.3	2.6	2.99
	5	2.35	2.9	3.29
	10	2.46	3.05	3.44
	15	4	3.54	4
40	0	15	1.4	0.49
	0.3	4.53	4.99	4.76
	0.6	3.17	3.15	2.76
	1	2.57	2.06	2.72
	3	6.23	2.76	3.29
	5	8.65	3.11	4.07
	10	9.88	4.39	4.14
	15	10.4	4.65	4.92
50	0	26	3.4	1.58
	0.3	8.56	9.04	8.09
	0.6	6.08	8.39	6.64
	1	4.7	3.29	3.11
	3	8.39	3.41	4.18
	5	12.1	3.86	4.51
	10	14.3	5.38	5.38
	15	16.4	6.52	6.25
60	0	48.67	4.4	1.81
	0.3	9.15	9.15	12.5
	0.6	7.37	8.72	11.5
	1	5.28	5.67	5.02
	3	10.2	6.36	6.16
	5	12.7	6.56	6.29
	10	14.2	7.47	6.52
	15	17.6	8.39	7.69

Diğer taraftan, % 1 (w/v) MWNT' nin altındaki değerlerde, PAAm- MWNT karışık jel sistemi sert olmayan bir yapıya bürünür ve sert PAAm- MWNT karışık jelin kurumasına imkan sağlar. Bu nedenle PAAm- MWNT karışık jelinin kuruması için daha az enerjiye ihtiyaç duyulur.



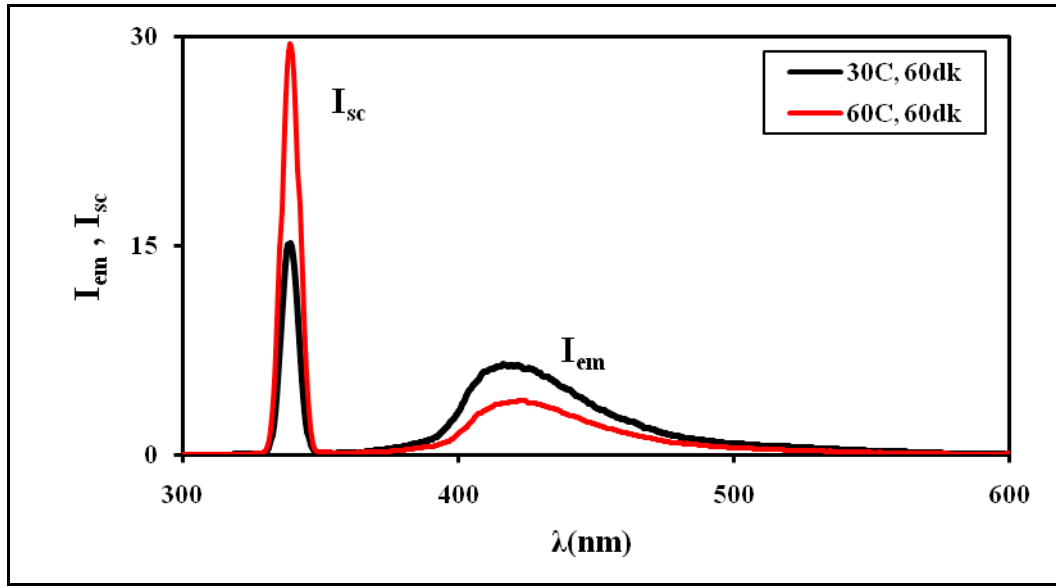
Şekil 5.86 : (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerindeki salınım difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlı değişiminden ve Arrhenius bağıntısından hesaplanan enerjinin % (w/v) MWNT derişimi ile değişimi.

5.3.3 Şişme davranışları

Bu bölümde PAAm- MWNT karışık jelinin su içerisindeki şişme davranışları sıcaklık ve MWNT derişim etkisi incelenmiştir. PAAm- κ C ve PAAm- PNIPAAm karışık jellerinde izlenen şişme süreci PAAm- MWNT karışık jeli içinde izlenmiştir.

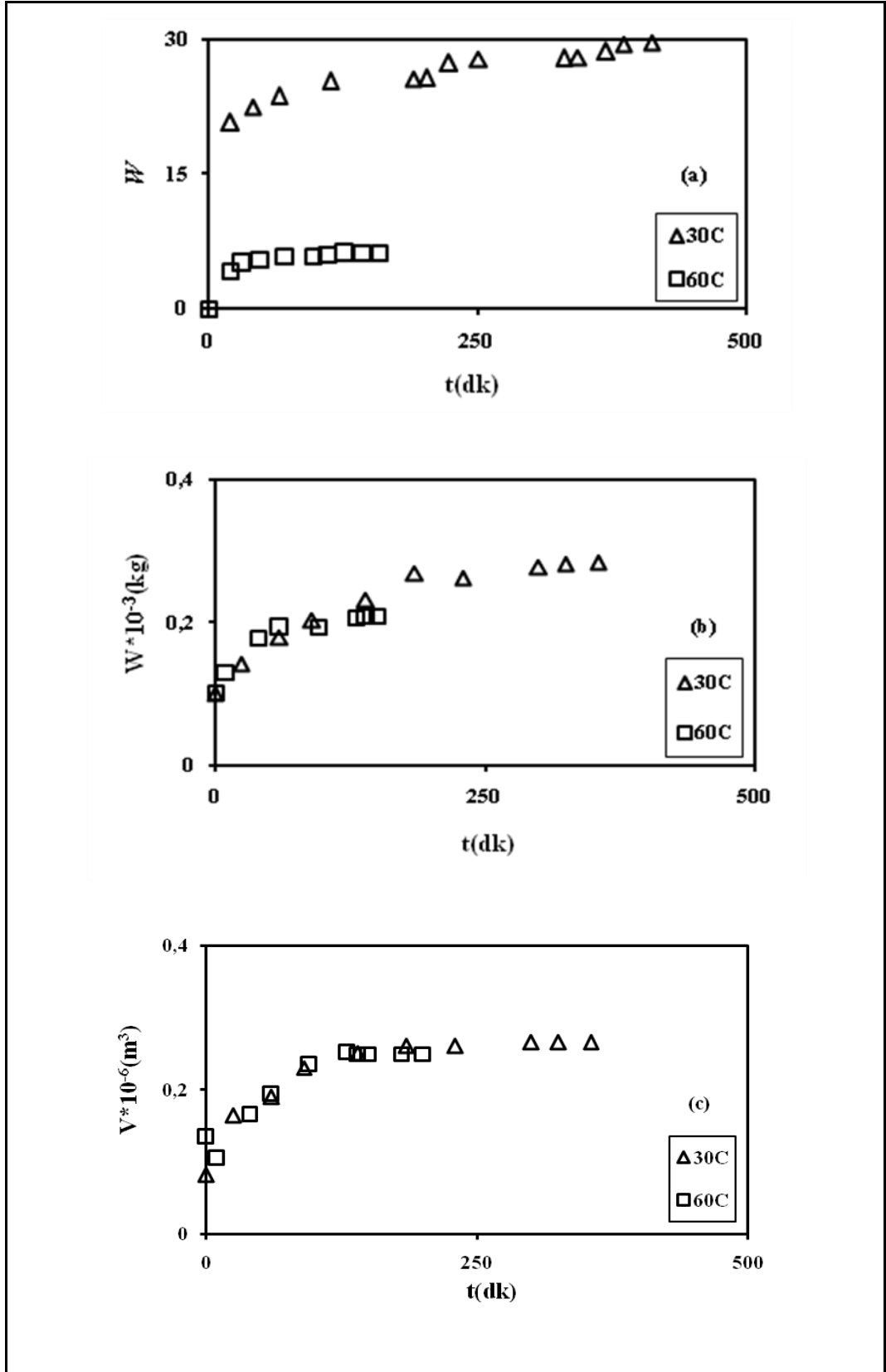
5.3.3.1 Sıcaklık etkisi

% 3 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jel içerisine suyun girmesiyle floresans şiddette meydana gelen değişim Şekil 5.87’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.87 : % 3 (w/v) MWNT derişimi için 30 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.

Suda, jel şişerken floresans emisyon şiddeti, I_{em} azalır, saçılan ışık şiddeti, I_{sc} artmaktadır. Bulunan bu sonucu yorumlamak için, öncelikle I_{em} ’daki azalmaya sebep olan iki olayı açıklamak gerekir. Bunlardan birincisi, uyarılan piraninlerin sönmeye uğramasıdır, bir diğeri jeldeki bulanıklıktan dolayı ışığın saçılmasıdır. Düzeltilmiş floresans ışık şiddeti ve her bir şişme durumundaki k_q değerlerinden şişme miktarı, W hesaplanarak Şekil 5.88(a)’da verilen grafik elde edilmiştir. Burada, şişme süreci boyunca k_q değerleri değişmez yani sönmü süreci sadece su molekülleri sonucu meydana gelmektedir. Floresans ölçümlerini, Şekil 5.88(b) ve (c)’den de görüldüğü gibi ağırlık ve hacim ölçümleri de desteklemektedir.

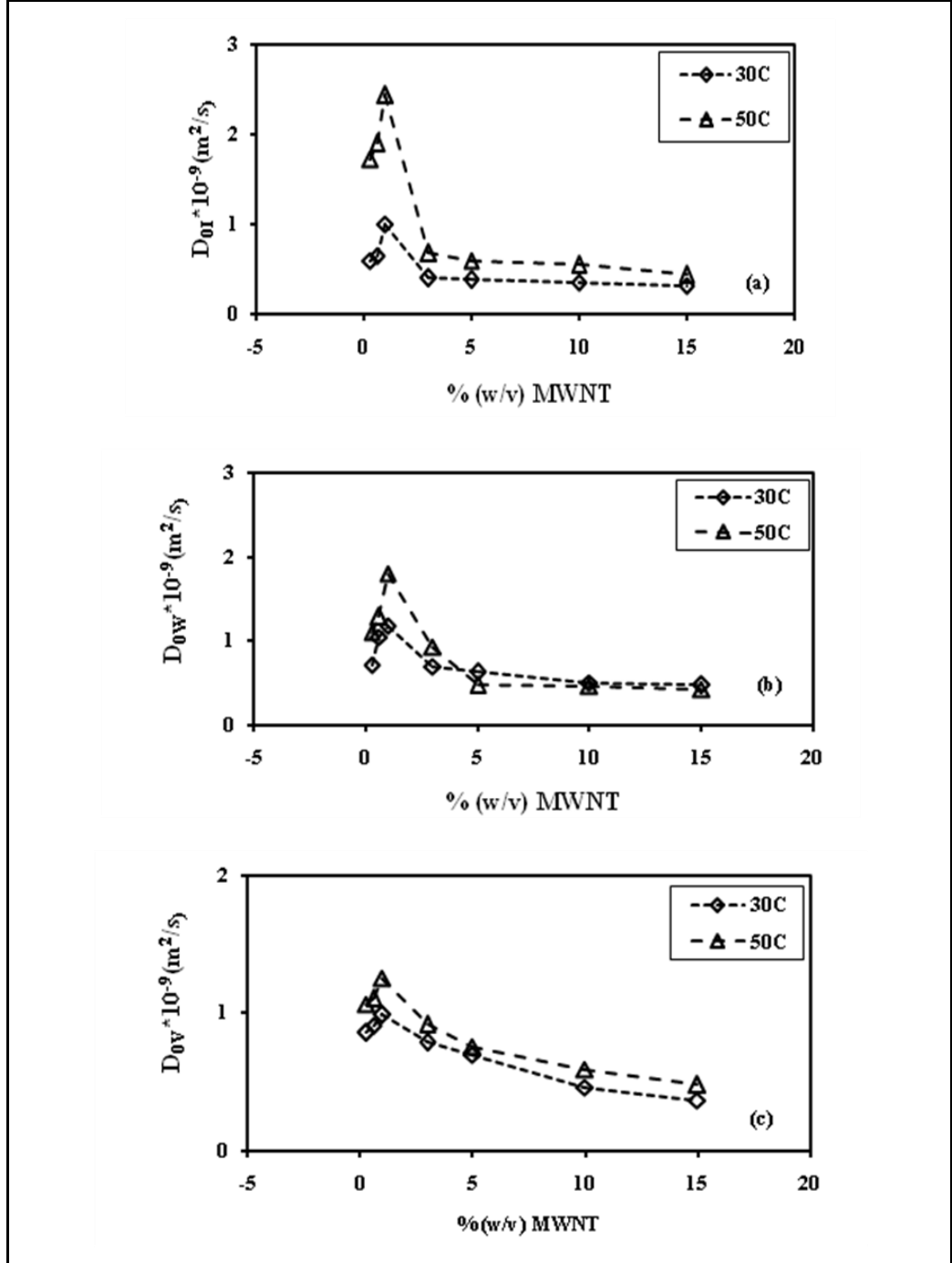


Şekil 5.88 : % 10 (w/v) MWNT sabit derişimli PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C’ de şişme boyunca piraninin molekülünün (a) düzeltilmiş floresans şiddeti kullanılarak Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan W , (b) W (kg) ve (c) V (m³) & şişme zamanı, t' ye göre değişimi.

Çizelge 5.21 : Şişme süreci boyunca PAAm içinde bulunan sabit % (w/v) MWNT derişimde farklı sıcaklıklarda jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

(%)(w/v) MWNT	T (°C)	τ_l (dk)	$D_{0l} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_w (dk)	$D_{0w} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_v (dk)	$D_{0v} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
0	30	85	0.95	250	0.47	232.55	0.28
	40	48.5	4	73	0.5	189	0.35
	50	37.7	7.1	58	0.6	70	0.5
	60	25	7.3	47	1.2	47	0.85
0.3	30	58.82	0.6	77.51	0.72	90.9	0.86
	40	55	1.25	62	0.99	83.33	0.91
	50	35.71	1.73	55.55	1.11	58.82	1.07
	60	26.31	1.82	46.51	1.25	41.66	1.15
0.6	30	55	0.65	72	1.05	73	0.91
	40	50	1.7	50	1.25	62.11	1.05
	50	33.33	1.9	47.61	1.29	43.47	1.11
	60	25.64	2.5	40	1.8	37.03	1.89
1	30	48	1	69.44	1.18	69.44	0.99
	40	47.61	2.07	48.78	1.7	60.6	1.1
	50	32.25	2.44	37	1.8	38.46	1.26
	60	22.72	2.95	35.08	1.95	32.25	2.08
3	30	96	0.4	69.93	0.7	81.96	0.79
	40	95.23	0.44	58.82	0.71	76	0.89
	50	90.9	0.68	40.6	0.93	74.07	0.92
	60	83.33	0.76	35.35	1.48	52.63	1.08
5	30	98	0.38	70.92	0.63	95	0.7
	40	97	0.39	66.66	0.69	85.47	0.74
	50	95.23	0.59	45	0.48	78	0.76
	60	89	0.62	38.46	1.13	55.55	0.78
10	30	100	0.36	142.85	0.38	163.93	0.46
	40	98	0.37	69	0.41	90.9	0.57
	50	95	0.55	53	0.47	88	0.59
	60	91	0.6	45.45	0.58	58.82	0.61
15	30	120	0.32	150	0.27	238.09	0.37
	40	111.11	0.35	72.99	0.35	100	0.44
	50	105.26	0.44	64	0.43	83	0.48
	60	103.09	0.46	52.63	0.65	76.92	0.51

Şekil 5.89’ daki değışimleri, kolektif difüzyon katsayısı % 1 (w/v)’ e kadar artmıştır ve bu değerden sonra azalma göstermiştir. Bu kritik değerde, kolektif difüzyon katsayısı maksimum değerine ulaşmıştır. Bu değerde çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşan kanalda su molekülleri hızlı bir şekilde hareket edebilmektedir. Buna karşın, % 1 (w/v) MWNT değerinden sonra kolektif difüzyon katsayısının değerleri düşmüştür. Aynı zamanda, Li- Tanaka zaman sabiti, τ , kolektif difüzyon katsayısının tersi özellik göstermiştir. Bu değışim, Şekil 5.89 ve Çizelge 5.21’ de özetlenmiştir.

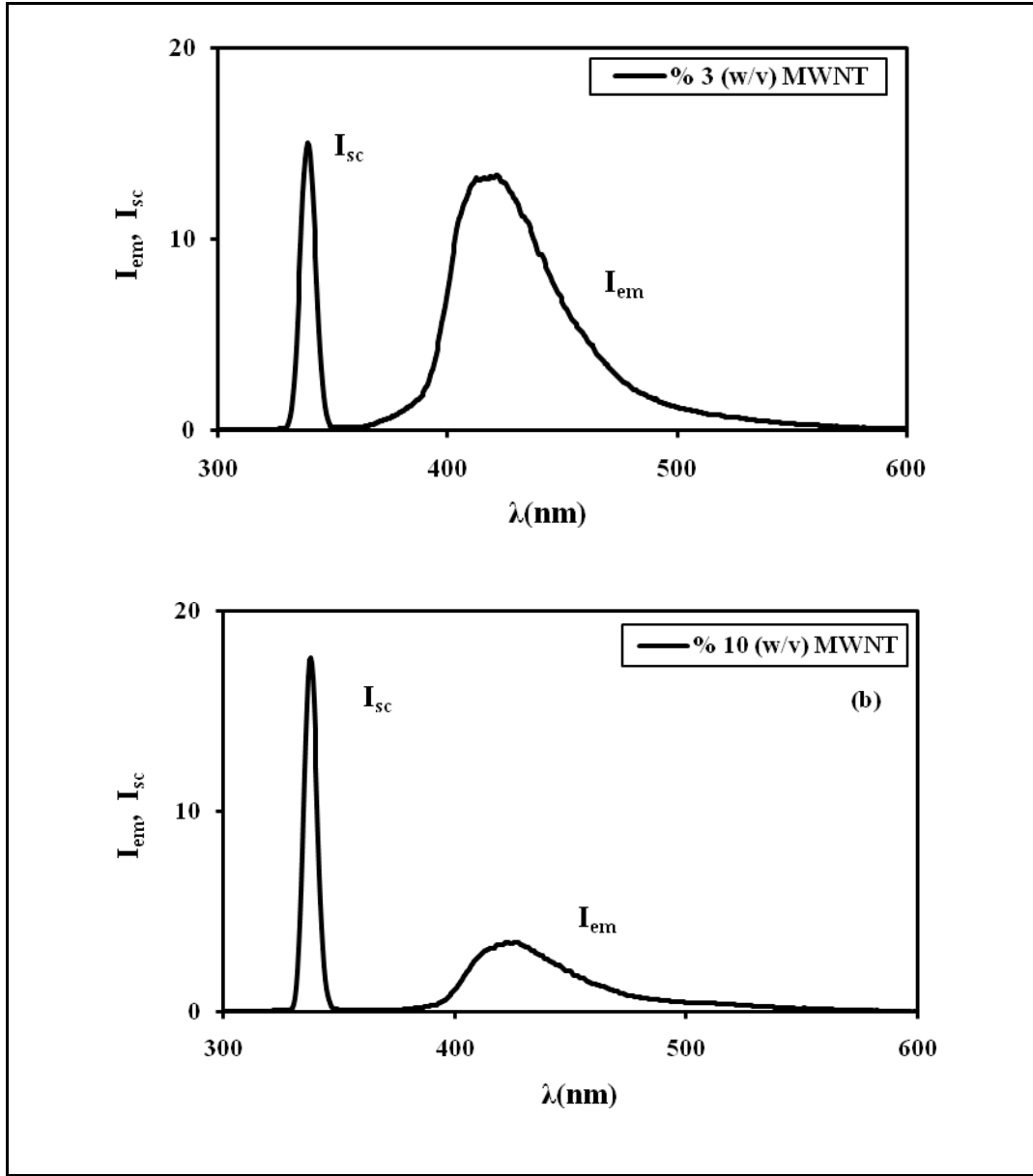


Şekil 5.89 : PAAm- MWNT karışık jelinin (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinden hesaplanan kolektif difüzyon sabiti, D_0 ' ın, % (w/v) MWNT derişimine göre değişimi.

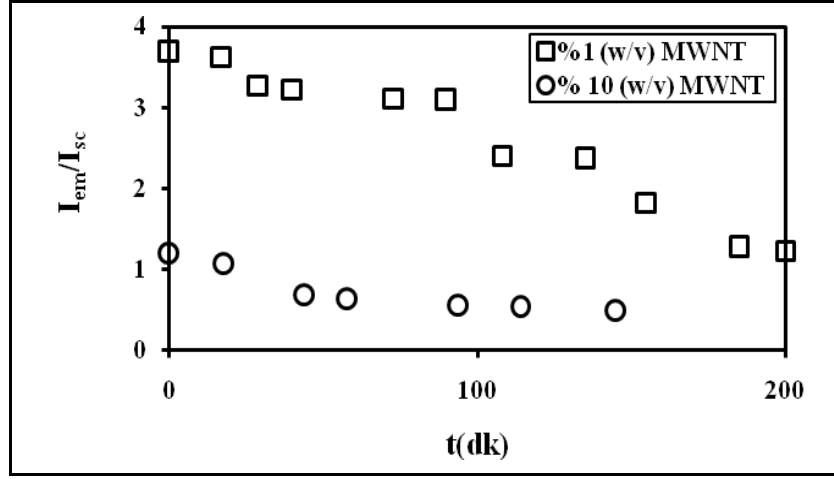
5.3.3.2 Derişim etkisi

PAAm- MWNT karışık jelinin şişme sürecinde sıcaklık etkisinden bulunan sonuçlar derişim etkisine göre de analiz edilmiştir. Şekil 5.90' da 60 °C' de sabit sıcaklığında % 3 ve 10 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin floresans ışık şiddetinin değişimi görölmektedir. Sabit sıcaklıkta MWNT derişimi arttıkça floresans

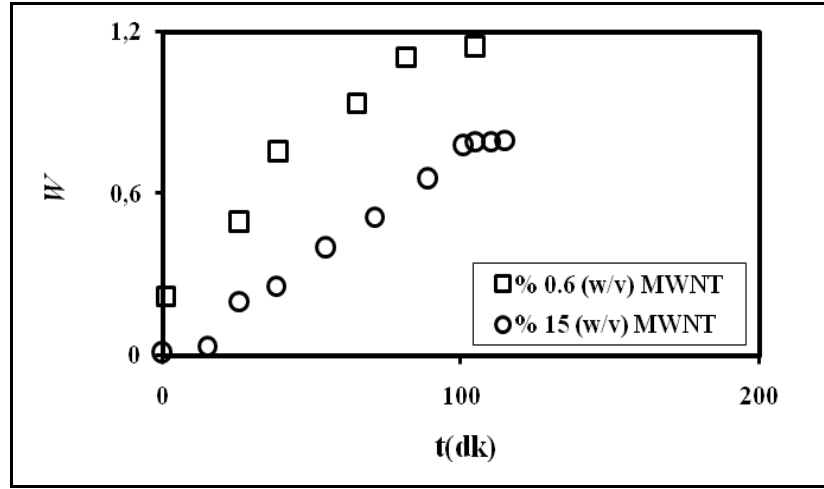
şiddeti azalmaktadır. Çünkü PAAm- MWNT karışık jel, şiştikçe piranin molekülleri birbirinden uzaklaşmaktadır ve piranin moleküllerinin sönmeye uğramaktadır.



Şekil 5.90 : (a) % 3 (w/v) ve (b) % 10 (w/v) MWNT derişimi için 60 °C sıcaklığında şişme boyunca floresans ışık şiddetinin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 5.91 : 50 °C’ de % 1 ve 10 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jeli için floresans şiddetin değişimi.

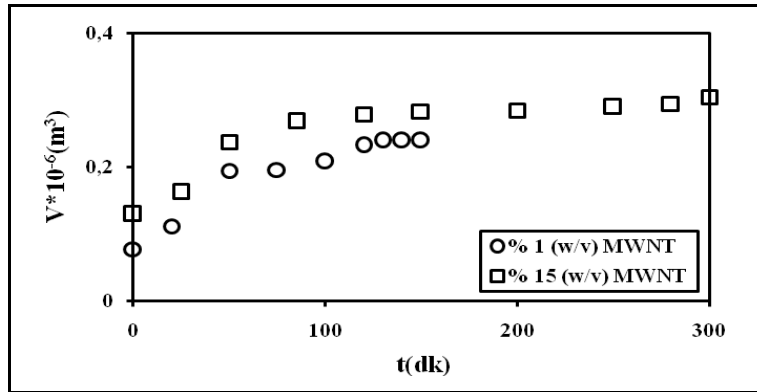


Şekil 5.92 : % 0.6 ve 15 (w/v) MWNT katkılı 60 °C’ de PAAm- MWNT karışık jeli için Stern- Volmer eşitliğine göre elde edilen W' nın & t ile değişimi.

