

**HİDROFOBİK YAN GRUPLARIN POLİAKRİLAMİD HİDROJELLERİNİN  
İNHOMOJENİTE DERECESENE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Miray ÇİLİNGİR**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**OCAK 2009**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROFOBİK YAN GRUPLARIN POLİAKRİLAMİD HİDROJELLERİNİN  
İNHOMOJENİTE DERECEŚİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Miray ÇİLİNGİR  
(509051230)**

**Tezin Enstitüye Verildiğı Tarih : 29 Aralık 2008**

**Tezin Savunulduğı Tarih : 22 Ocak 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Oğuz OKAY (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mine YURTSEVER (İTÜ)  
Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL (GYTE)**

**OCAK 2009**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bana yol gösteren ve her türlü olanağı sunan sayın hocam Prof. Dr. Oğuz OKAY' a en derin sevgi ve saygımı ifade etmek isterim.

Polimerik jeller araştırma laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca aileme ve kardeşim Elçin' e verdikleri sevgi, destek, ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Aralık 2008

Miray ÇİLİNGİR

Kimyager

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>KISALTMALAR.....</b>                                                                  | <b>v</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ .....</b>                                                             | <b>vi</b>  |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ .....</b>                                                               | <b>vii</b> |
| <b>ÖZET .....</b>                                                                        | <b>x</b>   |
| <b>SUMMARY .....</b>                                                                     | <b>xi</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                                    | <b>1</b>   |
| <b>2. TEORİK KISIM.....</b>                                                              | <b>3</b>   |
| 2.1 Jeller .....                                                                         | 3          |
| 2.1.1 Jelin Şişmesi .....                                                                | 5          |
| 2.2 Jel İnhomojenitesi (Jellerde Yerel Yapı Farklılıkları) .....                         | 6          |
| 2.3 Işık Saçınımı .....                                                                  | 8          |
| 2.3.1 Polimer jellerinin oluşumları sırasında ışık saçınım intensitesindeki değişim..... | 8          |
| 2.3.2 Jellerden ışık saçınımı .....                                                      | 10         |
| 2.4 Miseller Polimerizasyonu.....                                                        | 13         |
| 2.5 Polimerlerin Reolojik Özellikleri.....                                               | 14         |
| 2.5.1 Reoloji .....                                                                      | 14         |
| 2.5.1.1 Elastik malzemeler.....                                                          | 15         |
| 2.5.1.2 Viskoz malzemeler.....                                                           | 16         |
| 2.5.1.3 Viskoelastik malzemeler.....                                                     | 17         |
| 2.5.2 Reolojik terimlerin tanımları .....                                                | 18         |
| 2.5.2.1 Kayma gerilimi (Shear Stress).....                                               | 18         |
| 2.5.2.2 Kayma oranı (Shear Rate).....                                                    | 20         |
| 2.5.2.3 Akma gerilimi.....                                                               | 21         |
| 2.5.2.4 Newtonian akışkanlar.....                                                        | 21         |
| <b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>                                                            | <b>23</b>  |
| 3.1 Malzemeler .....                                                                     | 23         |
| 3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar .....                                                    | 23         |
| 3.3 Hidrojel Sentezleri .....                                                            | 27         |
| 3.3.1 Hidrojel Sentezlerinin Hazırlanışı .....                                           | 27         |
| 3.4 Işık Saçınımı Ölçümleri.....                                                         | 28         |
| 3.5 Reolojik Ölçümler.....                                                               | 29         |
| <b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                     | <b>30</b>  |
| 4.1 Işık Saçınımı Ölçümleri.....                                                         | 31         |
| 4.1.1 DMA üniteleri içeren PAAM jellerinde ışık saçınımı ölçümleri .....                 | 31         |
| 4.1.2 TBA üniteleri içeren PAAM jellerinde ışık saçınımı ölçümleri .....                 | 34         |
| 4.2 Reolojik Ölçümler .....                                                              | 43         |
| 4.2.1 DMA içeren PAAM jellerinin reolojik özellikleri .....                              | 43         |
| 4.2.2 TBA içeren PAAM jellerinin reolojik özellikleri .....                              | 48         |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                                                      | <b>54</b>  |
| <b>6. KAYNAKLAR.....</b>                                                                 | <b>58</b>  |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| <b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b> | <b>62</b> |
|-------------------------|-----------|

## KISALTMALAR

|              |                                |
|--------------|--------------------------------|
| <b>PAAm</b>  | : Poliakrilamid                |
| <b>BAAm</b>  | : N,N'-Metilen(bis)akrilamid   |
| <b>TEMED</b> | : N,N,N',N'-Tetrametilendiamin |
| <b>APS</b>   | : Amonyum persülfat            |
| <b>DMA</b>   | : N,N'-Dimetilakrilamid        |
| <b>TBA</b>   | : N-ter-Butilakrilamid         |
| <b>SDS</b>   | : Sodyum Dodesil Sülfat        |

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1 : PAAm jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler..... | 26 |
|-----------------------------------------------------------------------|----|