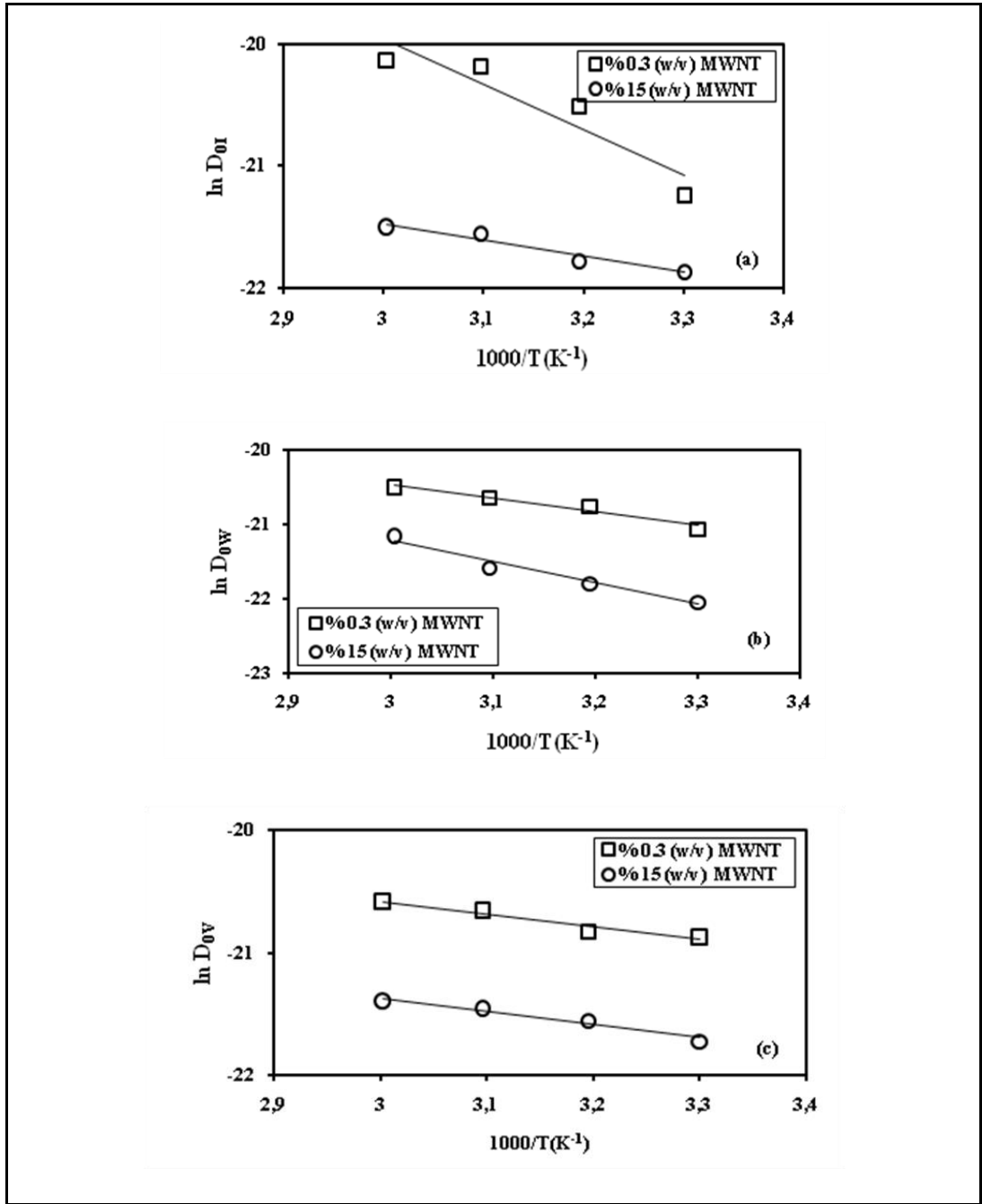
Düzeltilmiş floresans ışık şiddeti Şekil 5.91’de yer almaktadır. Her bir şişme durumundaki k_q değerlerinden şişme miktarı, W hesaplanabilir. Burada, şişme süreci boyunca k_q değerleri değişmez yani sönüm süreci sadece su molekülleri sonucu meydana gelmektedir. Stern- Volmer eşitliğinden hesaplanan, W' nın değişimi Şekil 5.92’ de yer almaktadır. Hacimdeki değişimde Şekil 5.93’ de yer almaktadır. Floresans, ağırlık ve hacim ölçümlerindeki verilere Li- Tanaka modeli uygulanırsa, τ' nun sıcaklıkla azaldığı ve kollektif difüzyon katsayısının ise arttığı bulunmuştur. Sonuçlar, Çizelge 5.22’ de özetlenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, PAAm-MWNT karışık jelinin şişme kapasitesini, jelin içerisinde bulunan suyu sevmeyen yapıların etkilediği düşünülmektedir[200].

Çizelge 5.22 : Sabit sıcaklıkta şişme süreci boyunca PAAm– MWNT jeline ait deneysel olarak hesaplanan parametreler.

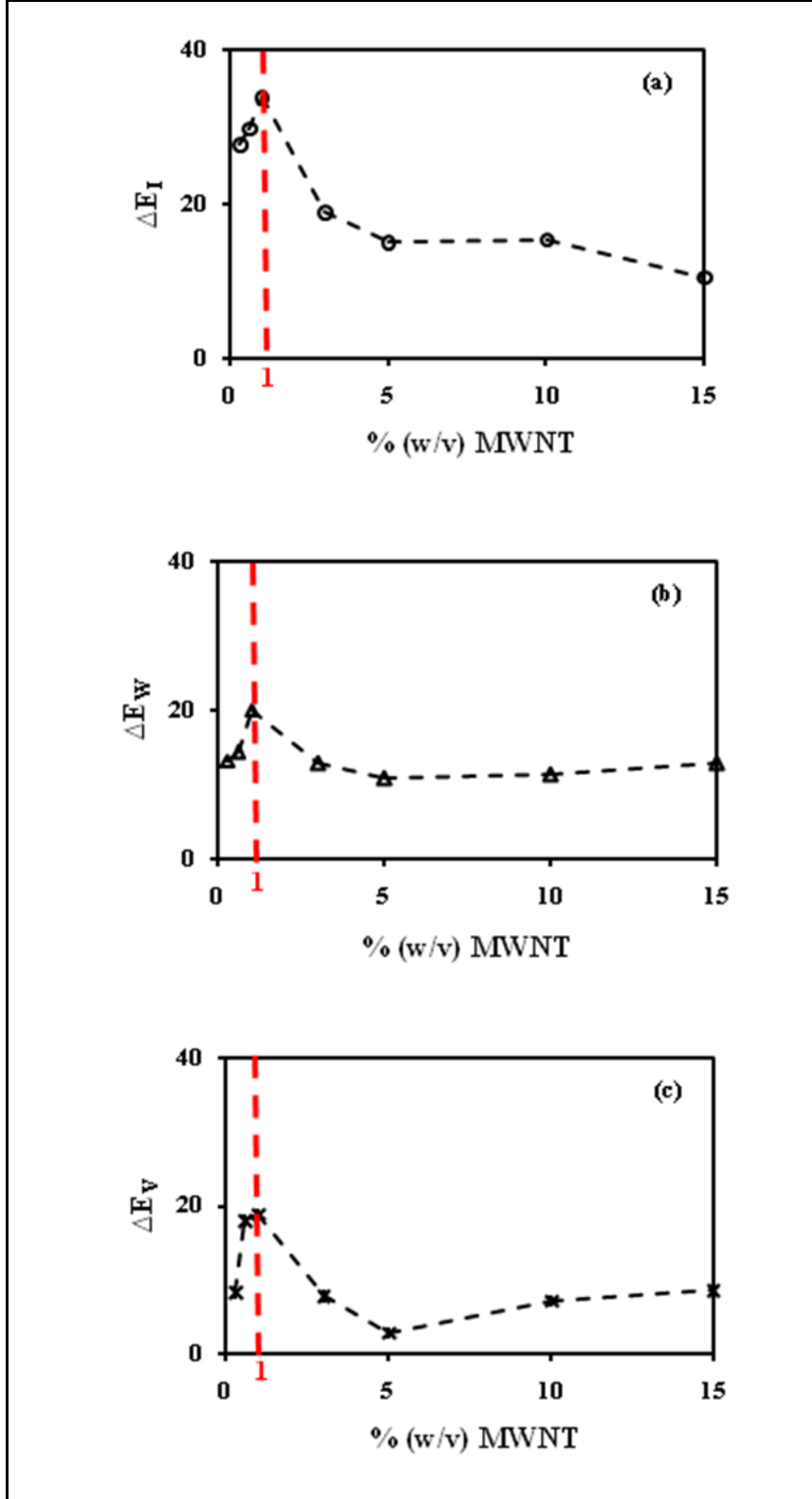
T(°C)	% (w/v) MWNT	τ_1 (dk)	$D_{01} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_w (dk)	$D_{0w} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)	τ_v (dk)	$D_{0v} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
30	0	85	0.95	250	0.47	232.55	0.28
	0.3	58.82	0.6	77.51	0.72	90.9	0.86
	0.6	55	0.65	72	1.05	73	0.91
	1	48	1	69.44	1.18	69.44	0.99
	3	96	0.4	69.93	0.70	81.96	0.79
	5	98	0.38	70.92	0.63	95	0.70
	10	100	0.36	142.85	0.38	163.93	0.46
	15	120	0.32	150	0.27	238.09	0.37
40	0	48.50	4	73	0.50	189	0.35
	0.3	55	1.25	62	0.99	83.33	0.91
	0.6	50	1.70	50	1.25	62.11	1.05
	1	47.61	2.07	48.78	1.70	60.60	1.10
	3	95.23	0.44	58.82	0.71	76	0.89
	5	97	0.39	66.66	0.69	85.47	0.74
	10	98	0.37	69	0.41	90.9	0.57
	15	111.11	0.35	72.99	0.35	100	0.44
50	0	37.70	7.10	58	0.60	70	0.50
	0.3	35.71	1.73	55.55	1.11	58.82	1.07
	0.6	33.33	1.90	47.61	1.29	43.47	1.11
	1	32.25	2.44	37	1.80	38.46	1.26
	3	90.90	0.68	40.60	0.93	74.07	0.92
	5	95.23	0.59	45	0.48	78	0.76
	10	95	0.55	53	0.47	88	0.59
	15	105.26	0.44	64	0.43	83	0.48
60	0	25	7.3	47	1.2	47	0.85
	0.3	26.31	1.82	46.51	1.25	41.66	1.15
	0.6	25.64	2.5	40	1.8	37.03	1.89
	1	22.72	2.95	35.08	1.95	32.25	2.08
	3	83.33	0.76	35.35	1.48	52.63	1.08
	5	89	0.62	38.46	1.13	55.55	0.78
	10	91	0.60	45.45	0.58	58.82	0.61
	15	103.09	0.46	52.63	0.65	76.92	0.51



Şekil 5.93 : % 1 ve 15 (w/v) MWNT katkılı 60 °C’ de PAAm- MWNT karışık jeli için elde edilen V’ nin & t ile değişimi.



Şekil 5.94 : % 0.3 ve 15 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin şişme sürecinde (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim verilerinden elde edilen kolektif difüzyon katsayısının sıcaklıkla logaritmik değişimi.



Şekil 5.95 : Arrhenius bağıntısına göre (a) floresans, (b) ağırlık ve (c) hacim ölçümlerinde enerjinin % (w/v) MWNT derişimi ile değişimi.

Şekil 5.95' den de görüldüğü gibi ΔE_1 ve ΔE_2 enerjileri, % 1 (w/v) MWNT' nin altında artan; % 1 (w/v) MWNT' nin üstünde ise azalan bir değişim göstermiştir. % 1 (w/v) MWNT' nin altında, karışık jel daha yoğun ve şişme süreci boyunca kritik

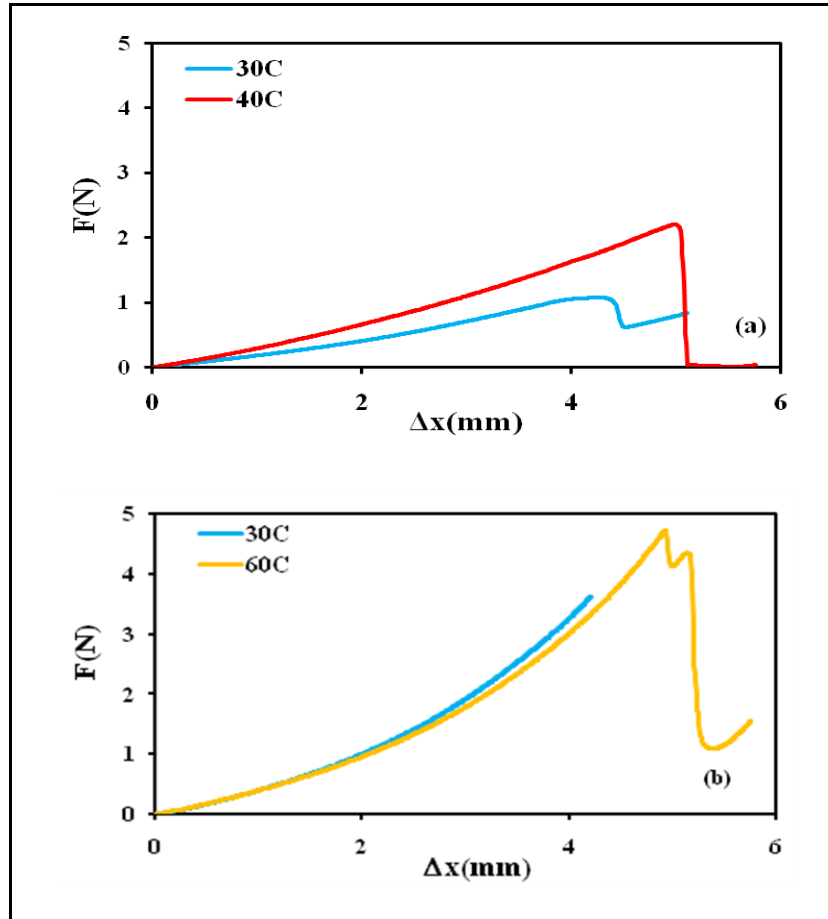
değer % 1 (w/v) gelene kadar enerjiye az ihtiyaç duymuştur. Bu noktada, çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşan eşik değerdeki “cluster”lardan dolayı şişme en yüksek enerji değerindedir. Çünkü çok duvarlı karbon nanotüpler, karışık jel sisteminden su moleküllerinin difüzyonuna engel olmuştur.

5.3.4 Esneklik davranışları

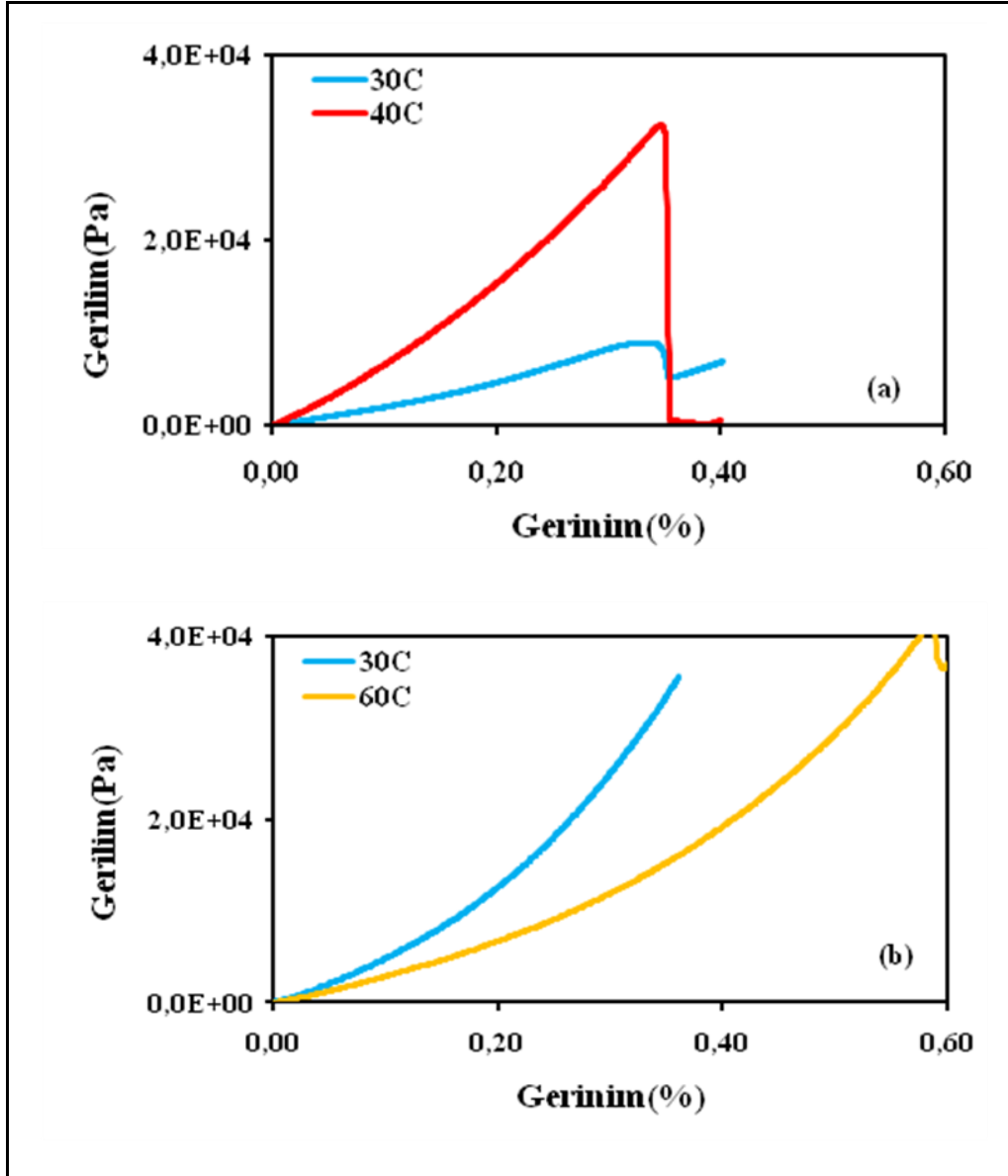
Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin esneklik ölçümleri 25, 30, 40, 50 ve 60 °C de % 0- 50 (w/v) MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jelleri için gerçekleştirilmiştir.

5.3.4.1 Sıcaklık etkisi

Şekil 4.7’ deki gibi PAAm- MWNT karışık jeli sıkıştırılarak elde edilen kuvvet-sıkıştırma eğrileri ve gerilim&gerinim eğrileri Şekil 5.96 ve Şekil 5.97’de tanımlanmıştır.

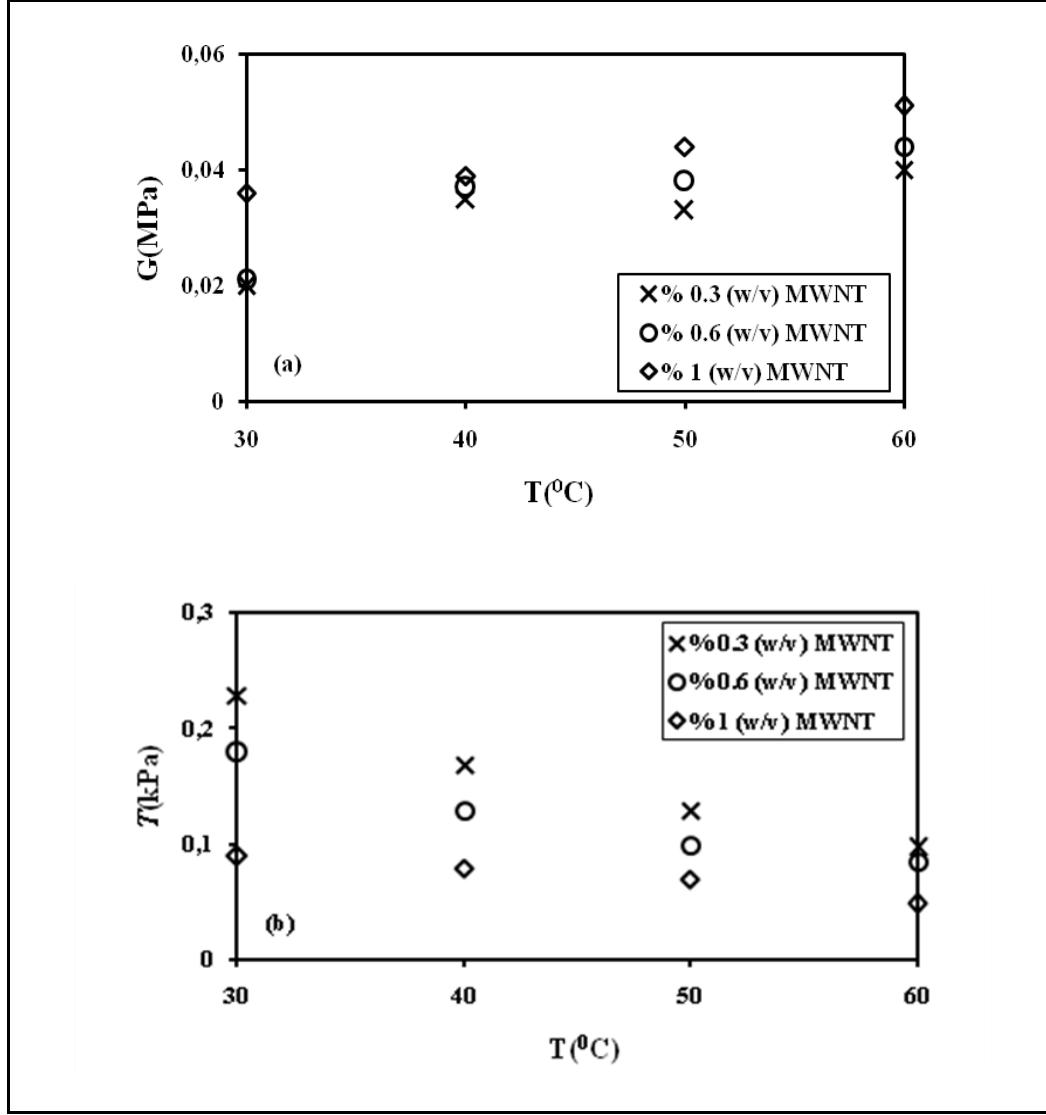


Şekil 5.96 : Şişmiş denge durumundaki (a) % 0.3 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 40°C’ de ve (b) % 5 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C’ de kuvvet & sıkıştırma eğrileri.



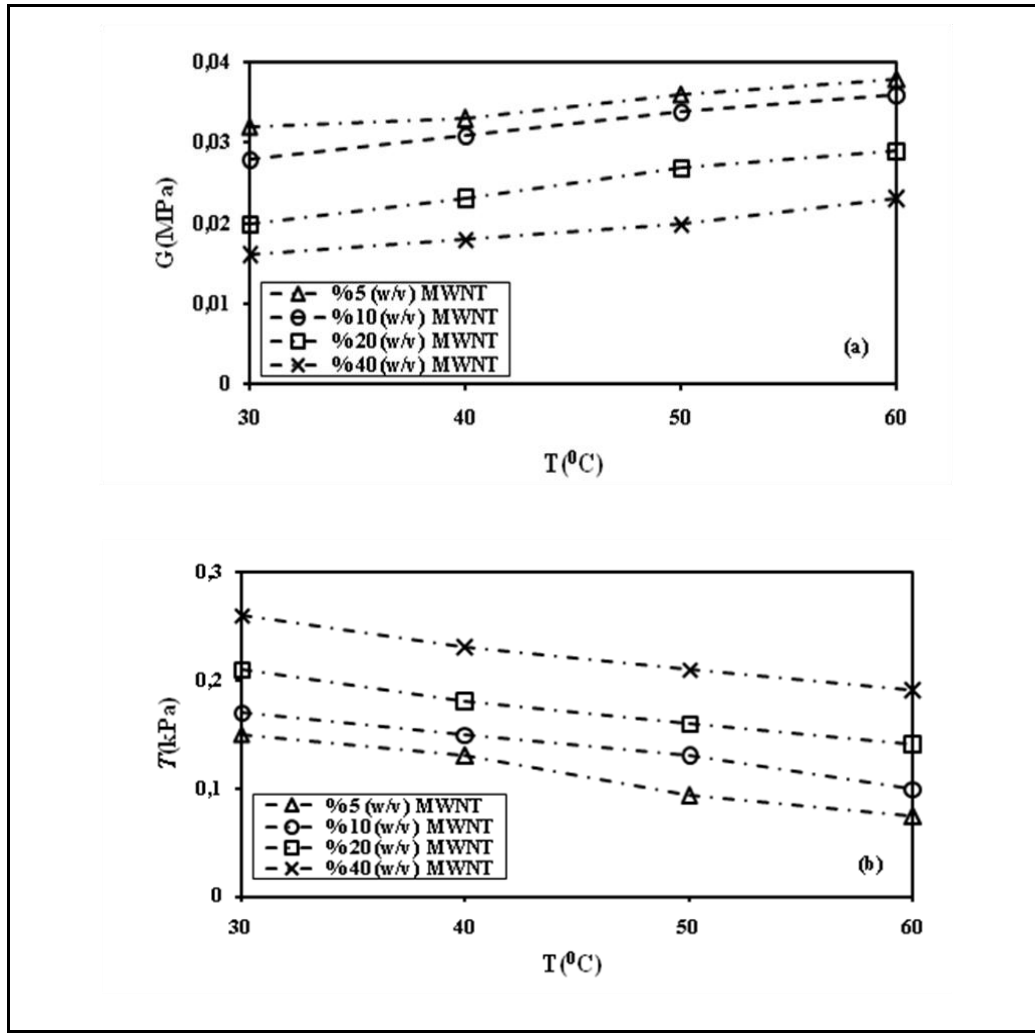
Şekil 5.97 : Şişmiş denge durumundaki (a) % 0.3 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 40 °C’ de ve (b) % 5 (w/v) katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin 30 ve 60 °C’ de gerilim & gerinim eğrileri.

Şekil 5.97’ de yer alan gerilim & gerinim eğrilerinden lineer bölgesinden esneklik modülü hesaplanmıştır. Şekil 5.98’ de esneklik modülünün ve sertliğin düşük MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jelinin sıcaklık ile değişimi yer almaktadır.



Şekil 5.98 : % 1 (w/v) MWNT’ den daha düşük katkı, şişmiş PAAm- MWNT karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün ve (b) sertliğin & sıcaklık ile değişim grafikleri.

Diğer taraftan, Şekil 5.99’ da yüksek MWNT derişimli PAAm- MWNT karışık jelinin esneklik modülünün ve sertliğin sıcaklık ile değişimi yer almaktadır. Yüksek katkıli MWNT jellerde, artan sıcaklıkla esneklik modülü artarken, sertlik azalmaktadır. Poliakrilamit ve çok duvarlı karbon nanotüpleri çevreleyen amino grupları ve poliakrilamitteki serbest amino gruplarının arasındaki hidrojen bağlarının varlığı ve/veya yokluğu buna sebep olmaktadır.



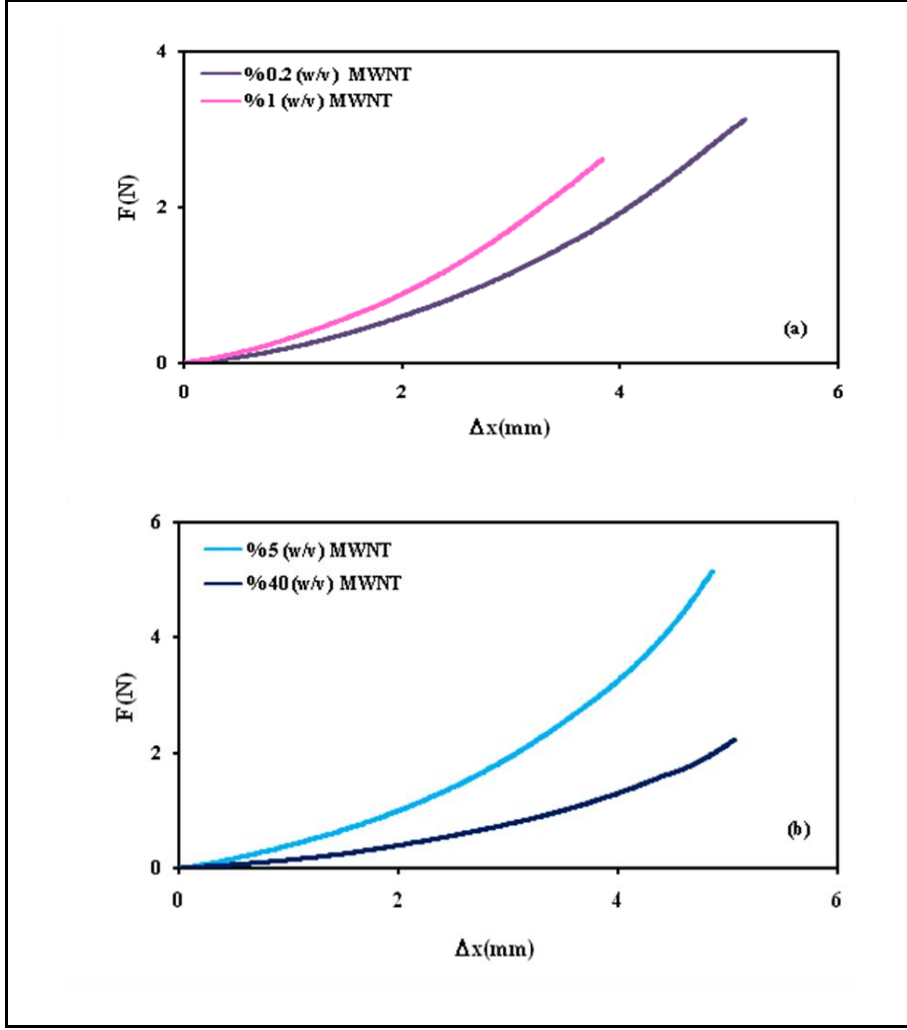
Şekil 5.99 : % 1 (w/v) MWNT' den daha yüksek katkılı, şişmiş PAAM- MWNT karışık jelinin denge durumunda mekanik ölçümlerinden hesaplanan (a) esneklik modülünün ve (b) sertliğin & sıcaklık ile değişim grafikleri.

Çizelge 5.23 : PAAm- MWNT karışık jelinin farklı sıcaklık ve % (w/v) MWNT derişiminde esneklik modül ve sertliğin değışimi.

Numune		Sıcaklık							
%(w/v)	%(w/v)	30°C		40°C		50°C		60°C	
		G(MPa)	T(kPa)	G(MPa)	T(kPa)	G(MPa)	T(kPa)	G(MPa)	T(kPa)
PAAm	MWNT								
99.9	0.1	0.010	0.95	0.027	0.50	0.030	0.15	0.034	0.14
99.8	0.2	0.013	0.80	0.033	0.36	0.031	0.14	0.039	0.10
99.7	0.3	0.020	0.23	0.035	0.17	0.033	0.13	0.040	0.09
99.4	0.6	0.021	0.18	0.037	0.13	0.038	0.10	0.044	0.08
99	1	0.036	0.07	0.039	0.08	0.044	0.07	0.051	0.05
97	3	0.033	0.11	0.034	0.09	0.039	0.08	0.040	0.06
95	5	0.032	0.15	0.033	0.13	0.036	0.09	0.038	0.07
90	10	0.028	0.17	0.031	0.15	0.034	0.13	0.036	0.10
85	15	0.024	0.18	0.029	0.16	0.032	0.14	0.034	0.12
80	20	0.020	0.21	0.023	0.18	0.027	0.16	0.029	0.14
70	30	0.018	0.24	0.020	0.20	0.026	0.18	0.027	0.16
60	40	0.016	0.26	0.018	0.23	0.020	0.21	0.023	0.19
50	50	0.014	0.27	0.015	0.25	0.016	0.24	0.018	0.22

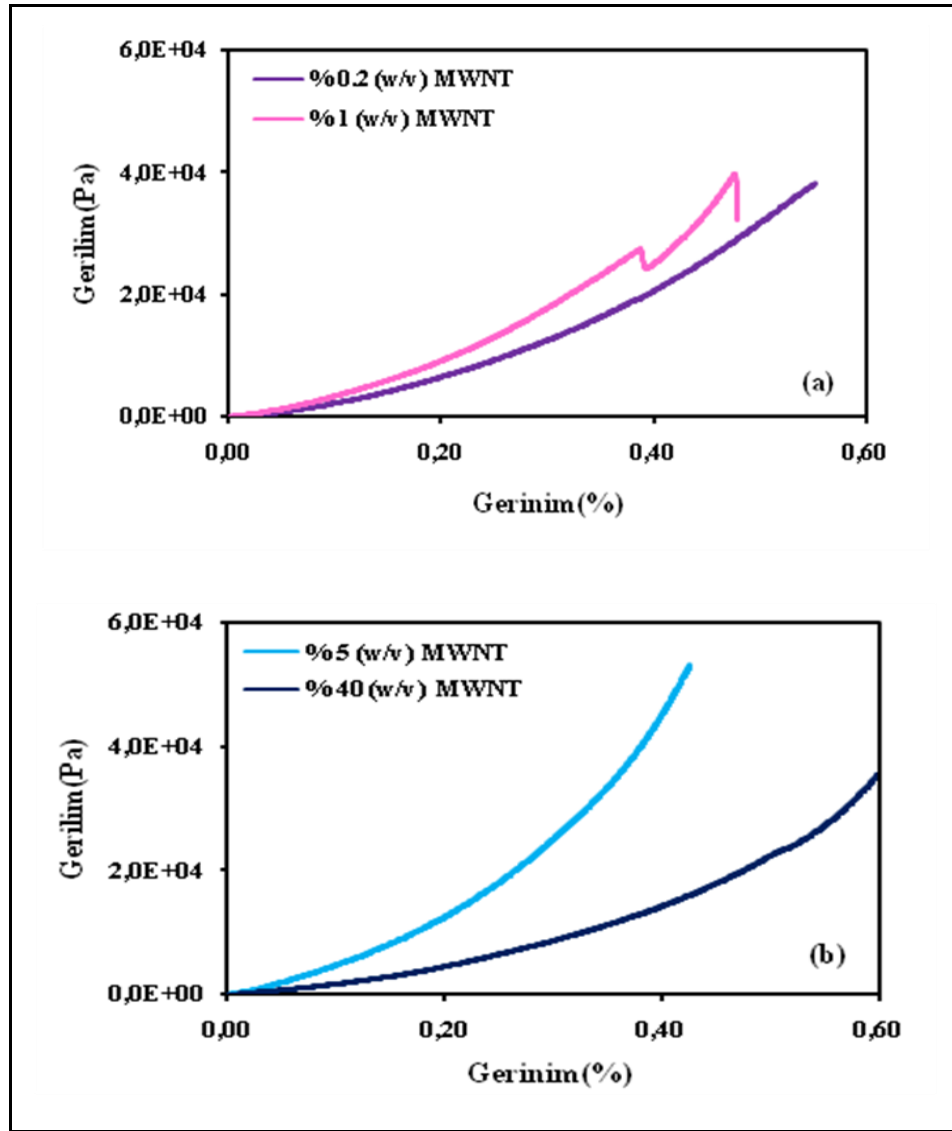
5.3.4.2 Derişim etkisi

Şekil 4.7’ deki gibi PAAm- MWNT karışık jeli sıkıştırılarak elde edilen kuvvet-sıkıştırma eğrileri ve gerinim&gerilim eğrileri Şekil 5.100 ve Şekil 5.101’ de verilmiştir. Şekil 5.100 ve Şekil 5.101’ den de görüldüğü gibi % 1 (w/v) MWNT’ den önce ve sonra PAAm- MWNT karışık jel sisteminde çekici kuvvetlerin dengesi farklıdır. Şekil 5.101’den hesaplanan esneklik modülünün MWNT derişimine göre değışimi Şekil 5.102’ de yer almaktadır. Şekil 5.102’ den de görüldüğü gibi şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin yaklaşık % 1 (w/v) MWMT derişim civarına kadar esneklik modülü artmakta ve sertliği azalmaktadır ve % 1 (w/v) MWMT ‘ den sonra esneklik modülü azalmakta ve sertlik artmaktadır.



Şekil 5.100 : Şişmiş denge durumundaki PAAM- MWNT karışık jelinin (a) düşük MWNT katkılı % 0.2 ve 1 (w/v) MWNT derişimlerinde ve (b) yüksek derişimli % 5 ve 40 (w/v) MWNT derişimlerinde 30 °C’ de kuvvet&sıkıştırma eğrileri.

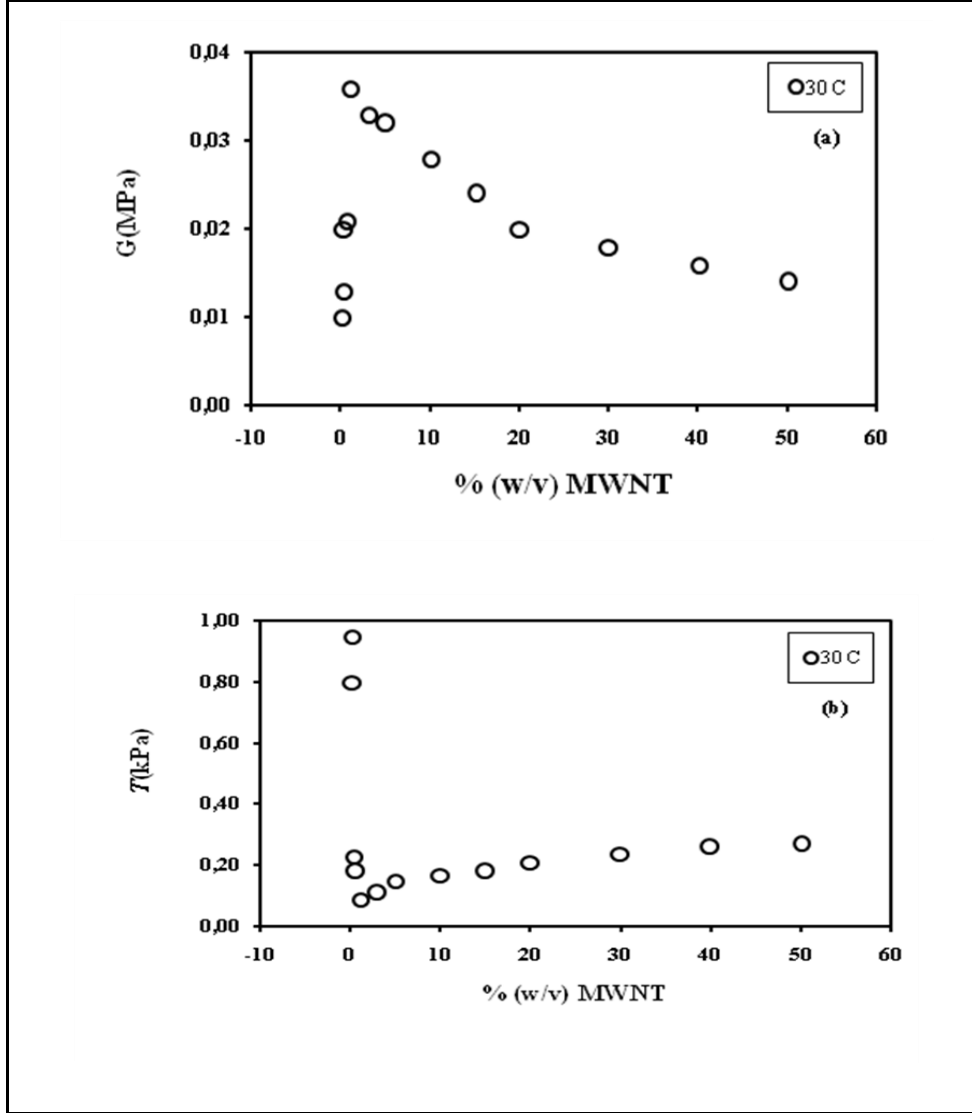
Esneklik modülündeki % 1 (w/v) MWNT’ ye kadar olan artmanın sebebinin; PAAM-MWNT karışık jelinde aniden meydana gelen esneklikten kaynaklanmaktadır. Çünkü PAAM- MWNT’ nin kuruma, şişme ve esneklik evrenselliğinden de bilinmektedir ki % 1 (w/v) MWNT derişimi PAAM- MWNT süper esneklik sızma değerinini oluşturduğu değerdir. % 1 (w/v) MWNT’ den sonra ise, esneklik modülü azalırken, sertlik artmaktadır[151].



Şekil 5.101 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin (a) düşük MWNT katkılı % 0.2 ve 1 (w/v) MWNT derişimlerinde ve (b) yüksek derişimli % 5 ve 40 (w/v) MWNT derişimlerinde 30 °C’ de gerilim& gerinim eğrileri.

PAAm- MWNT jel sisteminde MWNT’ lerin birbirine bağılı olmayan yapılar oluşturdıkları ve tüp- tüp ve tüp- monomer etkileşimlerinin arttığı düşünülmektedir[143]. Bu durumda, MWNT’ lerin jel içerisindeki homojen dağılımına bağılıdır. Molekül düzeyindeki etkileşimler, PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliğinde kritik role sahiptir[201]. Özetle; PAAm- MWNT karışık jelinin esneklik davranışı, esneklik teorisine göre modellenmiştir. PAAm- MWNT karışık jelinin şişmiş denge durumunda esneklik modülü, sabit MWNT derişiminde artan sıcaklıkla, azalmaktadır. Diğer taraftan, esneklik modülü sabit sıcaklıkta % 1 (w/v) MWNT katkılı jele kadar artmakta, bu derişimden sonra esneklik modülü azalmaktadır. Yüksek katkılı MWNT karışık jelinde esnekliği azalırken, sertlik

artmakta, diğer taraftan düşük katkılı MWNT karışık jelinde esnekliği artarken, sertlik azalmaktadır. Bunun sebebi, MWNT' nin jel içerisindeki dağılım, nanotüp ve monomer etkileşimleri, moleküller arası coulomb tepki etkileşimleri, hidrojen bağları ve yüklü kuvvet etkileşimlerinin PAAm- MWNT karışık jelinin esneklik davranışını etkilediği düşünülmektedir[199].

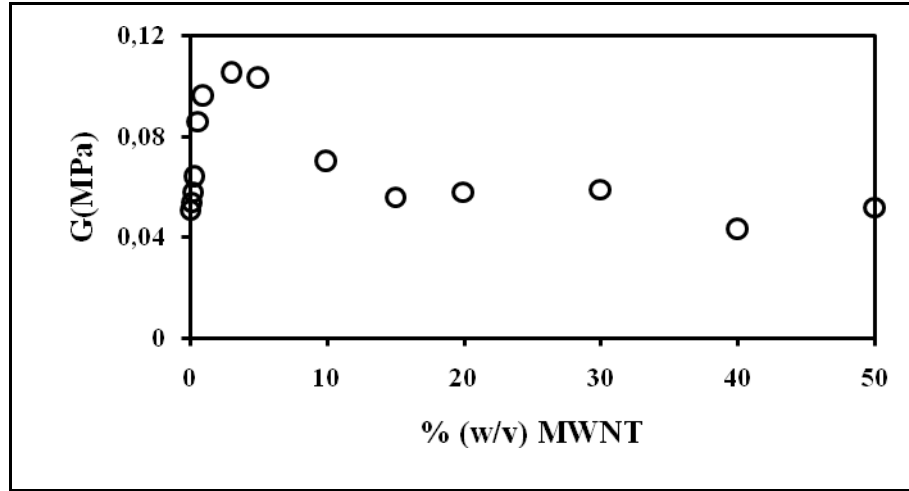


Şekil 5.102 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin farklı MWNT derişimlerinde elde edilen (a) esneklik modülünün ve (b) sertlik değışimi.

5.4.3.3 Evrensellik

PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği % 1 (w/v) MWNT' den önceki bölgeye uygulanmıştır. % 0- 1 (w/v) MWNT bölgesinde esneklik modülü artmaktadır. % 1 (w/v) MWNT' den sonra ki bölgeye evrensellik modeli uygulamamaktadır. Esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri, Çizelge

5.24' e göre, % 1 (w/v) MWNT kabul edilmiştir. Şekil 5.103' teki değişim 5.3.4.1 ve 0 bölümlerinde açıklanmıştır.

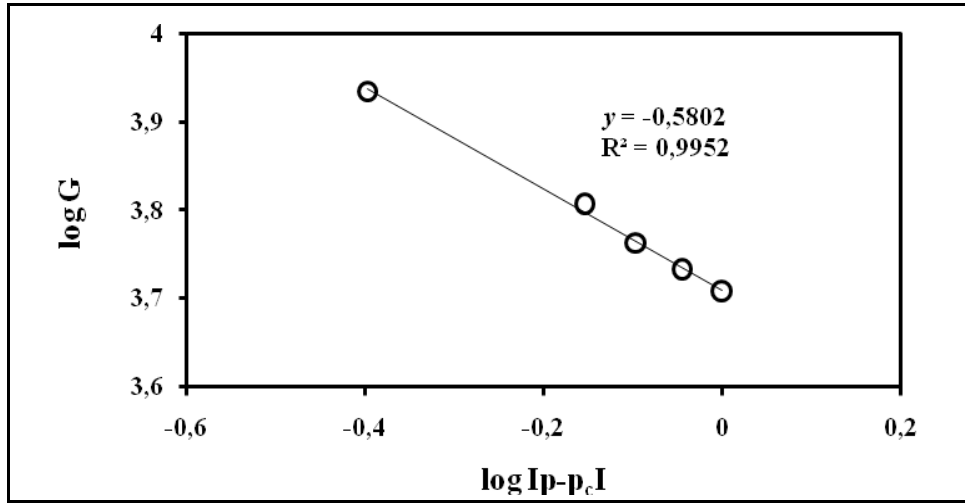


Şekil 5.103 : Şişmiş denge durumundaki PAAm- MWNT karışık jelinin 30 °C' deki esneklik modülünün MWNT derişim değışimi.

Çizelge 5.24 : T= 30 °C' de esneklik modülünün MWNT derişimi ile değışimi.

% (w/v) PAAm	% (w/v) MWNT	G(MPa)
99.9	0.1	0.054
99.8	0.2	0.058
99.7	0.3	0.064
99.4	0.6	0.086
99	1	0.096
97	3	0.105
95	5	0.103
90	10	0.070
85	15	0.056
80	20	0.058
70	30	0.059
60	40	0.043
50	50	0.052

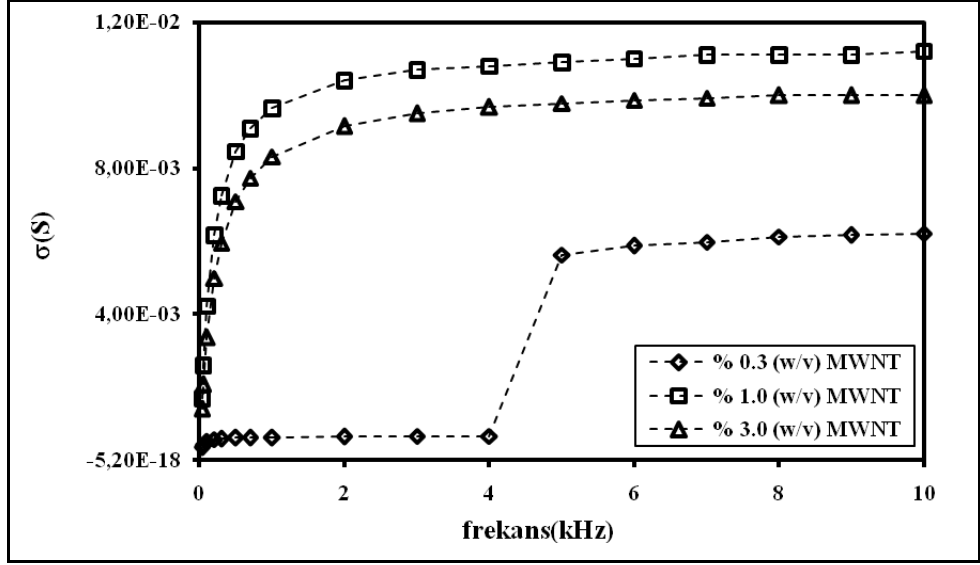
Buna göre, eşitlik (2.55) kullanılırsa, PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y 0.58 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, Çizelge 2.3' de verilen ve Sahimi' nin' “*Application of Percolation Theory*” kitabında tanımlanan sonuçları ile uyumlu çıkmıştır[95]. PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliği, % 0- 1 (w/v) MWNT bölgesinde süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi (*superelastic percolation network (SEPN)*) ile uyumlu çıkmıştır.



Şekil 5.104 : 30 °C’ de esneklik modülünün, % (w/v) MWNT derişimine göre logaritmik değişimi.

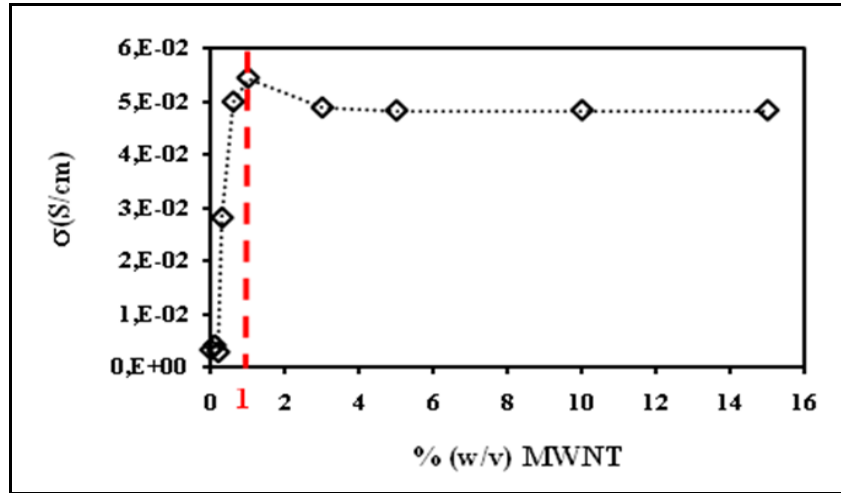
5.3.5 İletkenlik davranışları

Şekil 5.105’ de iletkenliğin frekansa bağlı değişimi farklı (w/v) MWNT derişimleri için yer almaktadır. Artan frekans ile karışık jel sisteminin iletkenliği eksponensiyel olarak değişmektedir. Karışık jel sisteminde düşük MWNT derişimleri için kritik iletkenlik davranış 4 kHz’ de meydana gelirken yüksek MWNT derişimleri aynı davranış 0 kHz’ de meydana gelmektedir. Düşük MWNT katkılı PAAm karışık jel sistemi yüksek frekanslarda iletkenlik gösterirken, yüksek MWNT katkılı PAAm karışık jeli bu frekans değerlerinde iletkenlik sabitlenir. Ayrıca Şekil 5.105’ ten de görölmektedir ki; % 0.3 (w/v) MWNT katkılı jelin iletkenliği 4 kHz’ e kadar sabit kalmıştır ancak bu frekans değerinden sonra iletkenlik ani artış göstermiştir ve sonra iletkenlik sabit kalmıştır. Diğer taraftan % 1.0 ve % 3.0 (w/v) MWNT katkılı jel derişimleri için düşük frekanslarda iletkenlik aniden artmış ve 4 kHz’ den sonra iletkenlik sabit kalmıştır. 4 kHz’ den sonra iletkenlik frekanstan bağımsız olmaktadır. Sızma eşik değerinin üstünde ve/veya iletkenliğin arttığı kritik derişimde yalıtıktan iletkenliğe geçiş gözlemlenmiştir. Şekil 5.106’ da 5 kHz’ deki PAAm- MWNT karışık jel sisteminin iletkenliğinin MWNT derişimi ile değişimi yer almaktadır. Düşük derişimli MWNT (% 0.3 (w/v) MWNT) için iletkenlik oldukça düşük olmasına karşın % 0.3 (w/v) MWNT derişiminden sonra iletkenlikte dikkate alınacak bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.105 : Farklı MWNT derişimleri için oda sıcaklığında frekansın iletkenliğe karşı değişimi.

Bu derişim ile iletkenlik değişir, diğer bir deyişle, bu derişimin altında karışık sistemin elektriksel iletimi yalıtkan özellik gösterirken, bu değerdan sonra karışık jel sistemi iletkenlik özellik göstermeye başlar. İletkenlikteki bu basamaklı derişim, MWNT arası bağlantıların veya MWNT yeterli yakınlığın (5 nm daha az olacak şekilde) oluştuğu düşünölmektedir. % 0.3 ve 1.0 (w/v) MWNT arasındaki katkıli sistemlerde iletkenliğin oluşması için yeterince elektronun karışık jel sistemi içerisinde akabildiği düşünölmektedir. % 1.0 (w/v) MWNT katkısından sonra iletkenlik, artan MWNT katkısı ile iletkenliğin sabit kaldığı gözlemlenmiştir[146, 162].



Şekil 5.106 : % (w/v) MWNT katkıli PAAM karışık jelinin oda sıcaklığında 5 kHz'de iletkenliğin MWNT ile değişimi.

6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında serbest radikal zincir polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan poliakrilamit- kappa- karagenan (PAAm- κ C), poliakrilamit- poli (-N-izopropilakrilamit (PAAm- PNIPAAm) ve poliakrilamit- çok duvarlı karbon nanotüp (PAAm- MWNT) karışık jellerinin ağ yapı oluşumu, kuruma, şişme, esneklik ve elektriksel iletkenlikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde yer almaktadır.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen farklı kopolimer sistemlerinde floresans molekül olarak yerleştirilen floresans molekül, piraninin şiddet değişimleri takip edilerek ağ yapı oluşum süreci çalışılmış, faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğüne ait kritik üstel hesaplanarak farklı karışık jel sistemlerinde evrensellik olgusu araştırılmıştır. Ağ yapı oluşum sürecinde reaksiyonun başlangıç aşamasında hareketli halde bulunan floresans molekülleri ortam viskozitesinin artış göstermesi ile difüzyon kontrollü hale gelir ve jel etkisinin başlangıç noktasında oluşan ağ yapı içerisinde tuzaklanırlar. Kararlı durum floresans teknikle farklı monomerler ile gerçekleştirilen karışık jellerin oluşumunda oldukça önemli bir parametre olan jel noktasının yeri reaksiyon ortamına konan bir bilye ile de tayin edilmiştir. Başlangıçta reaksiyon ortamında hareketli bulunan bilye, ortam yoğunluğunun artması ile belli bir noktada hareket kabiliyeti durur. Bilyenin hareketsiz kaldığı bu nokta literatürde tanımlandığı üzere jel noktası olarak tayin edilmiştir [24, 96]. Jel noktası civarında floresans şiddet hem jel ait büyük kümeden hem de daha jele katılmayan küçük kümelerden gelen katkıları içerir. Jel noktasından sonra bu küçük kümelerdeki değişimin, jel noktasından önce oluşan kümelerle aynı hızla ama ters yönde bir değişim gösterdiği bilinmektedir. Ortalama küme büyüklüğü ile orantılı kabul edilen floresans şiddetin jel noktasına kadar olan değişiminin tam jel noktasında oluşturulan bir simetri eksenine göre tersi alınır ve bu değişim jel noktasından sonra ortamda bulunan küçük kümelerin katkısı olarak tanımlanır. Jel noktasının üzerinde toplam floresans şiddetten bu küçük kümelerden gelen katkı

çıkartılarak elde edilen düzeltilmiş şiddet jel kesri ile orantılanır. Bu çalışmada, sırasıyla PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin ağ oluşumu incelenmiştir ve evrenselliği bulunmuştur. Bu karışık jellerin kopolimerizasyonu boyunca kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak 340 nm’ de uyarılan floresans molekül piraninin emisyon spektrumları takip edilmiştir. Reaksiyonun başlarında floresans moleküle ait emisyon spektrumu sadece 508- 515 nm arasında tek bir pike sahiptir. Reaksiyon zamanının ilerlemesi ile emisyon spektrumunda 427 nm civarında yeni bir pik oluşur. Belli bir zaman süresi içinde 508- 515 nm’ deki pik azalırken 427 nm’ deki pik artış gösterir. İlk olarak polimerizasyonun başlangıcında tüm piranin molekülleri serbesttir ve emisyon spektrumunda sadece 508- 515 nm’ deki serbest piraninleri temsil eden pik gözlenir. Zamanın ilerlemesi ile bazı piranin molekülleri polimere bağlanır ve spektrumda hem serbest piraninlerden gelen 508- 515 nm’ deki pik hem de bağlı piraninleri temsil eden 427 nm’ deki pik gözlenmeye başlar. Kritik noktada sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir ağ yapı oluşmasına rağmen sistemde hala bazı serbest piranin molekülleri mevcuttur. Bu yüzden ancak reaksiyonun sonunda tüm piranin molekülleri polimere bağlanır ve emisyon spektrumunda sadece 427 nm’ de bağlı piraninleri temsil eden pik gözlenir. Floresans molekülü, piranin üç “bacağında” so_3^- grubu içerir. Dolayısıyla floresans molekülü, piraninin PAAm için üç tane bağlanma ucu içerir ya da başka bir deyişle bu floresans moleküle “üç bacaklı florofor”da diyebiliriz. Sonuç olarak, düşük monomer derişimlerinde piranin sisteme ilk olarak bir veya iki bacağından bağlanır ancak ilerleyen reaksiyon zamanlarında ortam yoğunlaşır ve üç bacağından bağlanmaya başlar. Yüksek monomer derişimlerinde ise reaksiyon ortamında bulunan piranin sisteme doğrudan üç bacağından birden bağlanır. Düşük monomer derişimleri için 427 nm dalga boyuna ulaşması zaman alırken, yüksek monomer derişimleri için 427 nm dalga boyuna çok çabuk ulaşması ile de açıklanabilir. PAAm- κ C karışık jeli, % 0- 3 (w/v) κ C katkılanarak hazırlanmıştır. PAAm- κ C karışık jel sisteminde % 2 (w/v) κ C katkılı jele kadar olan PAAm- κ C karışık jel sisteminde sızma teorisinin geçerli olduğu ve bu derişimden sonra PAAm- κ C karışık jelinin klasik teorisinin sonuçları ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. PAAm- κ C karışık jeli içerisinde (w/v) κ C oranı arttıkça jelleşme zamanı ötelenmektedir farklı bir deyişle PAAm- κ C’ nin jelleşme zamanı, PAAm’ nin jelleşme zamanı ile karşılaştırıldığında artmaktadır[26,

194]. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, düşük derişimli PAAm- PNIPAAm karışık jelinde serbest piraninlerin ışık şiddeti belli bir noktaya kadar artmakta ve sonra sıfıra düşmektedir. Bu durum yüksek NIPAAm derişimlerinde ise serbest piraninlerin ışık şiddeti belli bir noktaya kadar artmakta ancak ışık şiddeti sıfırlanmamaktadır. Bu da bize reaksiyonun sonunda hala reaksiyona girmemiş monomerlerin olduğunu göstermiştir. PAAm- PNIPAAm ağ yapısının evrenselliği sızma teorisi ile uyumlu çıkmıştır. Sistemdeki NIPAAm oranı arttıkça jelleşme süresinin geciktiği gözlemlenmiştir. 2M, % 100 molar PNIPAAm jel sisteminde opak bir yapı söz konusu olduğundan, ağ yapı oluşumunun evrenselliği açıklanamamıştır[195]. PAAm- MWNT karışık jelinin oluşumu % 0- 15 (w/v) MWNT katkılı jeller için gerçekleştirilmiştir. PAAm- MWNT karışık jelinin ağ oluşumunda MWNT' nin varlığı jelleşme zamanını geciktirmektedir ve PAAm- MWNT karışık jelinin evrenselliği sızma teorisi ile uyumlu bulunmuştur[162].

PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin kuruma süreci Stern- Volmer ve hareketli difüzyon modeli ile modellenmiştir. Floresans şiddet, I zamanın fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Düzeltilmiş floresans şiddetteki artma, kuruma sırasında piraninlerin yaklaşması ile ışığın düştüğü bölgede yoğunlaşması ve ışığın daha fazla piranin görmesi ile açıklanmıştır. Ayrıca, karışık jellerin kurumasında hareketli yüzeyde iki sınır bölgesi meydana gelmektedir. Hareketli sınır ve ara yüzey. Hareketli ara yüzey, karışık gaz karışımında tek bir parametrenin sıvı içinde meydana getirdiği soğurma, derişimdeki süreksiz değişimi işaret eder. Böylelikle sınırın hareketli oluşu, sınırda bir veya iki bölgenin olup olmamasına sebep olur. Bundan dolayı sınırda iki bölgeden söz etmemiz mümkün olabilir. Bir c derişiminde difüzyon parametresi düzensiz ise difüzyon parametresi derişimin altında, sıfır. Derişimin üstünde sabittir. t zamanda, a kalınlığında, yüzeyden ayrılan su miktarı, M_t' dir. Böylelikle tanımlanan difüzyon formülünden karışık jel sistemlerine ait salınım katsayıları hesaplanmıştır. PAAm- κ C karışık jelinin sıcaklığa bağlı kuruma sürecinde salınım katsayısı, D' nin arttığı görülmüştür. Kuruma sıcaklığının artması, jel segmentlerinin hareketliliğini ve aynı zamanda suyun jelden çıkışını arttırmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak PAAm- κ C karışık jelinin enerjileri hesaplanmıştır. κ C derişimi arttıkça enerjinin arttığı ve sertleşen PAAm- κ C karışık jelinin kuruması için daha fazla enerji gereksinimi olduğunu göstermiştir. PAAm- κ C karışık jelinin kuruma sürecine κ C sürecine etkisi

incelenirken, κ C derişimi artması ile PAAm- κ C jeli içerisinde helisler artmaktadır. Literatürden de bilinmektedir ki κ C' nin suyu tutma özelliği PAAm' den daha yüksektir ve bu da κ C derişimi arttıkça kuruma süresi uzamaktadır. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin kuruma süreci incelendiğinde akrilamit derişimi azalırken NIPAAm derişimi arttığından kritik geçiş sıcaklığı değişmektedir. LCST (Lower Critical Solution temperature) sıcaklığı saf NIPAAm için literatüre göre 31-35 °C arasında tanımlanmaktadır. Faz geçiş sıcaklığından sonraki enerji, ΔE_1 ; kritik geçiş sıcaklığından önceki enerji ΔE_2 ' dir. Kuruma süresince sabit sıcaklıkta NIPAAm derişimi arttıkça difüzyon katsayısı, faz geçiş sıcaklığına kadar difüzyon katsayısı artmakta, bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Sabit sıcaklıkta NIPAAm derişimi arttıkça salınım katsayısı, D artmaktadır. Kuruma süresince, karışık jel sisteminde, sabit sıcaklıkta, kritik NIPAAm derişiminin % 50 molar NIPAAm olduğu bulunmuştur. Karışık jel sisteminde NIPAAm oranı arttıkça faz geçiş sıcaklığı azalmaktadır. Diğer bir deyişle, akrilamit oranı arttıkça LCST sıcaklığı artmaktadır. Bu deney sonuçları, literatür ile uyumlu çıkmıştır. PAAm- MWNT karışık jelinin kuruma sürecinde sıcaklık arttıkça salınım katsayısı, D' de artmaktadır. Ancak, sabit sıcaklık % (w/v) MWNT derişimi arttırıldıkça salınım katsayısı D' nin % 1 (w/v) katkılı MWNT jele kadar azaldığı ve bu derişimden sonra arttığı görölmüştür. PAAm- MWNT karışık jelinin kuruma süresince % 1 (w/v) katkılı MWNT jele kadar ısı veren jel yapısında olduğu bu derişimden sonra ise ısı alan bir karışık jel sistemi olarak davrandığı görölmüştür. Çünkü moleküller arası coulomb tepki etkileşimleri, hidrojen bağları ve yüklü kuvvet etkileşimleri kuruma sürecini etkilemektedir. Karışık jel sistemindeki bu etkileşimler, kuruma oranını arttırmaktadır[199].

PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin şişme süreci Stern- Volmer ve Li- Tanaka modeli ile modellenmiştir. Karışık jellerin şişmesi sırasında floresans şiddet zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Düzeltilmiş floresans şiddetindeki azalma, şişme sırasında piraninlerin uzaklaşması ile ışığın düştüğü bölgede piraninlerin azalması ve ışığın daha az piranin görmesi ile açıklanmıştır. Karışık jellerin şişme sürecinde floresans emisyon ışık şiddeti azalırken, saçılan ışık şiddeti artmaktadır. PAAm- κ C karışık jelinin şişme sürecinde sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti 40 °C' ye kadar azalmakta, 40 °C' den 60 °C' ye kadar artmaktadır. Diğer taraftan, kollektif difüzyon katsayısı, D_0 , 40 °C' ye kadar artmakta, 40 °C' den 60 °C' ye kadar azalmaktadır. Kollektif difüzyon

katsayısı, D_0 ' ın sıcaklığa bağlı olarak artış göstermesi, D_0 -T bağımlılığının Arrhenius tipi bir bağıntıyla açıklanabileceğini işaret etmektedir. Arrhenius bağıntısı kullanılarak PAAm- κ C karışık jelinin şişme sürecindeki aktivasyon enerjileri, ΔE incelendiğinde, 30-40 $^{\circ}\text{C}$ arasında PAAm- κ C karışık jel sistemi ısı veren, 40- 60 $^{\circ}\text{C}$ arasında ısı alan sistem olarak davranmaktadır. PAAm- κ C karışık jeli 40 $^{\circ}\text{C}$ ' de en fazla suyu tutma özelliğini kazanmaktadır. Çünkü, PAAm- κ C karışık jelinin şişme kapasitesini osmotik basınç [133, 135] etkilemektedir. Şişme sürecinde sabit sıcaklıkta κ C derişimi artarken zaman sabiti, τ azalır, kolektif difüzyon katsayısı artmaktadır. Ancak, 30 $^{\circ}\text{C}$ ' de şişme zaman sabiti, % 1 (w/v) κ C derişimine kadar artmakta, bu derişimden sonra azalmaktadır. Bu nedenle, 30 $^{\circ}\text{C}$ ' de PAAm- κ C karışık jel sisteminde % 1 (w/v) κ C katkılı jelin hacimsel faz geçişinde kritik derişim olduğu düşünülmektedir.

PAAm- PNIPAAm karışık jelinin şişme sürecinde; şişme zamanı ilerledikçe ve sıcaklık arttıkça floresans şiddette bir azalma görülmüştür. PNIPAAm jeli için literatürde tanımlanan 31- 32 $^{\circ}\text{C}$ LCST (lower critical solution temperature) geçtikten sonra jel, suyu seven yapıdan suyu sevmeyen yapıya geçiş yapmıştır. PNIPAAm için -CONH- grubu suyu seven, -CH(CH₃)₂- grubu suyu sevmeyen kısımdır. Bu grupların piranin molekülleri arasında olan etkileşimlerden dolayı floresans şiddet sıcaklık arttıkça azalmıştır. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, sıcaklık parametresi şişme sürecini etkilemektedir. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde akrilamit oranı arttıkça NIPAAm için tanımlanan LCST sıcaklık değeri de artmaktadır. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, NIPAAm oranı arttıkça jel sistemi suyu seven yapıdan suyu sevmeyen yapıya geçiş yapmaktadır. LCST (lower critical solution temperature) sıcaklığı saf NIPAAm için literatüre göre 31-35 $^{\circ}\text{C}$ arasında tanımlanmaktadır. E_2 olarak isimlendirilen enerji, LCST (lower critical solution temperature) sıcaklığından sonraki enerjileri ifade etmektedir. NIPAAm, LCST' ye sahipken, akrilamit, UCST (upper critical solution temperature)' a sahiptir. LCST davranışı, ağ yapıda suyu seven yapı ile suyu sevmeyen yapı arasındaki kritik dengeyi tanımlar. Düşük sıcaklıklarda, suyu seven gruplar ve su arasında güçlü H bağları vardır. Sıcaklık arttıkça H bağları zayıflar ve suyu sevmeyen grup etkileşimleri baskın duruma gelirler. LCST' nin üstündeki sıcaklıklarda, ağ yapı içindeki ağ ayırım entropisi ile bağlantılı olarak suyu sevmeyen gruplar arasında etkileşimler artar. Ağ yapı içerisindeki suyu sevmeyen gruplar etrafındaki suyun

entropisi tarafından polimer zincirinin hareket serbestliği dengelenir. Faz ayrılmasından sonra, etken kuvvetler azalır, ısı alan sistem, ısı veren sisteme geçiş yapar. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde, sabit sıcaklıkta NIPAAm derişim parametresi şişme sürecini etkilemektedir. Sabit sıcaklıkta, NIPAAm derişimi arttıkça Li- Tanaka teoreminde tanımlanan zaman sabiti artmakta, kolektif difüzyon katsayısı azalmaktadır. PAAm oranı arttıkça LCST, değeri de artmaktadır. PNIPAAm, LCST' ye sahipken, PAAm, UCST (upper critical solution temperature)' a sahiptir. $\ln D \& 1000/T$ grafiklerinden elde edilen enerji değeri incelendiğinde ΔE_1 ve ΔE_2 değeri PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde % 50 molar NIPAAm katkılı jele kadar ısı alan, % 50 molar NIPAAm katkılı jele kadar ısı veren bir sistemdir. Çünkü NIPAAm jel monomerlerinin kümelenmiş akrilamit ağ yapısı içerisinde mikro bölgeler oluşturdıkları, NIPAAm derişimi arttıkça PAAm monomerleri ile jelleşme sırasında bağlanarak daha fazla mikro bölgelerin oluştuğu düşünülmektedir. Böylelikle, suyu seven kümelenmiş ağ yapısı içerisinde, misafir “guest” suyu sevmeyen monomerlerden oluşmuş yeni fonksiyona sahip ağ yapısından söz edilebilir. Bu nedenle, % 50 molar NIPAAm katkılı karışık jelin kritik derişim olduğu düşünülmektedir. Karışık jel sisteminde suyu seven yapının fazla olduğu durumda, suyu sevmeyen yapı daha azdır. Böylelikle, su ve yüklü monomerler arasındaki bağlar daha kuvvetlidir veya karışık jel yapısında suyu seven gruplar daha fazladır. Bu durumda LCST sıcaklığı da artmaktadır. Böylelikle de ΔE ' nin azalmasıyla faz ayrışmasının oluştuğu düşünülmektedir[98, 103].

PAAm- MWNT karışık jelinin şişme sürecinde Li- Tanaka teorisinden hesaplanan zaman sabitinin, τ' nun sıcaklıkla azaldığı, kolektif difüzyon katsayısının ise azaldığı bulunmuştur. Diğer taraftan MWNT derişimi arttıkça zaman sabitinin % 1 (w/v) MWNT katkılı jele kadar azaldığı, kolektif difüzyon katsayısının arttığı ve bu derişimden sonra zaman sabitinin arttığı, kolektif difüzyon katsayısının da azaldığı bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermiştir ki, PAAm- MWNT karışık jelinin şişme kapasitesini, jelin içerisinde bulunan suyu sevmeyen yapıların etkilediği düşünülmektedir[200].

Aynı zamanda karışık jellerin kuruması ve şişmesi sırasında sıcaklık ve derişimin etkisi makroskobik ölçümler alınarak çalışılmıştır. Jellerin kuruması sırasında ağırlıklarının ve hacimlerinin azaldığı; şişme sırasında ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu davranışların kararlı durum floresans tekniği ile el edilen sonuçlar ile çok benzer

olduğu görülmüştür. Makroskobik ve mikroskobik sonuçlar karşılaştırıldığında en duyarlı sonuçlar mikroskobik ölçümlerle, floresans teknik kullanılarak elde edilenlerdir. Çünkü bu veriler doğrudan jelin mikro yapısı ile ilgilidir ve floresans molekül yardımıyla jelin kuruması veya şişmesi esnasında piraninlerin değişimi gözlenmiştir. Oysa makroskobik ölçümler ile sistemin külçe(bulk) davranışı ölçülebilmektedir. Floresans teknik çevresel şartlara oldukça hassas olduğu için, piraninlerin karışık jel sistemine bağlanıp bağlanmadığı ve monomerlerin nasıl bir davranış sergilediği ancak bu teknik ile çalışılması önerilebilir. Özellikle kuruma ve şişme işleminin floresans teknik ile izlenmesi, periyodik örnekleme veya tartım, sürekli tartım ve duraklamalı tartım gibi diğer klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça yenidir[202]. Bütün bu klasik yöntemlerin, kuruyan ve/veya şişen örneği bir şekilde tahrip ederek üstel kuruma eğrileri meydana getirdiği söylenebilir. Jel örneklerinin ağırlıklarının ölçülmesi, kuruma ve/veya şişme işlemi sırasında yapının yeniden organize olması hakkında hiçbir bilgi sunmamaktadır. Ancak, floresans teknik tahribatsız bir yöntem olup kuruyan ve/veya şişen örneğin yapısal organizasyonun sağlanmasında son derece kuvvetlidir[191].

PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin şişmiş denge konumundaki esneklik özellikleri farklı sıcaklık, farklı monomer derişimlerinde gerçekleştirilmiş ve ayrıca esnekliğin evrenselliği de modellenmiştir. Karışık jellerin esneklik özellikleri, sıkıştırılarak elde edilen, kuvvet- sıkıştırma eğrilerinden, gerilim& gerinim eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin doğrusal bölgenin eğiminden esneklik modülü hesaplanmıştır. Esneklik modülü sıcaklığın ve monomer derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin yaklaşık 40 °C civarına kadar esneklik modülü artmaktadır. Diğer taraftan, 40 °C ‘ den sonra esneklik modülü azalmaktadır. Şişmiş denge durumundaki PAAm- κ C karışık jelinin yaklaşık % 1 (w/v) κ C derişim civarına kadar esneklik modülü azalmaktadır. Diğer taraftan, % 1 (w/v) κ C’ den sonra esneklik modülü artmaktadır. % 1 (w/v) κ C’ ye kadar olan azalmanın, esneklik serbest enerjisinde yüklü grupların elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sabit sıcaklıkta değişen NIPAAm derişimi şişmiş denge durumundaki PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminin esneklik özelliklerini değiştirmektedir. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin sıcaklığa bağlı şişme sürecinde LCST değeri, NIPAAm derişimine göre değişmekteydi. Ancak, esneklik ölçümlerinde jel şişmiş denge durumunda

bulunduğundan tüm PAAm- PNIPAAm karışık jelinin derişimleri için faz geiş sıcaklığı 30- 40 °C arasında değışmektedir. PAAm- PNIPAAm karışık jel sisteminde NIPAAm derişimi arttıkça difüzyon katsayısı şişme sürecinde azalmaktadır. Diğer taraftan, esneklik modülü artmaktadır. Jel sisteminde sıkıştırma miktarı, Δx , PAAm- PNIPAAm karışık jel sistemindeki, su ve jelin suyu seven ve suyu sevmeyen etkileşimler arasındaki dengesine bağıdır. Suyu sevmeyen polimer zincirinin yakınındaki su molekülleri düzenli bir yapıya sahiptirler ve böylelikle entropileri düşüktür. Eğer bu denge bozulursa, jel sisteminde entropi en yüksek değere sahip olur. Yüksek sıkıştırılabilme özelliğine sahip ağ yapının entropisi düşüktür ve su molekülleri fazladır. Böylelikle jel, yüksek entropi ile şişer. Denge konumunda, geri getirici kuvvet dengede kalır [196-197]. PAAm- MWNT karışık jelinin şişmiş denge durumunda esneklik modülü, sabit MWNT derişiminde artan sıcaklıkla, azalmaktadır. Diğer taraftan, esneklik modülü sabit sıcaklıkta % 1 (w/v) MWNT katkılı jele kadar artmakta, bu derişimden sonra esneklik modülü azalmaktadır. Moleküller arası coulomb tepki etkileşimleri, hidrojen bağları ve yüklü kuvvet etkileşimlerin PAAm- MWNT karışık jelinin esneklik davranışını etkilediği düşünülmektedir[199]. PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin esnekliğinin evrensellik sonuçları da şu şekildedir: PAAm- κ C karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği % 1 (w/v) κ C’ den sonraki bölgeye uygulanmıştır. % 0- 1 (w/v) κ C bölgesinde esneklik modülü azalmaktadır. Bu bölgede evrensellik modeli uygulanamamaktadır. % 1 (w/v) κ C’ den sonra esneklik modülünün derişime göre türevi alınırsa esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri % 1.6 (w/v) κ C olarak bulunmuştur. PAAm- κ C karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y 0.68 olarak bulunmuştur. PAAm- κ C karışık jelinin esnekliği, % 1- 1.6 (w/v) κ C bölgesinde süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi (*superelastic percolation network* (SEPN)) ile uyumlu çıkmıştır. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği 0- 2M (% 0- 100 molar) NIPAAm arasında çalışılmıştır. Esneklik modülünün tüm 0- 2M (% 0- 100 molar) NIPAAm derişimine göre türevi alınırsa, esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri % 50 molar NIPAAm olarak bulunur. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y 0.74 olarak bulunmuştur. PAAm- PNIPAAm karışık jelinin esnekliği, % 50 molar NIPAAm’ dan küçük PAAm- PNIPAAm karışık jeli, süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi ile uyumlu çıkmıştır. PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliğinin evrenselliği % 1 (w/v) MWNT’ den önceki

bölgeye uygulanmıştır. % 0- 1 (w/v) MWNT bölgesinde esneklik modülü artmaktadır. % 1 (w/v) MWNT' den sonra ki bölgeye evrensellik modeli uygulamamaktadır. Esneklik modülünün evrenselliğini tanımlayan p_c değeri, % 1 (w/v) MWNT kabul edilmiştir. PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliğinin evrenselliğini tanımlayan kritik üstel, y , 0.58 olarak bulunmuştur. PAAm- MWNT karışık jelinin esnekliği, % 0- 1 (w/v) MWNT bölgesinde süper esnek ağ yapısı için sızma teorisi ile uyumlu çıkmıştır. PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin esneklik evrensellikleri Çizelge 2.3' de verilen ve Sahimi' nin' "*Application of Percolation Theory*" kitabında tanımlanan sonuçları ile uyumlu çıkmıştır[95].

Son olarak, MWNT' lerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin PAAm jelini nasıl etkilediği çalışılmıştır. % 0- 15 (w/v) MWNT farklı derişimlerinde hazırlanan PAAm- MWNT jelinin elektriksel iletkenliği dielektrik spektroskopisi tekniği kullanılarak frekans ve MWNT derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Artan frekans ile karışık jel sisteminin iletkenliği eksponensiyel olarak değişmektedir. Karışık jel sisteminde düşük (w/v) MWNT derişimleri için kritik iletkenlik davranışı 4 kHz' de meydana gelirken yüksek (w/v) MWNT derişimleri aynı davranış 0 kHz' de meydana gelmektedir. Düşük MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jel sistemi yüksek frekanslarda iletkenlik gösterirken, yüksek MWNT katkılı PAAm- MWNT karışık jeli bu frekans değerlerinde iletkenlik sabitlenir. % 0.3 (w/v) MWNT katkılı jelin iletkenliği 4 kHz' e kadar sabit kalmıştır ancak bu frekans değerinden sonra iletkenlik ani artış göstermiştir ve sonra iletkenlik sabit kalmıştır. Diğer taraftan % 1.0 ve % 3.0 (w/v) MWNT katkılı jel derişimleri için düşük frekanslarda iletkenlik aniden artmış ve 4 kHz' den sonra iletkenlik sabit kalmıştır. 4 kHz' den sonra iletkenlik frekanstan bağımsız olmaktadır. Sızma eşik değerinin üstünde ve/veya iletkenliğin arttığı kritik derişimde yalıtkandan iletkenliğe geçiş gözlenmiştir. Düşük derişimli MWNT (% 0.3 (w/v) MWNT) için iletkenlik oldukça düşük olmasına karşın % 0.3 (w/v) MWNT derişiminden sonra iletkenlikte dikkate alınacak bir artış gözlemlenmiştir. Bu derişim ile iletkenlik değişir, diğer bir deyişle, bu derişimin altında karışık sistemin elektriksel iletimi yalıtkan özellik gösterirken, bu değerden sonra karışık jel sistemi iletkenlik özellik göstermeye başlar. İletkenlikteki bu basamaklı derişim, MWNT arası bağlantıların veya MWNT yeterli yakınlığın (5 nm daha az olacak şekilde) oluştuğu ve/veya tünelleme yoluyla iletkenliğin gerçekleştiği

düşünülmektedir. % 0.3 ve 1.0 (w/v) MWNT arasındaki katkılı sistemlerde iletkenliğin oluşması için yeterince elektronun karışık jel sistemi içerisinde akabildiği düşünülmektedir. % 1.0 (w/v) MWNT katkısından sonra iletkenlik, artan MWNT katkısı için iletkenliğin sabit kaldığı gözlemlenmiştir[146, 162].

Bu tez çalışmasında kararlı durum floresans teknik kullanılarak PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin ağ yapı oluşum süreci ve hacimsel faz geçişleri incelenmiştir. Hacimsel faz geçişleri, esneklik ölçümleri ile desteklenmiştir. Bulgularımız literatürde bulunan sonuçlarla paralellik sergileyerek, kullanılan floresans tekniğin karışık jellerin ağ yapı oluşum süreci, hacimsel faz geçişlerinin incelenmesinde ne kadar hassas bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, PAAm- κ C, PAAm- PNIPAAm ve PAAm- MWNT karışık jellerinin oluşum süreçlerinin evrenselliği, kuruma süreçlerinin Stern- Volmer ve hareketli yüzey difüzyon eşitliği ile birleştirilerek modellenmesi, şişme süreçlerinde Stern- Volmer ve Li- Tanaka modeli birleştirilerek modellenmesi, karışık jellerin esneklik özelliklerinin ve esnekliklerinin evrenselliğinin deneysel olarak araştırılması ve modellenmesi literatür açısından bir ilktir.

KAYNAKLAR

- [1] **Tanaka, T.**, 1981. Gels, *Scientific American*, **244**(1), 124-138.
- [2] **Flory, P.J.**, 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation, *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 3083-3090.
- [3] **Flory, P.J.**, 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Trifunctional Branching Units, *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 3091-3096.
- [4] **Flory, P.J.**, 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. III. Tetrafunctional Branching Units, *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 3096-3100.
- [5] **Gough, J.**, 1805. A description of a property of Caoutchouc, or India rubber; with some reflections on the cause of the elasticity of this substance, *Memories of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, **1**, 288.
- [6] **Staudinger, H.**, 1920. Über Polymerisation, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **53**(6), 1073-1085.
- [7] **Carothers, W.H.**, 1931. Polymerization, *Chemical Reviews*, **8**(3), 353-426.
- [8] **Carothers, W.H.**, 1929. Studies on Polymerization and Ring Formation I. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **51**(8), 2548-2559.
- [9] **Flory, P.J.**, 1942. Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Journal of Chemical Physics*, **10**, 51-61.
- [10] **Huggins, M.L.**, 1942. Theory of Solutions of High Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **64**(7), 1712-1719.
- [11] **Flory, P.J., Rehner, J.**, 1943. Statistical Mechanics of Crosslinked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *The Journal of Chemical Physics*, **11**(11), 512- 521.
- [12] **Stockmayer, W.**, 1943. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Chain Polymers, *Journal of Chemical Physics*, **11**, 45- 54.
- [13] **Stockmayer, W.**, 1944. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking, *Journal of Chemical Physics*, **12**, 125- 129.
- [14] **Lipatov, Y.S., Proshlyakova, N.F.**, 1961. Modern Views on Gelation in Polymer Solutions and on the Structure of Gels, *Russian Chemical Reviews*, **30**(4), 219- 227.
- [15] **Sugden, T.M.**, 1974. Gels and Gelation Processes, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **57**, 1- 282.

- [16] **Gennes, P.G.d.**, 1976. On a relation between percolation theory and the elasticity of gels, *Journal de Physics Letters*, **37**, L1- L2.
- [17] **Stauffer, D.**, 1976. Gelation in concentrated critically branched polymer solutions. Percolation scaling theory of intramolecular bond cycles, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **72**, 1354- 1364.
- [18] **Aharony, A.**, 1980. Universal critical amplitude ratios for percolation, *Physical Review B*, **22**, 400-414.
- [19] **Stauffer, D., Coniglio, A., Adam, M.**, 1982. Gelation and Critical Phenomena, *Advances in Polymer Science*, **44**, 103- 158.
- [20] **Stauffer, D., Aharony, A.**, 1994. *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London.
- [21] **Stanley, H. E.**, 1971. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford.
- [22] **Kadanoff, L.P., Götze, W., Hamblen, D., Hect, R., Lewis, E.A.S., Palciuskas, V. V., Rayl, M., Smith, J.**, 1967. Static Phenomena Near Critical Points: Theory and Experiment, *Reviews of Modern Physics*, **39**(2), 395- 431.
- [23] **Wilson, K.G.**, 1971. Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture, *Physical Review B*, **4**(9), 3174- 3183.
- [24] **Kaya, D.**, 2004. Floresans Teknik Kullanılarak Farklı Polimer Sistemlerde Ağ Yapı Oluşum Sürecinin Çalışılması, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [25] **Kara, S., Pekcan, Ö.**, 2000. Photon transmission technique for monitoring free radical crosslinking copolymerization in various crosslinker contents, *Polymer*, **41**, 3093- 3097.
- [26] **Kaya, D., Pekcan, Ö., Yılmaz, Y.**, 2004. Direct test of the critical exponents at the sol- gel transition, *Physical Review E*, **69**, 016117(1- 10).
- [27] **Yılmaz, Y., Pekcan, Ö., Kaya, D.** 2004. Sol- gel transition in polyacrylamide gels by using a fluorescence technique, *Progress Colloid in Polymer Science*, **128**, 255- 263.
- [28] **Kara, S., Arda, E., Kavzak, B., Pekcan, Ö.**, 2006. Phase Transitions of k-carrageenan Gels in various types of Salts, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 3008- 3016.
- [29] **Dušek, K., Patterson, D.**, 1968. Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation, *Journal Polymer Science Polymer Physics Edition*, **A2-6**, 1209- 1216.
- [30] **Tanaka, T., Hocker, L.O., Benedek, G.B.**, 1973. Spectrum of Light Scattered from Viscoelastic Gel, *Journal of Chemical Physics*, **59**, 5151- 5159.
- [31] **Tanaka, T., Ishiwata, S., Ishimoto, C.**, 1977. Critical Behavior of Density Fluctuations in Gels, *Physical Review Letters*, **38**, 771- 774.
- [32] **Tanaka, T.**, 1978. Collapse of Gels and Critical Endpoint, *Physical Review Letters*, **40**, 820- 823.

- [33] **Tanaka, T., Fillmore, D.J.**, 1979. Kinetics of Swelling of gels, *Journal of Chemical Physics*, **70**(3), 1214- 1218. Erişim adresi: <http://jcp.aip.org/jcp/copyright.jsp>, Erişim tarihi: 16 Ocak 2009.
- [34] **Peters, A., Candau S.J.**, 1986. Kinetics of Swelling of Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, **19**(7), 1952- 1955. Erişim adresi: <http://pubs.acs.org>, Erişim tarihi: 20 Ocak 2009.
- [35] **Erman, B., Flory, P.J.**, 1986. Critical Phenomena and Transitions in Swollen Polymer Networks and in Linear Macromolecules, *Macromolecules*, **19**, 2342- 2353.
- [36] **Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S.T., Nishio, I., Swislow, G., Shah A.**, 1980. Phase Transition in Ionic Gels, *Physical Review Letters*, **45**, 1636-1639.
- [37] **Ilavsky, M.**, 1982. Phase Transition in Swollen gels. 2. Effect of Charge Concentration on the Collapse and Mechanical Behaviour of Polyacrylamide Network, *Macromolecules*, **15**, 782- 788.
- [38] **Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.T., Ueno - Nishi, S.**, 1982. Collapse of gels in an Electric Field, *Science*, **218**, 418- 469.
- [39] **Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T.**, 1987. Volume - Phase Transitions of Ionized N-isopropylacrylamide Gels, *Journal of Chemical Physics*, **87**, 1392- 1395.
- [40] **Mamada, A., Tanaka, T., Kungwachakum, D., Irie, M.**, 1990. Photoinduced Phase Transition of Gels, *Macromolecules*, **23**, 1517- 1519. Erişim adresi: <http://pubs.acs.org>, Erişim tarihi: 20 Ocak 2009.
- [41] **Suzuki, A., Tanaka, T.**, 1990. Phase Transition in Polymer Gels Induced by Visible -Light, *Nature*, **346**, 345- 347.
- [42] **Amiya, T., Tanaka T.**, 1987. Phase Transition in Crosslinked Gels of Natural Polymers, *Macromolecules*, **20**, 1162- 1164. Erişim adresi: <http://pubs.acs.org>, Erişim tarihi: 20 Ocak 2009.
- [43] **Li, Y., Tanaka, T.**, 1990. Kinetics of Swelling and Shrinking of Gels, *Journal of Chemical Physics*, **92**, 1365- 1371.
- [44] **Li, Y., Tanaka, T.**, 1992. Phase Transition of Gels, *Annual Review Materials Science*, **22**, 243-277.
- [45] **Annaka, M., Tanaka, T.**, 1992. Multiple Phases of Polymer Gels, *Nature*, **355**, 430- 432.
- [46] **Hu, Y. Horie, K., Ushiki, H.**, 1992. Fluorescence Studies of the Volume Phase Transition of Polyacrylamide Gels with a Dansly Group, *Macromolecules*, **25**, 6040- 6044.
- [47] **Shibayama, M., Tanaka T.**, 1993. Volume Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, *Advances in Polymer Science*, **109**, 1- 69.
- [48] **Bastide, J., Duoplessix, S., Picot, C., Candau, S.J.**, 1984. Small Angle Neutron Scattering and Light Spectroscopy Investigation of Polystyrene Gels under osmotic Deswelling, *Macromolecules*, **17**(1), 83- 93.

- [49] **Peters, A., Candau, S.J.**, 1988. Kinetics of Swelling of Spherical and Cylindrical gels, *Macromolecules*, **21**, 2278- 2282. Erişim adresi: <http://pubs.acs.org>, Erişim tarihi: 20 Ocak 2009.
- [50] **Zirinyi, M., Rosta, J., Horkay, F.**, 1993. Studies on the Swelling and Shrinking Kinetics of Chemically Crosslinked Disc-Shaped Poly(Vinylacetate) Gels, *Macromolecules*, **26**, 3097- 3102.
- [51] **Wu C., Yan C-Y.**, 1994. Studies of the swelling and drying kinetics of thin gelatin gel films by in situ interferometry, *Macromolecules*, **27**, 4516-4520.
- [52] **Pekcan, Ö., Giz, H.Ç., Çalışkan, M.**, 1998. In situ photon transmission technique for studying ageing in acrylamide gels due to multiple swelling, *Polymer*, **39**(18), 4453- 4456.
- [53] **Pekcan, Ö., Kara, S.**, 2001. Two Stage Swelling of Acrylamide Gels:A Photon Transmission Study, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 894-906.
- [54] **Pekcan, Ö., Kara, S.**, 2001. Photon Transmission technique for monitoring swelling of acrylamide gels formed with various crosslinker contents, *Polymer*, **42**, 10045- 10053.
- [55] **Pekcan, Ö., Kara, S.**, 2000. Lattice heterogeneties at various crosslinker contents- a gel swelling study, *Polymer*, **41**, 8735- 8739.
- [56] **Pekcan, Ö., Kara, S.**, 2002. Photon Transmission Technique for monitoring formation and swelling of polyacrylamide, *Polymer Plastics Technology Engineering*, **41**(3), 573- 588.
- [57] **Harmathy, T.Z.**, 1969. Simultaneous moisture and heat transferin porous systems with particular reference to drying, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **8**, 92- 103.
- [58] **Mikhailov, M.D.**, 1975. Exact solution of temperature and moisture distribution in a porous half-space with moving evaporation front, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **18**, 797- 804.
- [59] **Hawladar, M.N.A., Ho, J.C., Qing, Z.**, 1999. A Mathematical Model for drying of shrinking materials, *Drying Technology*, **17**(1-2), 27- 47.
- [60] **Roques, M. A., Zagrouba, F., Sobral, P.D.**, 1994. Modelization Principle for Drying of Gels, *Drying Technology*, **12**(6), 1245- 1262. Erişim adresi: <http://dx.doi.org/10.1080/>, Erişim tarihi: 3 Ağustos 2007.
- [61] **Scherer, G.W.**, 1989. Drying Gels VII. Diffusion during drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **107**, 135- 148.
- [62] **Scherer, G.W.**, 1989. Effect of Shrinkage on the modulus of silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **109**, 183- 190.
- [63] **Scherer, G.W.**, 1992. Recent progress in drying gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147-148**, 363- 374.
- [64] **Scherer, G.W.**, 1989. Drying Gels VIII. Revision and review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **109**, 171- 182.

- [65] **Coumans, W.J.**, 2000. Models for drying kinetics based on drying curves of slabs, *Chemical Engineering and Processing*, **39**, 53- 68.
- [66] **Miller, E.**, 2002. Investigation of drying silica gel by fluorescence methods, *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, **152**, 249-257.
- [67] **Wallqvist, A., Gallicchio, E., Levy, R.M.**, 2001. A Model for Studying Drying at Hydrophobic Interfaces: Structural and Thermodynamic Properties, *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 6745- 6753.
- [68] **Shibayama, M., Nagai, K.**, 1999. Shrinking Kinetics Poly (N' - isopropylacrylamide) Gels T- Jumped across Their Volume Phase Transition Temperatures, *Macromolecules*, **32**, 7461- 7468.
- [69] **Lin, S.Y., Chen, K.S., Chu, L.R.**, 1999. Drying methods affecting the particle sizes, phase transition, deswelling/ reswelling processes and morphology of Poly(N- isopropylacrylamide) microgel beads, *Polymer*, **40**, 6307- 6312.
- [70] **Kara, S., Pekcan, Ö.**, 2001. Photon transmission technique for monitoring drying process in acrylamide gels formed with various crosslinker contents, *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 1898- 1906.
- [71] **Kara, S., Pekcan, Ö.**, 2001. Drying of Heterogeneous Hydrogels formed with various water contents: A Photon Transmission Study, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1944- 1951.
- [72] **Erdoğan, M., Pekcan, Ö.**, 2003. Drying of heterogels swollen in organic vapor, *Composite Interfaces*, **10**(6), 547- 566.
- [73] **Erdoğan, M., Pekcan, Ö.**, 2004. Fast transient fluorescence method for measuring swelling and drying activation energies of a polystyrene gel, *Polymer*, **45**, 2551-2558.
- [74] **Aktaş, D.K., Evingür, G.A., Pekcan, Ö.**, 2007. Drying of PAAm Hydrogels at various temperatures: A Fluorescence Study, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **46**, 581- 590.
- [75] **Evingür, G.A., Aktaş, D.K., Pekcan, Ö.**, 2009. In situ steady state fluorescence (SSF) technique to study drying of PAAm hydrogels made of various crosslinker contents, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **48**, 600- 605.
- [76] **Tari, Ö., Pekcan, Ö.**, 2008. Study of Drying of κ -Carrageenan Gel at Various Temperatures Using a Fluorescence Technique, *Drying Technology*, **26**, 101- 107.
- [77] **Zrinyi, M.**, 1982. Studies on Mechanical an Swelling Behavior of Polymer Networks on the basis of the scaling Concept 3. The osmotic compressibility of gels, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **20**, 815- 823.
- [78] **Oppermann, W., Rose, S., Rehage, G.**, 1985. The Elastic Behaviour Hydrogels, *British Polymer Journal*, **17**(2), 175- 180.

- [79] **Tanaka, T., Sun, T.S., Hirokawa, Y., Katayama, S., Kucera, J., Hirose, Y., Amiya, T.,** 1987. Mechanical instability of gels at the phase transition, *Nature*, **325**, 796- 798.
- [80] **Baselga, J., Hernandez- Fuentes, I., Pierola, F., Lorente, M.A.,** 1987. Elastic Properties of Highly Cross- Linked Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, **20**, 3060- 3065.
- [81] **Rossi, D.D., Chiralli, P.,** 1988. Determination of mechanical parameters related to the kinetics of swelling in an electrically activated contractile gel, *Progress in Colloid and Polymer Science*, **78**, 4- 8.
- [82] **Kaur, H., Chatterji, P.R.,** 1990. Interpenetrating Hydrogels Networks. 2. Swelling and Mechanical Properties of the gelatin- Polyacrylamide Interpenetrating Networks, *Macromolecules*, **23**, 4868- 4871.
- [83] **Rubinstein, M., Colby, R.H.,** 1994. Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Near Critical Gels, *Macromolecules*, **27**, 3184- 3190.
- [84] **Rubinstein, M., Colby, R.H., Dobrynin, A.V., Joanny, J.F.** 1996. Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Polyelectrolyte Gels, *Macromolecules*, **29**, 398- 406.
- [85] **Anseth, K.S., Bowman, C.N., Peppas, L.B.** 1996. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, **17**, 1647- 1657.
- [86] **Dubrovskii, S.A., Rakova, G.,** 1997. Elastic and Osmotic Behavior and Network Imperfections of Nonionic and Weakly Ionized Acrylamide Based Hydrogels, *Macromolecules*, **30**, 7478- 7486.
- [87] **Valles, E., Durando, D., Katime, I., Mendizabal, E., Puig, J.E.,** 2000. Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itoconic acid or its esters, *Polymer Bulletin*, **44**, 109- 114.
- [88] **Fernandez, E., Lopez, D., Cabarcos, E.L., Mijangos, C.,** 2005. Viscoelastic and swelling properties of glucose oxidase loaded polyacrylamide hydrogels and the evaluation of their properties as glucose sensors, *Polymer*, **46**, 2211- 2217.
- [89] **Yıldız, Y., Uyanık, N., Erbil, C.,** 2006. Compressive Elastic Moduli of Poly(N- Isopropylacrylamide)Hydrogels crosslinked with Poly(dimethyl siloxane), *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **43**, 1091- 1106.
- [90] **Alenichev, I., Honykova, L., Ilavsky, M.,** 2007. Swelling and mechanical behavior of ionized poly(acrylamide- co-N, N' -diethylacrylamide) gels in water/acetone mixtures and in water at various temperatures, *Polymer Bulletin*, **58**, 575- 586.
- [91] **Omidian, H., Park, K.,** 2008. Swelling and devices in oral drug delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **18**(2), 83- 93.
- [92] **Barrow, G.M.,** 1962. *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York.

- [93] **Hercules, D.M.**, 1965. *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, Wiley, New York.
- [94] **Gennes, P.G.d.**, 1979. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [95] **Sahimi, M.**, 1994. *Application of Percolation Theory*, Taylor and Francis, London.
- [96] **Naghash, H., Okay, O.**, 1996. Formation and Structure of Polyacrylamide Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 971- 979.
- [97] **Pei, Y., Chen, J., Yang, L., Shi, L., Luo, H.**, 2005. Synthesis and Properties of Poly(N- isopropylacrylamide) and Poly(N- isopropylacrylamide- co- acrylamide) Hydrogels, *Journal of Shanghai University (English Edition)*, **9**(5), 466- 470.
- [98] **Suzuki, A., Okabe, N., Suzuki, H.**, 2005. Effects of Guest Microparticles on the swelling Behavior of Polyacrylamide Gels, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **43**, 1696- 1704.
- [99] **Waje, S.S., Meshram, W.M., Chaudhary, V., Randey, R., Mahanawar, P.A., Thorat, B.N.**, 2004. Drying Characteristics of Hydrophilic Polymer Gel: Co- Polymer of Acrylic Acid and Acrylamide, *Drying*, **B**, 1182- 1189.
- [100] **Waje, S.S., Meshram, W.M., Chaudhary, V., Randey, R., Mahanawar, P.A., Thorat, B.N.**, 2005. Drying and shrinkage of polymer gels, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **22**(02), 209-216.
- [101] **Dong, L.C., Hoffman, A.S.**, 1986. Thermally Reversible Hydrogels: III. Immobilization of enzymes for feedback reaction control, *Journal of Controlled Release*, **4**, 223- 227.
- [102] **Schild, H.G.**, 1992. Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application, *Progress in Polymer Science*, **17**, 163- 249.
- [103] **Feil, H., Bae, Y.H., Feijen, J., Kim, S.W.**, 1993. Effect of Comonomer Hydrophilicity and Ionization on the Lower Critical Solution Temperature of N-isopropylacrylamide Copolymers, *Macromolecules*, **26**, 2496- 2500.
- [104] **Park, T.G., Hoffman, A.S.**, 1993. Sodium Chloride- Induced Phase Transition in Nonionic Poly(N'-isopropylacrylamide) Gel, *Macromolecules*, **26**, 5045- 5048.
- [105] **Kokufuta, E.**, 1993. Novel Applications for Stimulus- Sensitive Polymer Gels in the preparation of Functional Immobilized Biocatalysts, *Advances in Polymer Science*, **110**, 157- 177.
- [106] **Lele, A.K., Devetto, I., Mashelkar, R.A.**, 1996. Predictions of thermoreversible volume transitions in copolymer gels in lattice- fluid hydrogen- bond theory, *Journal Chemical Physics*, **106**(1), 4768- 4772.
- [107] **Huglin, M.B., Liu, Y., Velada, J.L.**, 1997. Thermoeversible swelling behaviour of hydrogels based on N- isopropylacrylamide with acidic comonomers, *Polymer*, **38**(23), 5785- 5791.

- [108] **Suzuki, A., Sanda, K.**, 1999. Control of Light Transmission in Polymer Gels by Stimuli-Responsive Guest Microparticles, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 5204- 5211.
- [109] **Marquez, G., Wang, L.V., Wang, C., Hu, Z.**, 1999. Development of tissue-simulating optical phantoms poly- N- isopropylacrylamide solution entrapped inside a hydrogel, *Physics in Medicine and Biology*, **44**, 309- 318.
- [110] **Shirota, H., Ohkawa, K., Kuwabara, N., Endo, N., Horie, K.**, 2000. Deuterium isotope effects on swelling- shrinking states of polymer gels in aqueous solutions: Fluorescence study, *Macromolecules Chemical and Physics*, **201**(16), 2210- 2219.
- [111] **Sayil, C., Okay, O.**, 2001. Macroporous poly(N-isopropyl)acrylamide networks: formation conditions, *Polymer*, **42**, 7639- 7652.
- [112] **Gündoğan, N., Okay, O.**, 2002. Reentrant Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in Polymer Solutions: Thermodynamic Analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 801-813.
- [113] **Djonlagic, J., Petrovic, Z.S.**, 2004. Semi- Interpenetrating Polymer Networks Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Polyacrylamide Hydrogels, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **42**, 3987- 3999.
- [114] **Szilagyi, A., Zrinyi, M.**, 2005. Temperature induced phase transition of interpenetrating polymer networks composed of poly(vinyl alcohol) and copolymers of N- isopropylacrylamide with acrylamide or 2- acrylamido- 2- methylpropyl- sulfonic acid, *Polymer*, **46**, 10011- 10016.
- [115] **Caykara, T., Kiper, S., Demirel, G.**, 2006. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide- co- acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants, *European Polymer Journal*, **42**, 348- 355.
- [116] **Pekcan, Ö., Kara, S.**, 2003. The effect of preparation temperature on Phase Transitions of N- isopropylacrylamide Gel, *Phase Transitions*, **76**(6), 601- 609.
- [117] **Kara, S., Pekcan, Ö.**, 2003. Phase Transitions of N- isopropylacrylamide gels prepared with various crosslinker contents, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 555- 559.
- [118] **Aktaş, D.K., Pekcan, Ö.**, 2007. Study on critical behaviour in N- isopropylacrylamide gels by using fluorescence technique, *Phase Transitions*, **79**(11), 921- 933.
- [119] **Owens III, D.E., Jian, Y., Fang, J.E., Salughter, B.V., Chen, Y.H., Peppas, N.A.**, 2007. Thermally Responsive Swelling Properties of Polyacrylamide/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Polymer Network Nanoparticles, *Macromolecules*, **40**, 7306- 7310.
- [120] **da Silva R., Oliviera, M.G.de.**, 2007. Effect of the crosslinking degree on the morphology of poly(NIPAAm- co AAc) hydrogels, *Polymer*, **48**, 4114- 4122.

- [121] **Evingür, G.A., Pekcan, Ö.**, 2011. Studies on Drying and Swelling of PAAm-NIPA Composites in Various Compositions, *Polymer Composites*, **32**, 928- 936.
- [122] **Rochas, C., Rinaudo, M., CNRS, C.**, 1984. Mechanism of Gel Formation in κ - Carrageenan, *Biopolymers*, **23**, 735- 745.
- [123] **Falshaw, R., Bixler, H.J., Johndro, K.**, 2001. Structure and performance of commercial kappa-2 carrageenan extracts:1. Structure analysis, *Food Hydrocolloids*, **15**, 441-452.
- [124] **Yuguchi, Y., Thuy, T.T.T., Urakawa, H., Kajiwara, K.**, 2002. Structural characteristics of carrageenan gels: temperature and concentration dependence, *Food Hydrocolloids*, **16**, 515- 522.
- [125] **Kara, S., Tamerler, C., Bermek, H., Pekcan, Ö.**, 2003. Cation effects on sol-gel and gel- sol phase transitions of κ - carrageenan- water system, *International Journal of Biological Macromolecules*, **31**, 177- 185.
- [126] **Kara, S., Tamerler, C., Bermek, H., Pekcan, Ö.**, 2003. Hysteresis During Sol-Gel and Gel- Sol Phase Transitions of κ -Carrageenan: A Photon Transmission Study, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **18**, 33- 44.
- [127] **Özbek, H., Pekcan, Ö.**, 2004. Critical exponents of thermal phase transitions in κ -carrageenan- water system, *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, **676**, 19- 27.
- [128] **Zhai, M., Zhang, Y., Ren, J., Yi, M., Ha, H., Kennedy, J.F.**, 2004. Intelligent hydrogels based on radiation induced copolymerization of N-isopropylacrylamide and Kappa carrageenan, *Carbohydrate Polymers*, **58**, 35- 39.
- [129] **Meena, R., Prasad, K., Mehta, G., Siddhanta, A.K.**, 2006. Synthesis of the Copolymer Hydrogel K-Carrageenan-graft- PAAm: Evaluation of its Absorbent and Adhesive Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 5144- 5153.
- [130] **Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H.**, 2007. Carrageenan-g Poly(Acrylamide)/ Poly(Vinylsulfonic Acid, Sodium Salt)as a Novel Semi- IPN Hydrogel:Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviour, *Polymer Engineering and Science*, **47**(9), 1388- 1395.
- [131] **Pourjavadi, A., Bargezar, Sh., Zeidabadi, F.**, 2007. Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of κ -carrageenan grafted acrylic acid- co- 2-acrylamido-2- methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems, *Reactive and Functional Polymers*, **67**, 644- 654.
- [132] **Pekcan, Ö., Tari, Ö.**, 2007. Universality of sol-gel phase transition of κ - carrageenan in various salts: a steady state fluorescence study, *Phase Transitions*, **80**(8), 799- 812.
- [133] **Bardajee, G.R., Pourjavadi, A., Sheikh, N., Amini- Fazl, M.S.**, 2008. Grafting of acrylamide onto kappa- carrageenan via γ -irradiation: Optimization and swelling behavior, *Radiation and Physics and Chemistry*, **77**, 131- 137.

- [134] **Abd El-Mohdy, H.L., Abd El- Rehim, H.A.,** 2009. Radiation synthesis of kappa-carageenan/acrylamide graft copolymers as superabsorbents and their possible applications, *Journal of Polymer Research*, **16**, 63-72.
- [135] **Dafader, N.C., Ganguli, S., Sattar, M.A., Haque, M.E., Akhtar, F.,** 2009. Synthesis of superabsorbent acrylamide-kappa carrageenan blend hydrogel by gamma radiation, *Malaysian Polymer Journal*, **4**(2), 37-45.
- [136] **Evingür, G.A., Pekcan, Ö.,** 2011. Drying of polyacrylamide composite gels formed with various kappa- carrageenan content, *Journal of Fluorescence*, **21**, 1531- 1537.
- [137] **Pekcan, Ö., Evingür, G.A.,** 2011. Energy needs for drying of PAAm-kC composites prepared with various κC contents, *E- polymer*, **054**, 1-7.
- [138] **Evingür, G.A., Pekcan, Ö.,** 2011. Temperature effect on the swelling of PAAm-κ-carregeenan composites, *Journal of Applied Polymer Science*, baskıda.
- [139] **Lijima, S.,** 1991. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56-58.
- [140] **Moniruzzaman, M., Winey, K.I.,** 2006. Polymer Nanocomposites containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194- 5205.
- [141] **Khare, R., Bose, S.,** 2005. Carbon Nanotube Based Composites-A Review, *Journal of Minerals& Materials Characterization& Engineering*, **4**(1), 31-46.
- [142] **Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D.,** 1994. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin Nanotube Composite, *Science*, **265**, 1212- 1214.
- [143] **Pötschke, P., Fornes, T.D., Paul, D.R.,** 2002. Rheological behavior of multiwalled carbonnanotube/ polycarbonate composites, *Polymer*, **43**, 3247- 3255.
- [144] **Pötschke, P., Dudkin, S.M., Alig, I.,** 2003. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate- composites, *Polymer*, **44**, 5023- 5030.
- [145] **Pötschke, P., Abdel-Goad, M., Alig, I., Dudkin, S., Lellinger, D.,** 2004. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, **45**, 8863-8870.
- [146] **Seo, M.K., Park, S.J.,** 2004. Electrical resistivity and reological behaviors of carbon nanotubes-filled polypyropylene composites, *Chemical Physics Letters*, **395**, 44- 48.
- [147] **Li, X., Guan, W., Yan, H., Huang, L.,** 2004. Fabrication and atomic force microscopy/ friction force microscopy (AFM/FFM) studies of polyacrylamide-carbon nanotubes (PAM-CNTs) copolymer thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **88**, 53- 58.

- [148] **Treacy, M.M., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M.,** 1996. Exceptionally high Young's Modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, **381**, 678- 680.
- [149] **Schadler, L.S., Giannaris, S.C., Ajayan, P.M.,** 1998. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites, *Applied Physics Letters*, **73**(26), 3842-3844.
- [150] **Allaoui, A., Bai, S., Cheng, H.M., Bai, J.B.,** 2002. Mechanical and electrical properties of a MWNTs/ epoxy composite, *Composites Science and Technology*, **62**, 1993- 1998.
- [151] **Meincke, O., Kaempfer, D., Weickmann, H., Friedrich, C., Vathauer, M., Warth, H.,** 2004. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon- nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/ butadiene/styrene, *Polymer*, **45**, 739- 748.
- [152] **Gorga, R.E., Cohen, R.E,** 2004. Toughness Enhancements in Poly(methyl methacrylate) by Addition of Oriented Multiwalled Carbon nanotubes, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, **42**, 2690- 2702.
- [153] **Harris, P.J.F.,** 2004. Carbon nanotube composites, *International Materials Reviews*, **49**(1), 31- 43.
- [154] **Skakalova, V., Dettlaff- Weglikowska, U., Roth, S.,** 2005. Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA, *Synthetic Metals*, **152**, 349- 352.
- [155] **Jiang, X., Bin, Y., Matsuo, M.,** 2005. Electrical and mechanical properties of Polyimide- carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization, *Polymer*, **46**, 7418- 7424.
- [156] **Hu, G., Zhao, C., Zhang, S., Yang, M., Wang, Z.,** 2006. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly (ethylene terephthalate) through the networks of multi- walled carbon nanotubes, *Polymer*, **47**, 480- 488.
- [157] **Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gun'ko, Y.K.,** 2006. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube- polymer composites, *Carbon*, **44**, 1624- 1652.
- [158] **Mathur, R.B., Pande, S., Singh, B.P., Dhami, T.L.,** 2008. Electrical and Mechanical Properties of Multi walled Carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites, *Polymer Composites*, **29**, 717- 727.
- [159] **Natsuki, T., Endo, M.,** 2004. Stress simulation of carbon nanotubes in tension and compression, *Carbon*, **42**, 2147- 2151.
- [160] **Valavala, P.K., Odegard, G.M.,** 2005. Modeling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites, *Review Advances in Materials Science*, **9**, 34- 44.
- [161] **Lau, K., Gu, C., Hui, D.,** 2006. A critical review on nanotube and/nanoclay related polymer composite materials, *Composites: Part B*, **37**, 425-436.

- [162] **Aktaş, D.K., Evingür, G.A., Pekcan, Ö.**, 2010. Critical exponents of gelation and conductivity in Polyacrylamide gels doped by multiwalled carbon nanotubes, *Composite Interfaces*, **17**, 301-318.
- [163] **Yılmaz, Y., Erzan, A., Pekcan, Ö.**, 1998. Critical exponents and fractal dimension at the sol- gel phase transition via in situ fluorescence experiments, *Physical Review E*, **58**, 7487- 7491.
- [164] **Kaya, D.**, 2004. Floresans Teknik Kullanılarak Farklı Polimer Sistemlerde Ağ Yapı Oluşum Sürecinin Çalışılması, *Doktora Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [165] **Weber, M., Kamal, M.R.**, 1997. Estimation of the Volume Resistivity of Electrically Conductive Composites, *Polymer Composites*, **18**, 711-725
- [166] **Balberg, I.**, 1987. Tunneling and Nonuniversal Conductivity in Composite Materials, *Physical Review Letters*, **59**(12), 1305- 1308.
- [167] **Sheng, P.**, 1980. Fluctuation- induced tunneling conduction in disordered materials, *Physical Review B*, **21**(6), 2180- 2195.
- [168] **Bergman, D.J., Imry, Y.**, 1977. Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the percolation threshold of a heterogeneous material, *Physical Review Letters*, **39**(19), 1222- 1225
- [169] **Straley, J.P.**, 1977. Critical exponents of conductivity of random resistor lattices, *Physical Review B*, **15**(12), 5733- 5737
- [170] **Fisch, R., Harris, A.B.**, 1978. Critical behavior of random resistor networks near the percolation threshold, *Physical Review B*, **18**, 416- 420
- [171] **Adler, J., Meir, Y.**, 1990. Low-concentration series in general dimension, *J. Statistical Physics*, **58**, 511- 538.
- [172] **Gingold, D.B., Lobb, C.J.**, 1990. Percolative conduction in three dimensions, *Physical Review B*, **42**(13), 8220- 8224
- [173] **Herrman, H.J., Derrida, B., Vannimenus, J.**, 1984. Superconductivity exponents in two and three dimensional percolation, *Physical Review B*, **30**(7), 4080- 4082.
- [174] **Derrida, B., Stauffer, D., Herrman, H.J., Vannimenus, J.**, 1983. Transfer matrix calculation of conductivity in three- dimensional random resistor networks at percolation threshold, *Le Journal of de Physics Letters*, **44**, L701- L706
- [175] **Feng, S., Sen, P.N.**, 1984. Percolation on Elastic Networks: New Exponent and Threshold, *Physical Review Letters*, **52**(3), 216- 219.
- [176] **Kantor, Y., Webman, I.**, 1984. Elastic Properties of Random Percolating Systems, *Physical Review Letters*, **52**(21), 1891- 1894.
- [177] **Sahimi, M.**, 1986. Relation between the critical exponent of elastic percolation networks and the conductivity and geometrical exponents, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **19**, L79- L83.

- [178] **Arbabi, S., Sahimi, M.**, 1990. Critical Properties of Viscoelasticity of Gels and Elastic Percolation Networks, *Physical Review Letters*, **65**(6), 725- 728.
- [179] **Arbabi, S., Sahimi, M.**, 1993. Mechanics of disordered solids.I. Percolation on elastic networks with central forces, *Physical Review B*, **47**(2), 695- 702. Erişim adresi: <http://prola.aps.org/abstract/PRE>, Erişim tarihi: 19.06.2007
- [180] **Colby, R.H., Gillmor, J.R., Rubinstein, M.**, 1993. Dynamics of near critical polymer gels, *Physical Review E*, **48**(5), 3712- 3716. <http://prola.aps.org/abstract/PRE> adresinden alındığı tarih: 13.06.2001.
- [181] **Flory, P.J.**, 1957. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [182] **Crank, J.** *The Mathematics of Diffusion*. 1975, Oxford: Clarendon Press.
- [183] **Zhou, S., Wu C.**, 1996. In situ interferometry studies of the drying and swelling kinetics of an Ultrathin Poly(N-isopropylacrylamide) Gel Film below and Above its Volume Phase Transtion Temperature, *Macromolecules*, **29**(14), 4998- 5001.
- [184] **Kuhn, W.**, 1934. Ueber die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen, *Kolloid Zeitschrift*, **68**, 2.
- [185] **Guth, E., Mark, H.**, 1934. Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekiilen I, *Monatsch Chemistry*, **64**, 93.
- [186] **Kızılay, M.Y.**, 2006. Statik Işık Saçınım Tekniğı ile Poliakrilamid Jellerinde İnhomojenitenin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [187] **Valeur, B.**, 2001. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, Wiley, VCH.
- [188] **Lakowicz, J.R.**, 1983. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum, New York.
- [189] **Birks, J.B.**, 1971. *Photopyhsics of aromatic molecules*, Wiley Interscience, New York.
- [190] **Ataman, E.**, 2005. Biyolojik Jellerde Difüzyon Mekanizmaları, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [191] **Tari, Ö.**, 2009. Thermal and Volume Phase Transitions in Carrageenan Gels, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [192] **Bayrak, İ.**, 2005. PVP'nin Serbest Radikal Polimerizasyonunun Dielektrik Spektroskopisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [193] **Yılmaz, Y., Uysal, N., Gelir, A., Güney, O., Aktaş, D.K., Göğebakan, S., Öner, A.**, 2009. Elucidation of multiple- point interactions of pyranine fluoroprobe during the gelation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **72**, 332- 338.
- [194] **Aktaş, D.K., Evingür, G.A., Pekcan, Ö.**, 2006. Universal Behaviour of Gel formation from Acrylamide-Carrageenan Mixture around the Gel

Point: A Fluorescence Study, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **24**(1), 83- 90.

- [195] **Evingür, G.A., Aktaş, D.K., Pekcan, Ö.**, 2009. Steady state fluorescence technique for studying phase transitions in PAAm- PNIPA mixture, *Phase Transitions*, **82**(1), 53-65.
- [196] **Suzuki, A., Ishii, T.**, 1999. Phase coexistence of neutral polymer gels under mechanical constraint, *Journal of Chemical Physics*, **110**(4), 2289-2296.
- [197] **Hirotsu, S.**, 2004. Stress Relaxation and Elastic Moduli in the Swollen and the Shrunken Phases of N- isopropylacrylamide Gel, *Macromolecules*, **37**, 3415- 3424.
- [198] **Okay, O., Kaya, D., Pekcan, Ö.**, 1999. Free- radical crosslinking copolymerization of styrene and divinylbenzene: real time monitoring of the gel effect using fluorescence probe, *Polymer*, **40**, 6179- 6187.
- [199] **Luo, Y.L., Zhang, C.H., Chen, Y.S., Yang, W.**, 2009. Preparation and characterisation of polyacrylamide/MWNTs nanohybrid hydrogels with microporous structures, *Materials Research Innovations*, **13**(1), 18- 27.
- [200] **Satarkar, N.S., Johnson, D., Marrs, B., Andrews, R., Poh, C., Gharaibeh, B., Saito, K., Anderson, K.W., Hilt, J.Z.**, 2010. Hydrogel- MWNT Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Heating with Radiofrequency Fields, *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, 1813- 1819.
- [201] **Awasthi, K., Awasthi, S., Srivastava, A., Kamalakaran, R., Talapatra, S., Ajayan, P.M., Srivastava, O.N.**, 2006. Synthesis and characterization of carbon nanotube- polyethylene oxide composites, *Nanotechnology*, **17**, 5417- 5422.
- [202] **Kemp, I.C., Fhyr, B.C., Laurent, S., Roques, M.A., Groenewold, C.E., Tsotsas, E., Sereno, A.A., Bonazzi, C.B., Bimbenet, J.J.**, 2001. Methods for processing experimental drying kinetics data, *Drying Technology*, **19**(1), 15- 34.
- [203] **Bawn, C.E.H., Fröhlich, H., Hirsch, P.B., Mott, N.F.**, 1975. *Monographs on the physics an chemistry of materials*, Clarendon Press, Oxford.

EKLER

EK A : Jellerde Şişme Kinetiği(Li-Tanaka Modeli)

EK B : Jellerde Esneklik

EK A

Bir çözücü içerisinde bulunan jel ağının hareket eşitliği eşitlik (A.1) ile ifade edilmektedir.

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

Burada $\vec{u}$ ağ örgüde bir noktanın denge konumuna göre yer değiştirme vektörü, f polimer ile çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısı ve $\vec{\sigma}$ zor tensörü olarak ifade edilmektedir. Herhangi bir şekilde zorlanan bir ortam için serbest enerji ifadesi,

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

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

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

olarak verilmektedir. Zor tensörü σ_{ik} ,

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

şeklinde tanımlanır. Eşitlik (A.4), eşitlik (A.1) içerisine yerleştirilirse,

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

elde edilmektedir. $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \vec{\nabla}^2 \vec{u}$ özdeşliği kullanılarak (A.5) eşitliği

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

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

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

eşitliğine dönüşmektedir.

Sonsuz uzunlukta bir silindir için radyal doğrultudaki şişme oranı silindirik koordinatlarda ϕ açısından bağımsız olacağından yer değiştirme vektörü $\vec{u}$,

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

şeklinde ifade edilmektedir. Böylece eşitlik (A.7) içerisindeki ikinci terim sıfır olur ve saf difüzyon eşitliği elde edilmiş olur.

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

(A.8) ve (A.9) eşitlikleri geniş disk jeller içinde geçerliliğini korumaktadır. Silindirik koordinatlarda,

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r} \vec{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \quad (\text{A.10})$$

ve

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A.11})$$

şeklindedir.

Sonsuz uzunluktaki silindir jel için yer değiştirme vektörünün ϕ açısından bağımsız olduğu varsayıldığından

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A.12})$$

olarak yazılabilir. Eşitlik (A.9)' un sağ tarafındaki kısım

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right]$$

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \quad (\text{A.13})$$

şeklini alır. Böylece eşitlik **(A.9)** silindirik koordinatlarda

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \quad (\text{A.14})$$

olarak yazılabilir. Diğer taraftan eşitlik **(A.8)** zamana göre türetilirse,

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} \hat{r} + \frac{1}{D} \frac{\partial u_z}{\partial t} \hat{z} \quad (\text{A.15})$$

elde edilmektedir. Son iki eşitlikten karşılıklı bileşenler eşitlenirse

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \quad (\text{A.16})$$

eşitliği elde edilmektedir. **(A.16)** nolu eşitlik

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} - \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r^2} = 0 \quad (\text{A.17})$$

şeklinde tekrar düzenlenebilir. Elde edilen bu diferansiyel eşitlik değişkenlere ayırma metoduyla çözülebilir. $u_r(r,t) = R(r)T(t)$ olarak zaman ve radyal kısımlardan oluşan iki fonksiyon çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Böylece **(A.17)**

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{A.18})$$

halini alır. Soldaki ilk terim sadece zamana bağlı olduğundan

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -q^2 \quad (\text{A.19})$$

olarak yazılabilir. Burada q değişkenlere ayırma sabiti olarak adlandırılır. Böylece radyal kısım

$$-q^2 - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{Rr} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{A.20})$$

olarak yazılmaktadır. Zamana bağlı kısmın çözümü

$$T(t) \propto \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{A.21})$$

şeklindedir. Radyal kısma bağlı diferansiyel eşitlik r^2 , R ile çarpılıp tekrar düzenlenirse

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

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left[q^2 - \frac{1}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{A.23})$$

ifadesi elde edilmektedir. (A.23) eşitliğinin çözümü Frobenius metodu ile bulunabilir ve

$$R(r, s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} \quad (\text{A.24})$$

olarak önerilebilir.

$$\frac{dR}{dr} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s-1}$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s-2} \quad (\text{A.25})$$

Eşitlik (A.24) ve (A.25) eşitlik (A.23) içerisinde yazılırsa

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

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

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s} + q^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_{n-2} r^{n+s-2} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0$$

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

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

eşitliği yazılmaktadır. Eşitlik (A.26) içerisinde tüm toplam ifadesi $n=2$ den başlatılırsa

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

eşitliği elde edilir. Böylece,

$$s^2 - 1 = 0 \quad (\text{A.28})$$

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

$$s(s+2)a_1 = 0 \quad (\text{A.29})$$

sağlanması için s sıfırdan farklı olduğu için $a_1 = 0$ olmak zorundadır. Bu nedenle

$a_0 \neq 0$, $s = 1$ ve $a_1 = 0$ için tekrarlama bağlantısı

$$[(n+1)(n+1-1) + (n+1) - 1] a_n + q^2 a_{n-2} = 0$$

$$[(n+1)n + n] a_n + q^2 a_{n-2} = 0$$

$$n(n+2)a_n = -q^2 a_{n-2}$$

$$a_n = -\frac{q^2}{n(n+2)} a_{n-2} \quad (n \geq 2) \quad (\text{A.30})$$

elde edilmektedir. Bu ifadeden n değerleri için genel bir ifade türetilcektir. Böylece

$n=2$ için,

$$a_2 = -\frac{q^2}{2.4} a_0 = -\frac{q^2}{2^2 1!.2} a_0$$

$n=4$ için,

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

$n=6$ için,

$$a_6 = -\frac{q^2}{6.8} a_4 = -\frac{q^6}{2.4.4.6.6.8} a_0 = -\frac{q^6}{2^6 .3!2.3.4} a_0$$

$$a_{2n} = (-1)^n \frac{q^{2n} a_0}{2^{2n} n! 2.3.4....(n+1)} \quad (\text{A.31})$$

genel ifadesi elde edilmektedir. Burada, $2.3.4.5...(n+1) = \frac{(n+1)!}{1}$ olduğundan eşitlik

(A.31) tekrar düzenlenirse,

$$a_{2n} = (-1)^n \frac{q^{2n} a_0}{2^{2n} n! (n+1)!} \quad (\text{A.32})$$

eşitliğine ulaşılır. $a_1 = 0$ olarak bulunduğu için

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

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

$$R(r, 1) = R(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} r^{2n+1}$$

$$R(r) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n a_0 \frac{1}{q 2^{2n} n! (n+1)!} (qr)^{2n+1} \quad (\text{A.34})$$

elde edilir. Bu çözüm keyfi bir a_0 değeri için bir çözüm oluşturmaktadır. $a_0 = \frac{q}{2}$

seçilirse birinci dereceden Bessel fonksiyonu $J_1(qr)$ çözümleri elde edilir.

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

Yukarıdaki eşitlikteki sonsuz seriler, tüm r değerleri için yakınsak olacaktır. Böylece $R(r) = J_1(qr)$ olur. Radyal kısımdan elde edilen bu çözüm ile zamana bağlı kısımdan elde edilen çözüm birleştirilirse,

$$u_r(r, t) = R(r)T(t)$$

$$u_r(r, t) \propto \exp(-Dq^2 t) J_1(qr)$$

şeklinde yazılabilir. Tüm zaman değerleri için $u_r(a, t) = 0$ sınır şartı kullanılarak

$J_1(qa) = 0$ yazılır. Bu eşitliğin kökleri α_n 'lerdir. Böylece

$$u_r(r, t) = \sum A_n \exp(-D_e q^2 t) J_1(\alpha_n r / a) \quad (\text{A.36})$$

ifadesi elde edilir. Burada $D_e = D_e(r, t)$ şeklinde r ve t 'nin fonksiyonu olan etkin difüzyon katsayısını temsil etmektedir.

Geniş disk şeklindeki bir jelin şişme kinetiği

Geniş disk şekline sahip sınırları $z = \pm a$ olan jel ağı içindeki herhangi bir noktanın hareket eşitliği

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_z}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \quad (\text{A.37})$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Daha önce yapıldığı gibi değişkenlere ayırma metodu ile eşitlik (A.37) çözülebilir.

$u(z) = Z(z)T(t)$ olarak ifade edilirse

$$\frac{1}{D} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right] = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad (\text{A.38})$$

olarak yazılabilir. Bu diferansiyel eşitliğin çözümü q reel bir sayı olmak üzere sol taraf için çözüm

$$T(t) \approx \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{A.39})$$

şeklinde dir. Eşitlik (A.38) tekrar ele alınırsa

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + q^2 Z = 0 \quad (\text{A.40})$$

yazılabilir. A ve B keyfi sabitler olmak üzere

$$Z(z) = A \cos zq + B \sin zq \quad (\text{A.41})$$

şeklinde çözümler vardır. $u_z = u_z(z, t)$ tek fonksiyon özelliğine sahip olduğundan, genel çözüm,

$$u_z = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n z \exp \left[-D_e(z, t) q_n^2 t \right] \quad (\text{A.42})$$

elde edilir ve $\frac{u_r(r, t)}{r} = \frac{u_z(a, t)}{a}$ şartından dolayı

$$u_r = \frac{r}{a} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n a \exp \left[-D_e(a, t) q_n^2 t \right] \quad (\text{A.43})$$

şeklinde bulunur.

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

$$(r + u_r + \delta u_r)^2 (z + u_z + \delta u_z) = (r + u_r)^2 (z + u_z + \delta \bar{u}_z) \quad (\text{A.44})$$

şeklinde yazılmaktadır. Bu eşitlik daha yalın bir şekilde

$$\frac{\delta u_z}{\delta t} + \frac{2(z + u_z)}{r + u_r} \frac{\delta u_r}{\delta t} = \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t}$$

$$\frac{\delta u_z}{\delta t} = \frac{1}{1 + \lambda^{-1}} \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t} \quad (\text{A.45})$$

olarak yazılabilir. Burada

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{z + u_z} \frac{\partial u_z}{\partial t} \right) \bigg/ \left(\frac{1}{r + u_r} \frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \approx \frac{r}{2z} \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} \right) \bigg/ \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \quad (\text{A.46})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Geniş bir disk jel için sınır şartı,

$$\frac{\partial u_z(a)}{\partial z} + 2(1 - 2R) \frac{u_z(a)}{a} = 0 \quad (\text{A.47})$$

şeklindedir.

$\alpha_n = q_n a$ olmak üzere eşitlik (A.42) kullanılarak kesme modülünün boyuna modülüne oranı olan R ve A_n sabitleri

$$R = \frac{1}{2} + \frac{\alpha_n}{4} \cot \alpha_n$$

$$A_n = \frac{4}{\alpha_n} \frac{\sin \alpha_n - \alpha_n \cos \alpha_n}{2\alpha_n - \sin(2\alpha_n)} = B_n \frac{1}{\sin \alpha_n} \quad (\text{A.48})$$

olarak bulunmaktadır. Genel çözümler tekrar yazılırsa

$$u_z(z, t) = \Delta \sum_n B_n e^{-t/\tau_n}$$

$$u_r(r, t) = \Delta \frac{z}{a} \sum_n B_n e^{-t/\tau_n}$$

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

Silindir ve disk jellerde radyal ve boyuna doğrultularda şişme oranları

Rastgele bir şekle sahip polimerik jelin kesme enerjisi eşitlik (A.49) ile ifade edilir.

$$F_{sh} = \mu \int_V \left[\left(u_{xx} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{yy} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{zz} + \frac{T}{3} \right)^2 \right] dV \quad (\text{A.49})$$

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

$$\delta F_{sh} = 0 \quad (\text{A.50})$$

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

$$z'=\beta z \quad (\text{A.51})$$

ile verilmektedir. U_z için yer değiştirme vektörü yeni ve eski konum arasındaki farktan başka bir şey değildir.

$$u_z = z' - z = \beta z - z = z(\beta - 1) = zu_{zz} \quad (\text{A.52})$$

Burada $u_{zz} = \beta - 1$ olarak alınmaktadır. Böylece sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelde, u_{zz} konumdan bağımsızdır. Bu nedenle verilen herhangi bir u_{rr} için u_{zz} toplam kesme enerjisi eşitlik (A.49) ifadesinin u_{zz}' ye türevinin alınması ile Eşitlik (A.53) elde edilmektedir.

$$\frac{\partial F_{sh}}{\partial u_{zz}} = 0 = \mu \int_V \{-2(u_{xx} - u_{yy} - u_{zz}) - 2(2u_{yy} - u_{xx} - u_{zz}) + 4(2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx})\} dV \quad (\text{A.53})$$

Eşitlik (A.53) içerisindeki terimler daha yalın bir şekilde yazılıp u_{zz}' yi aynen koruyarak u_{xx} ve u_{yy} sırası ile u_{rr} ve $u_{\phi\phi}$ alınıp silindirin kesit alanı boyunca integral alınması sonucunda

$$\int_A \left[u_{zz} - \frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA = 0 \quad (\text{A.54})$$

elde edilir. Eşitlik (A.54) içerisindeki integral iki kısma ayrılabilir. u_{zz}' nin r' den bağımsız olması nedeni ile Eşitlik (A.54) içerisindeki ilk integral dA kesit alanı A gibi bir sabit alınarak hesaplanabilir. Eğer bu işlem gerçekleştirilirse

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int_A \left[\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA \quad (\text{A.55})$$

elde edilmektedir. Bu eşitlikten anlaşılaacağı üzere u_{zz} diğer diyagonal elemanların ortalamasından başka bir şey değildir. $u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$ ve $u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r}$ eşitlik (A.55) içerisinde yazılırsa

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int_A \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] dA \quad (\text{A.56})$$

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

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int_A \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] 2\pi r z dr = \frac{\pi z}{A} \int \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] dr \quad (\text{A.57})$$

Eşitlik (A.57)' nin sol tarafı için eşitlik (A.57) kullanılır ve sağ tarafta a ile çarpılıp bölünür ise

$$\frac{u_z(z, t)}{z} = \frac{\pi z a^2 u_r(a, t)}{aA} \quad (\text{A.58})$$

elde edilmektedir. $A=\pi z a^2$ olduğundan eşitlik (A.58) yeni formuyla eşitlik (A.59) ile verilmektedir.

$$\frac{u_z(z, t)}{z} = \frac{u_r(a, t)}{a} \quad (\text{A.59})$$

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

$$\frac{u_z(z, t)}{z} = \frac{u_r(a, t)}{a} \quad (\text{A.60})$$

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

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

Li- Tanaka eşitliğinin şişme miktarına bağımlılığı

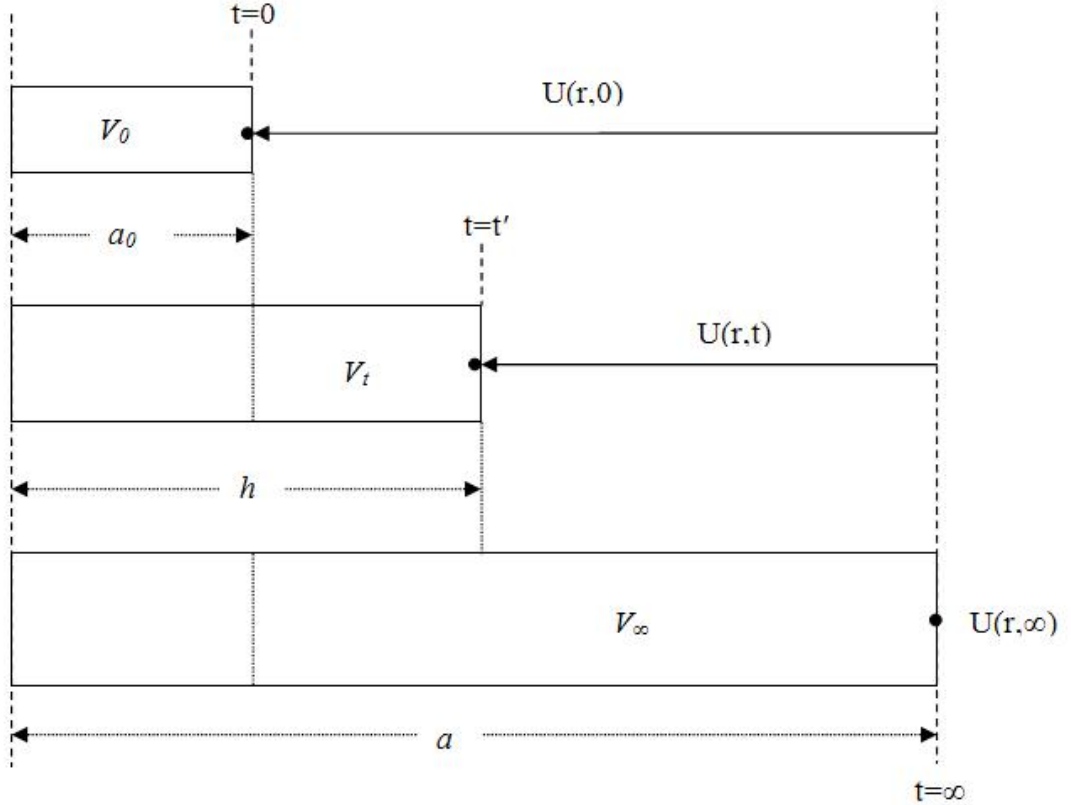
$t=0$ anında ilk kalınlığı a_0 ve hacmi V_0 olan silindir şeklindeki bir jelin çözücü içerisine yerleştirildiğini düşünelim. Şişme sırasında jelin herhangi bir $t=t'$ anında kalınlığı h ve şişen kısmının hacmi V_t olarak verilsin. Jel şişme dengesine ulaştığında (şişmenin son aşaması, $t=\infty$) kalınlık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

$U(r, t)$ noktasının yer değişimi $a- h$ ile $U(r, \infty)$ noktasının yer değiştirmesi $a- a_0$ verilmektedir. Li-Tanaka eşitliği içerisindeki $U(r, t)/U(r, \infty)$ oranı Eşitlik (A.61) ile verilmektedir.

$$\frac{u_z(r,t)}{u(r,\infty)} = \frac{a-h}{a-a_0} \quad (\text{A.61})$$

Bu eşitliğin payına $\pm a_0$ eklenirse

$$\frac{u_z(r,t)}{u(r,\infty)} = \frac{(a-a_0)-(h-a_0)}{a-a_0} \quad (\text{A.62})$$



Şekil A.1: Sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelin şişmesi; $U(r,\infty)$ şişme dengesindeki $U(r,t)$ herhangi bir andaki ve $U(r,0)$ başlangıç anındaki jele ait yer değiştirme vektörünü temsil etmektedir.

ifadesi elde edilmektedir. Şişme sırasında silindir jelin boyuna uzama miktarının yanında radyal genişlemenin küçük olduğu kabuğl edilir ise silindirik jelin yarıçapı, R yaklaşık alınabilir. Böylece Eşitlik (A.62), πR^2 ile çarpılıp bölünürse

$$\frac{u_z(r,t)}{u(r,\infty)} = \frac{\pi R^2(a-a_0) - \pi R^2(h-a_0)}{\pi R^2(a-a_0)} \quad (\text{A.63})$$

bağıntısı elde edilmektedir. Diğer taraftan şişme sırasında jelin hacimleri $V_t = \pi R^2(h - a_0)$ ve $V_\infty = \pi R^2(a - a_0)$ olarak verilmektedir. Eşitlik (A.63) silindirik jelin şişen kısımlarının hacimleri cinsinden ifade edilirse

$$\frac{u_z(r, t)}{u(r, \infty)} = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} \quad (\text{A.64})$$

ifadesine ulaşılır. Jelin şişmesi sırasında hacim farklılığı neden olan olay, jel içerisine difüz olan çözücü miktarı olduğundan buradaki hacimler yerine jelin şişme miktarı yazılabilir. Bu nedenle Eşitlik (A.64) içerisindeki silindirik bir jelin yer değiştirme vektörü jelin şişme miktarına tekrar düzenlenirse

$$\frac{u_z(r, t)}{u(r, \infty)} = \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} \quad (\text{A.65})$$

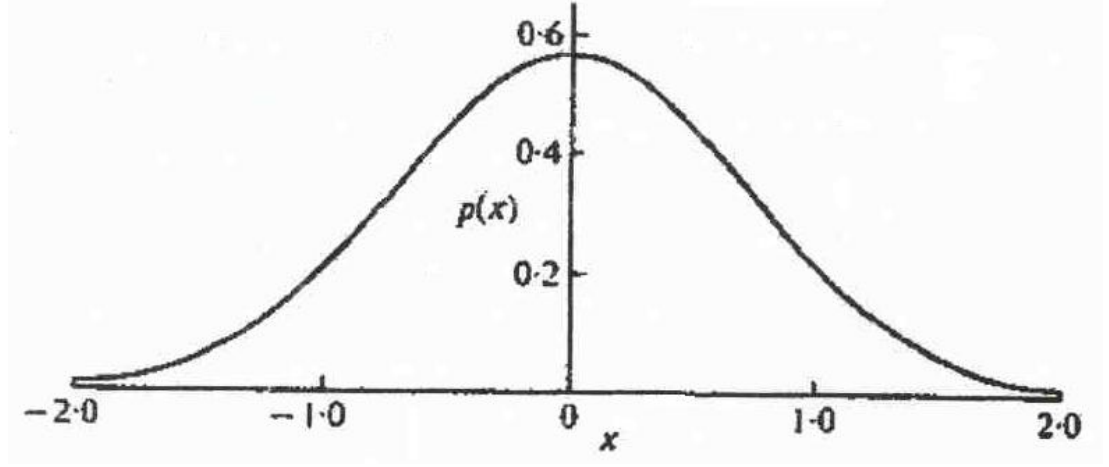
Eşitliği elde edilmektedir. Eşitlik (A.65), Li-Tanaka eşitliği içerisine konulursa

$$\frac{u_z(r, t)}{u(r, \infty)} = \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-t / \tau_n) \quad (\text{A.66})$$

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

EK B

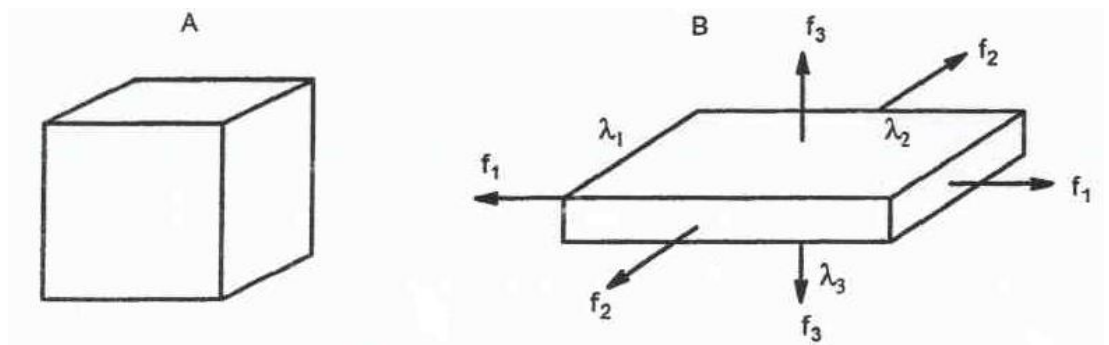
Polimer zincirinin hareketli ucunun gösterdiği olasılık dağılımına “Gauss davranışı” adı verilir.



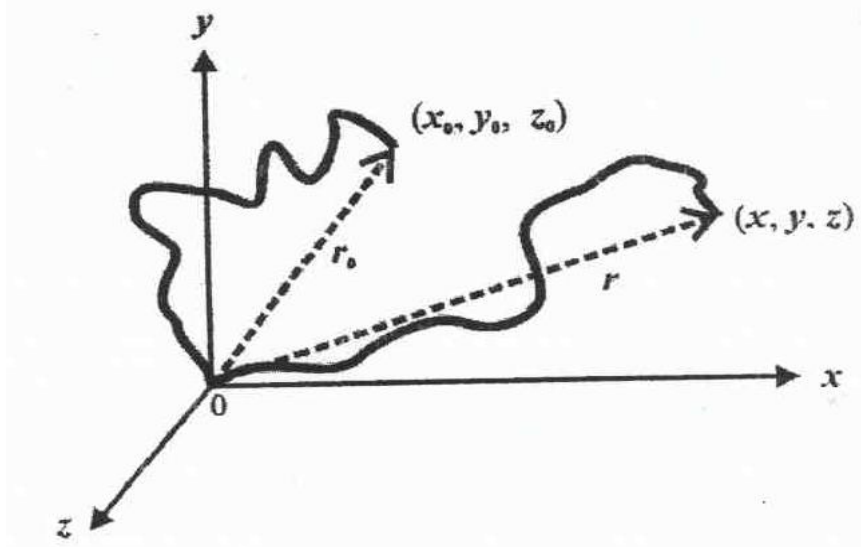
Şekil B.1 : Gauss dağılım fonksiyonu[203].

Şekil B.2’ de görüldüğü gibi küp şeklindeki bir malzemeye üç yönden kuvvet uygulandığında kübün şekli paralelkenara dönüşmüş ancak kübün hacmi değişmemiştir. Bu sebeple deformasyon oranlarının çarpımı $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$ dir. Şimdi tek bir zincirin hareketli ucunun başlangıçta (x_0, y_0, z_0) koordinatlarında iken deformasyon sonrası (x, y, z) koordinatlarında olduğu durumu inceleyelim. Zincirin (x_0, y_0, z_0) koordinatlarından (x, y, z) koordinatlarına gelmesi ile oluşan deformasyon oranları aşağıdaki gibidir.

$$\lambda_x = \frac{x}{x_0}; \lambda_y = \frac{y}{y_0}; \lambda_z = \frac{z}{z_0} \quad (\text{B.1})$$



Şekil B.2 : Malzemenin bozunum öncesi(A) ve bozunum sonrası(B) gösterilişi.



Şekil B.3 : Tek bir polimer zincirinin bozunum öncesi (r_0) ve bozunum sonrası (r) koordinat sisteminde gösterilişi.

Gauss davranışı gösteren böyle bir zincirin entropisi

$$S = k(\ln p(x, y, z) dx dy dz) \quad (\text{B.2})$$

olacaktır. (2.104) eşitliğinden,

$$S = k(\ln \text{sabit} - b^2 r^2 + \ln dr) = c - kb^2 r^2 \quad (\text{B.3})$$

ifadesi elde edilir. Eşitlikte c bir sabittir. Zincire kuvvet uygulamadan önceki entropisi için

$$S = c - kb^2 r_0^2 = c - kb^2 (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (\text{B.4})$$

Aynı zincirin bozunum sonrası entropisi için

$$S = c - kb^2 r^2 = c - kb^2 (x^2 + y^2 + z^2) \quad (\text{B.5})$$

eşitlikleri yazılabilir. Dolayısıyla deformasyon sırasındaki entropi değişimi:

$$\Delta S = S - S_0 = -kb^2 ((\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2) \quad (\text{B.6})$$

olarak bulunur. Yukarıdaki eşitlik bir tek polimer zinciri için geçerlidir. Birim hacimde N tane zincir var ise bütün zincirlerin entropi değişimleri toplamı

$$\Delta S = \sum \Delta S = -kb^2((\lambda_1^2 - 1)\sum x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)\sum y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)\sum z_0^2) \quad (\text{B.7})$$

olacaktır. Bozunuma uğramamış N tane zincir uçları arası mesafenin kareleri toplamı için

$$\sum x_0^2 + \sum y_0^2 + \sum z_0^2 = \sum r_0^2 \quad (\text{B.8})$$

$$\sum x_0^2 = \sum y_0^2 = \sum z_0^2 = \frac{1}{3} \sum r_0^2 = N \langle r_0^2 \rangle \quad (\text{B.9})$$

ifadeleri yazılabilir. Eşitlikte $\langle r_0^2 \rangle$ kuvvet uygulanmamış durumdaki zincir uçları arası mesafenin kareleri ortalamasıdır. $\langle r_0^2 \rangle = \frac{3}{2}b^2$ olduğuna göre

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{B.10})$$

ifadesi elde edilir. Bu sonuç b sabitini içermektedir. Yani zincir uzunluğuna bağlı değildir. Helmholtz serbest enerji değişimi veya deformasyona harcanan iş W hesaplanabilir. Termodinamiğin birinci kanununa göre herhangi bir sistem için bir iç enerji değişimi dış kuvvet tarafından yapılan iş ile sistem tarafından absorblanan ısıнын toplamına eşittir, $dE=dq+dw$. Termodinamiğin ikinci kanunundan tersinir bir süreçte entropi değişimi için $TdS=dq$ ifadesi geçerli olduğundan iç enerji değişimi

$$dE = TdS + dW \quad (\text{B.11})$$

eşitliği yazılabilir. Diğer yandan tersinir ve sabit ısılı süreçte Helmholtz serbest enerji değişimi

$$dA = dE - TdS \quad (\text{B.12})$$

ifadesi ile verilir. Sabit hacimde elastik bir bozunum sırasında ΔA ve W arasında

$$\Delta A_{el} = W = -T\Delta S_{el} = fdl \quad (\text{B.13})$$

bağıntısı elde edilir. (B.10) eşitliğinde yerleştirilirse

$$W = -\frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{B.14})$$

elde edilir ve bozunum sonucu harcanan iş hesaplanabilir. Eşitlikte NkT terimleri çapraz bağlı sistemlerin kuru durumdaki elastik modüllerine karşılık gelir.

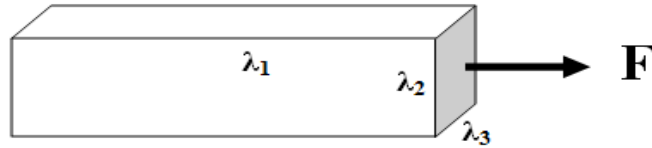
$$G_{kuru} = NkT \quad (\text{B.15})$$

Elde edilen son iki eşitlik çok önemli olup elastik modül G' nin birim hacimdeki zincir sayısı dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğu ile direk ilgili olduğu sonucu ortaya çıkar. Eşitlikte N zincir sayısı olup birim hacim için mol cinsinden $N=\rho/M_c$ eşitliği geçerlidir. P polimerin yoğunluğu olup R gaz sabitidir. Eğer jelle tek eksenli deformasyon uygulanırsa deformasyon oranları için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{\lambda_1} \quad (\text{B.16})$$

(B.16)' yı (B.14) eşitliğinde yerleştirirsek

$$W = -\frac{1}{2} NkT \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3 \right) \quad (\text{B.17})$$



Şekil B.4 : Malzemeye tek eksenli bozunum uygulanmasının şematik gösterilişi.

elde edilir. Burada, W tek boyutta bozunuma karşılık gelir. Bu ifadeden bozunuma neden olan kuvvet F ile çapraz bağlı sistemin esneklik modülü, G arasında aşağıdaki eşitlik türetilebilir:

$$f = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = G \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} \right) \quad (\text{B.18})$$

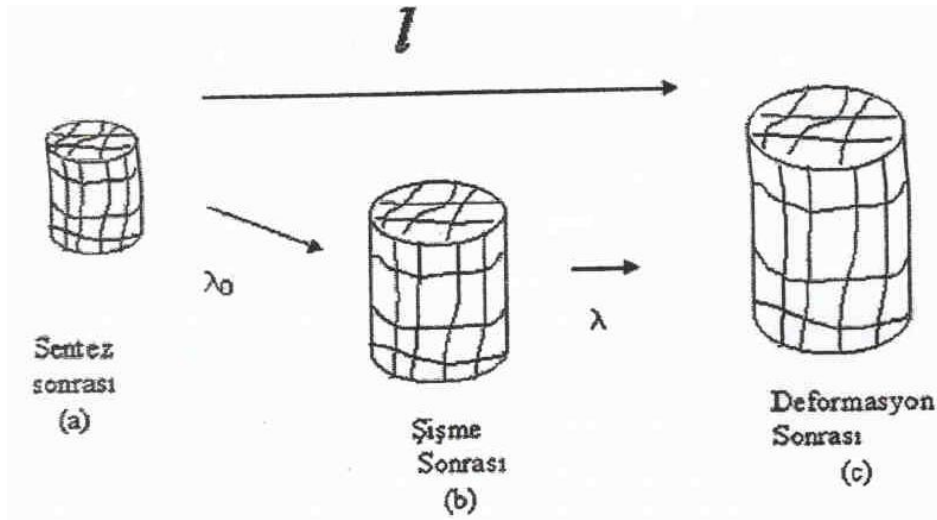
Yukarıdaki ifadeler çapraz bağlı bir polimerin elastik bozunumu için türetilmiştir. Eğer çapraz bağlı polimer bir çözücü içeriyorsa, yani bir jelin bozunumu inceleyecek olursak, jelin gerek sentezi sonrası ve gerekse şişmesi sonucu oluşan ilave deformasyonları da göz önüne almak gerekir. Şekil B.5' te şişmiş jelin elastik

özelliklerini incelemek için sentez sonrası ve şişme sonrası bozunum oranlarının şematik gösterimi verilmiştir. Jelin sentez sonrası halden bozunum sonrası yani (a) dan (c) durumuna geçerken bozunum oranı l ise entropi değişimi

$$\Delta S'_0 = -\frac{1}{2} Nk (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 - 3) \quad (\text{B.19})$$

olacaktır. Diğer yandan, jelin sentez sonrası halden şişmiş hale geçerken yani (a) dan (b) ye geçerken bozunum oranı λ_0 ise entropi değişimi şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S'_0 = -\frac{1}{2} Nk (3\lambda_0^2 - 3) \quad (\text{B.20})$$



Şekil B.5 : Jellerin (a) sentez sonrası, (b) şişme sonrası ve (c) deformasyon sonrası oranlarının şematik gösterilişi.

Jel şişmiş durumda bir kuvvet altında bozunuma uğrarsa (b→c) bozunum oranı λ ise şişmiş jelin bozunum sonrası entropi değişimi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta S' = S' - S_0 = -\frac{1}{2} Nk (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 - 3\lambda_0^2) \quad (\text{B.21})$$

Aşağıda bozunum oranları arasındaki bağıntılar verilmiş olup ν_2^0 ve ν_2 sırası ile sentez sonrası ve şişmiş durumdaki jel içerisindeki polimerin hacim kesirlerine karşılık gelmektedir.

$$\lambda_0 = \frac{V_s}{V_{ss}} = \frac{V_s V_k}{V_k V_{ss}} = \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{1/3} \quad (\text{B.22})$$

$$l = \frac{V_D}{V_{ss}} = \frac{V_D V_s}{V_s V_{ss}} = \lambda \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \quad (\text{B.23})$$

Yukarıdaki eşitliklerde V_{ss}, V_k, V_D, V_{ss} sırasıyla şişmiş, kuru bozunum sonrası ve sentez sonrası jel örneklerinin hacmidir. Bu çıkarımlar yerine yazılır ise şişmiş jel için entropi değişimi

$$\Delta S' = \Delta S_0' - \Delta S_0 = -\frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \quad (\text{B.24})$$

olarak bulunur. Dolayısıyla şişmiş durumdaki bir jelin elastik deformasyonu sırasında yapılan iş,

$$W = -\frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \quad (\text{B.25})$$

olarak bulunur. Tek eksenli bir bozunumda ($\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda}$) jele etki eden kuvvet f ile bozunum oranı λ arasındaki bağıntı

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial L} \right)_T = NkT \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \frac{d\lambda}{dl} \quad (\text{B.26})$$

olarak çıkar. Burada l şişmiş jel örneğinin bozunuma uğrayan uzunluğudur ve ($\lambda = l / l_s$) olarak yazılabilir. (l_s , bozunum öncesi şişmiş jelin uzunluğudur). ($d\lambda / dl = 1 / l_s$) olduğundan (B.26) ifadesini şu şekilde yazabiliriz.

$$f = NkT \frac{1}{l_s} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B.27})$$

Şişmiş jel örneğine etki eden kuvvet f yerine basınç P gözönüne alınır;

$$P = \frac{f}{A_s} \quad (\text{B.28})$$

olduğundan (A_s , şişmiş jel örneğinin yüzey alanıdır.)

$$P = \frac{f}{A_s} = \frac{N}{V_s} kT \frac{1}{l_s} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B.29})$$

Elde edilir. $v_2 = v_k / v_s$ olduğundan (B.29) eşitliğini

$$P = v_e R T v_2^{1/3} (v_2^0)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B.30})$$

olarakta yazabiliriz. $v_e = \left(\frac{N}{V_k} \right) \frac{1}{N_A}$ olarak yazılmıştır ve N_A , Avogadro sayısıdır.

Dolayısıyla, v_e , kuru durumdaki jelin birim hacimdeki etkin zincirlerin mol sayısıdır.

Eşitlikte, $v_e R T v_2^{1/3} (v_2^0)^{2/3}$ terimi jelin şişmiş durumdaki elastik modülüne karşılık gelmektedir.

$$G = v_e R T v_2^{1/3} (v_2^0)^{2/3} \quad (\text{B.31})$$

O zaman basınç formülü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$P = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B.32})$$

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad:

Gülşen AKIN EVİNGÜR

Doğum Yeri ve Tarihi:

Üsküdar, 31 Ocak 1976

Lisans:

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik
Bölümü

Yüksek Lisans:

Boğaziçi Üniversitesi, Fizik Bölümü

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik
Bölümü

Yayın Listesi:

- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. Effect of LCST on the swelling of PAAm-NIPA composites: A Fluorescence Study, *Polymer Bulletin*, baskıda.
- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. Temperature effect on the swelling of PAAm- κ -carrageenan composites, *Journal of Applied Polymer Science*, baskıda.
- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. Swelling kinetics PAAm- κ -carrageenan composites: A Fluorescence technique, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **51**, 1591- 1604.
- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. Drying of polyacrylamide composite gels formed with various kappa-carrageenan contents, *Journal of Fluorescence*, **21**, 1531- 1537.
- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. The role of pyranine in characterization of PAAm- κ -carrageenan composites in Fluorescence Technique, *Journal of Fluorescence*, **21**, 865- 871.
- Pekcan, Ö., **Evingür, G.A.,** 2011. Energy Needs for Drying of PAAm- κ C Composites prepared with various κ C Contents, *e- polymer*, **054**, 1- 11.
- **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2011. Studies on Drying and Swelling of PAAm-NIPA Composites in Various Compositions, *Polymer Composites*, **32**, 928- 936.
- Aktaş, D. K., **Evingür, G.A.,** Pekcan, Ö., 2010. Critical exponents of gelation and conductivity in multiwalled carbon nanotubes doped Polyacrylamide gels,

Composite Interfaces, **17**, 301-318.

- Aktaş, D. K., **Evingür, G.A.**, Pekcan, Ö., 2009. A Fluorescence study on swelling of hydrogels (PAAm) at various crosslinker contents, *Advances in Polymer Technology*, **25**, 215- 223.
- **Evingür, G.A.**, Aktaş, D. K., Pekcan, Ö., 2009. Steady state fluorescence technique for studying phase transitions in PAAm-PNIPA mixture, *Phase Transitions*, **82(1)**, 53-65.
- **Evingür, G.A.**, Aktaş, D. K., Pekcan, Ö., 2009. In situ steady state fluorescence technique(SSF) to study drying of PAAm hydrogels made of various crosslinker contents, *Chemical Engineering Processing: Process Intensification*, **48**, 600-605.
- **Evingür, G.A.**, Pekcan, Ö., 2007. Sorption and slow release kinetics of PAAm gels at various temperatures, *Journal of Polymer Engineering*, **27(8)**, 583- 595.
- Aktaş, D. K., **Evingür, G.A.**, Pekcan, Ö., 2007. Study on swelling of hydrogels (PAAm) at various temperatures by using fluorescence technique, *Journal of Materials Science*, **42**, 8481- 8488.
- Aktaş, D. K., **Evingür, G.A.**, Pekcan, Ö., 2007. Drying of PAAm Hydrogels at Various Temperatures: A Fluorescence Study”, *The Journal of Macromolecular Science-Physics*, **46**, 3, 581-590.
- **Evingür, G.A.**, Karsli, K., Pekcan, Ö., 2006. Monitoring Small molecule Diffusion into Hydrogels at Various Temperatures by Fluorescence Technique”, *International Journal of Pharmaceutics*, **326 (1-2)**, 7-12.
- Aktaş, D. K., **Evingür, G.A.**, Pekcan, Ö., 2006. Universal Behaviour of Gel formation from Acrylamide-Carageenan Mixture around the Gel Point: Fluorescence Study, *The Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **24 (1)**, 83-90.

Bildiriler:

1. “Gelation, Electrical Conductivity and Elasticity of PAM- MWNT Composite”, **G. Akın Evingür** and Ö. Pekcan, Materials Research Society Fall Meeting Publishing, January 2011, 1312 / mrsf10-1312-ii08-03
DOI:10.1557/opl.2011.117
2. “Study on the gelation and conductivity in polyacrylamide gels doped by multiwalled carbon nanotubes”, D. Kaya Aktaş, **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, Polymerfest (MODEST), Palermo-Italy, 30 August – 2 September 2009, 177-178.
3. “Fluorescence technique for monitoring swelling of PAAm- κ -carageenan composites”, **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 4th International Conference on Optical Measurement Techniques for Structures & Systems, Antwerp, Belgium, 25- 26 May 2009, Shaker Publishing, 151- 159.
4. “Swelling and Drying of Hydrogels (PAAm) at various crosslinker densities: A Fluorescence Study”, **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 25th International Physics Congress, Bodrum, Turkey, Balkan Physics Letters, 15(1), 151015, 2009.

5. "Phase Transitions in Pure and Hybrid Hydrogels: A Fluorescence Study", D. Kaya Aktaş, **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, 48th Microsymposium on Polymer Colloids from design to Biomedical and Industrial Applications, Prague, Czech Republic, Macromolecular Symposia, 281, 150- 159, 2009.
6. "A Fluorescence study on swelling of hydrogels(PAAm) at various temperatures", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, IUMACRO-07, Macromolecules for a Safe, Sustainable and Healthy World Macromolecules for a Safe, Sustainable, and Healthy World, 2nd Strategic Polymer Symposium Proceeding, W-19, 2007.
7. "Small molecule sorption and desorption in and out of PAAm hydrogels at various temperatures" **G. Akın Evingür**, K. Karşlı, Ö. Pekcan, 6th AFMC' 07 International Medical Chemistry Symposium, İstanbul, Turkey, Drugs of the Future, 8-11 July 2007.
8. "In Situ Fluorescence Study of Swelling, Sorption and Desorption Processes in and out of PAAm Gels" **G. Akın Evingür**, K. Karşlı, Ö. Pekcan, 17th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Seggau, Austria, Macromolecular Symposia, 265, 100- 110, 2008.
9. "A Fluorescence technique for measuring drying and swelling activation energies of PAAm gel" **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 24th International Physics Congress, Malatya, Turkey, Balkan Physics Letters, 2008 Special Issue, 383- 389.
10. "Studying On The Small Molecule Diffusion Into Hydrogels: A Fluorescence Study", **G. Akın Evingür**, K. Karşlı, Ö. Pekcan, 6th International Conference of The Balkan Physics Union, İstanbul, Turkey, American Institute of Physics, Conference Proceeding, 899, 22-26 August 2006.

Kısa Konuşmalar:

1. "PAAm- kappa carrageenan (κ -car) Composites: Drying and Swelling with Various κ -car Contents" **G. Akın Evingür** and Ö. Pekcan, Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, (APMAS, 2011), Kemer, Antalya, Turkey 12- 15 May 2011.
2. "Gelation, Electrical Conductivity and Elasticity of PAM-MWNT Composite" **G. Akın Evingür** and Ö. Pekcan, Materials Research Society, Fall Meeting 2010, Boston, USA, 27 November- 4 December 2010.
3. "In Situ Fluorescence Study of Swelling, Sorption and Desorption Processes in and out of PAAm Gels", **G. Akın Evingür**, K. Karşlı, Ö. Pekcan, 17th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Seggau, Austria, 9- 12 September 2007.

Poster Bildirileri:

1. "PAAm- NIPA Copolymer: Drying with various monomer contents" **G. Akın Evingür** and Ö. Pekcan, submitted to IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME), Cappadocia, Turkey, 5- 8 September 2011.
2. "Effect of MWNT content on the elasticity of PAAm- MWNT composites", **G.**

- Akın Evingür**, Ö. Pekcan, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11), Thessaloniki, Greece, 12- 15 July 2011.
3. "Elastic properties of a swollen PAAm- MWNT Composite at various temperatures", **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İstanbul, Turkey, 27 June- 1 July 2011.
 4. "Drying of PAM- κ -carrageenan composite gels swollen in water", **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, 25th International Physics Congress, İstanbul- Turkey, 14- 17 September 2010.
 5. "Mechanical Properties in Multiwalled Carbon nanotubes/ PAM composites" **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Çeşme- İzmir-Turkey, 15- 18 June 2010.
 6. "Mechanical and Electrical Properties of Polyacrylamide(PAAm)- Multiwalled Carbon nanotube(MWNT) Composite", **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, Carbon Materials for Today and Future, Turkish- Japanese Joint Carbon Symposium, İstanbul- Turkey, 18- 19 March 2010.
 7. " The role of pyranine in characterization of PAAm- κ -carrageenan composites in Fluorescence Technique", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 11th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence", Budapest – Hungary, 6- 9 September 2009.
 8. "Study on the gelation and conductivity in polyacrylamide gels doped by multiwalled carbon nanotubes", D. Kaya Aktaş, **G. Akın Evingür**, Ö. Pekcan, Polymerfest (MODEST), Palermo- Italy, 30 August – 2 September 2009.
 9. "Fluorescence technique for monitoring swelling of PAAm- κ -carregeenan composites", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 4th International Conference on Optical Measurement Techniques for Structures & Systems, Antwerp, Belgium, 25- 26 May 2009.
 10. "Swelling and Drying of Hydrogels (PAAm) at various crosslinker densities: A Fluorescence Study", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 25th International Physics Congress, Bodrum, Turkey, 25- 29 August 2008.
 11. "Phase Transitions in Pure and Hybrid Hydrogels: A Fluorescence Study", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 48th Microsymposium on Polymer Colloids from design to Biomedical and Industrial Applications, Prague, Czech Republic, 20- 24 July 2008.
 12. "Critical Phenomena of multiwalled carbon nanotubes / polyacrylamide composite gels", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 4th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İstanbul, Turkey, 9- 13 June 2008.
 13. "A Fluorescence study on drying of hydrogels (PAAm) at various temperatures", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 11th Dresden Polymer Discussion Polymer Network Structures: Recent Developments, Perspectives and Applications, Meiben, Germany, 16 – 19 September 2007.
 14. "A Fluorescence technique for measuring drying and swelling activation energies of PAAm gel", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 24th International Physics Congress, Malatya, Turkey, 28- 31 August 2007.
 15. "A Fluorescence study on swelling of hydrogels (PAAm) at various temperatures", **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, IUMACRO-07,

Macromolecules for a Safe, Sustainable and Healthy World 2nd Strategic Polymer Symposium, Polytechnic University, Brooklyn, New York City, USA, 10– 13 June 2007.

16. “Small molecule sorption and desorption in and out of PAAm hydrogels at various temperatures”, **G. Akın Evingür**, K. Karşı, Ö. Pekcan, 6th AFMC’ 07 International Medical Chemistry Symposium, İstanbul, Turkey, 8- 11 July 2007.
17. “Fluorescence Study of the mixture gels around the gel point” **G. Akın Evingür**, D. Kaya Aktaş, Ö. Pekcan, 18th International Conference of The Polymer Networks Conference, Sheffield, England, 3- 7 September 2006.
18. “Studying On The Small Molecule Diffusion Into Hydrogels: A Fluorescence Study” **G. Akın Evingür**, K. Karşı, Ö. Pekcan, 6th International Conference of The Balkan Physics Union, İstanbul, Turkey, 22-26 August 2006.