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>Şekil 2.1</b> : Polimer jelinin şematik görünüşü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 4                   |
| <b>Şekil 2.2</b> : Jelden veya çözeltiden saçınan ışık intensitesinin (Is) saçınma vektörü q ile değişimi. Dikey kesikli çizgi sabit bir q değerindeki fazla saçınmayı gösteriyor .....                                                                                                                                                                       | 6                   |
| <b>Şekil 2.3</b> : Serbest-radikal mekanizma ile jel oluşumunda a) halkalanma, b) çapraz bağlanma, ve c) çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları. Çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonu (c) ile şekilde A ile gösterilen çapraz bağa yerel olarak çok yakın ikinci bir çapraz bağ oluşmaktadır.....                                                            | 7                   |
| <b>Şekil 2.4</b> : Poliakrilamid (siyah semboller) ve Poli(N,N-dimetilakrilamid) jellerinin (boş semboller) oluşumları sırasında jelden saçınan ışık intensitesinin reaksiyon süresi ile değişimi. Başlangıç monomer konsantrasyonu = % 5. Çapraz bağlayıcı oranı X = 1/82. Sıcaklık = 21oC. Başlatıcı = 3.51 mM amonyum persulfat (APS) / 2.49 mM TEMED..... | 9                   |
| <b>Şekil 2.5</b> : Gerçek jellerde çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalar. Siyah noktalar çapraz bağları temsil etmektedir. Ok ile işaretli bölge, çapraz bağ yoğunluğu yüksek yani ortalama şişme derecesinden daha az şişen bir bölgeyi gösteriyor.....                                                                                                    | 12                  |
| <b>Şekil 2.6</b> : Miseller kopolimerizasyonunun şematik gösterimi. (o) : suda çözünen monomer ; (●): hidrofobik monomer ; ( $\sim^0$ ): yüzey aktif madde .....                                                                                                                                                                                              | 13                  |
| <b>Şekil 2.7</b> : Elastik malzemelerde gerilme deformasyon ilişkisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 15                  |
| <b>Şekil 2.8</b> : Viskoz malzemelerde gerilme-deformasyon ilişkisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 16                  |
| <b>Şekil 2.9</b> : Malzemelerin reolojik modellemesi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 18                  |
| <b>Şekil 2.10</b> : Basma, çekme ve kayma kuvvetleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 19                  |
| <b>Şekil 2.11</b> : Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 20                  |
| <b>Şekil 2.12</b> : Laminar Akış.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 21                  |
| <b>Şekil 2.13</b> : Newtonian davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi...                                                                                                                                                                                                                                                                         | 22                  |
| <b>Şekil 3.1</b> : Dawn-Eos ışık saçınım cihazı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 24                  |
| <b>Şekil 3.2</b> : Bohlin Gemini reometre cihazı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 24                  |
| <b>Şekil 3.3</b> : Glove box.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 25                  |



|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.1</b>  | : Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri için $R_{jel}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ ' nun saçınma vektörü $q$ ile değişimi. DMA mol% = 0 (●), 5 (○), 10(▲), 15(Δ), 20(▼).....                                                                                            | 32 |
| <b>Şekil 4.2</b>  | : $R_{fazla}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ değerlerinin polimer zincirlerindeki DMA'nın mol %'si ile değişimi.....                                                                                                                                                                              | 33 |
| <b>Şekil 4.3</b>  | : Farklı konsantrasyonlarda DMA içeren PAAm jelleri için Debye Bueche grafiği.....                                                                                                                                                                                                    | 34 |
| <b>Şekil 4.4</b>  | : (A) PAAm jellerinin korrelasyon uzunlukları $\xi$ , (B) kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ 'nın DMA mol %'si ile değişimi.....                                                                                                           | 34 |
| <b>Şekil 4.5</b>  | : Farklı oranlarda TBA içeren PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri için $R_{jel}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ nun saçınma vektörü $q$ ile değişimi. TBA mol % = 0(●), 1(○), 2(▲), 3(Δ), 4(▼), 5(∇)...                                                                                              | 35 |
| <b>Şekil 4.6</b>  | : $R_{fazla}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ nun TBA mol %'si ile değişimi.....                                                                                                                                                                                                                   | 36 |
| <b>Şekil 4.7</b>  | : Farklı konsantrasyonlarda TBA içeren PAAm jelleri için Debye Bueche grafikleri .....                                                                                                                                                                                                | 37 |
| <b>Şekil 4.8</b>  | : Jellerin korrelasyon uzunlukları $\xi$ (●) ve kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ (○) 'nın TBA mol% ile değişimi .....                                                                                                                    | 38 |
| <b>Şekil 4.9</b>  | : TBA içermeyen ortamda miseller polimerizasyonu ile hazırlanan PAAm jellerinden ( $R_{jel}(q)$ ) ve PAAm çözeltilerinden ( $R_{çöz}(q)$ ) saçınan ışık intensitesinin saçınma vektörü $q$ ile değişimi. SDS konsantrasyonu = % 0 (içi boş semboller), % 25 (içi dolu semboller)..... | 40 |
| <b>Şekil 4.10</b> | : Farklı oranlarda TBA içeren % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde sentezlenen jellerden ve çözeltilerden saçınan ışık intensitelerinin ( $R_{jel}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ ) saçınma vektörü $q$ ile değişimi. TBA mol %= 0(●), 20(□), 30(▲), 40(Δ), 50(▼), 60(∇).....                       | 40 |
| <b>Şekil 4.11</b> | : $R_{fazla}(q)$ ve $R_{çöz}(q)$ nun farklı oranlardaki TBA mol% ile değişimi .....                                                                                                                                                                                                   | 41 |
| <b>Şekil 4.12</b> | : Farklı konsantrasyonlarda TBA içeren jellerin Debye-Bueche grafiği .....                                                                                                                                                                                                            | 42 |
| <b>Şekil 4.13</b> | : Farklı oranlarda DMA içeren DMA-AAm monomer karışımlarından jel sentezi sırasında elastik modül $G'$ değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. (A): DMA mol % = 0 (●), 5 (Δ), 10 (▲), 15 (∇). (B): DMA mol% = 20(●), 30(○), 40(▲), 80(Δ), 100(▼).....                                | 43 |
| <b>Şekil 4.14</b> | : DMA içeren monomer karışımlarından PAAm jellerinin sentezleri sırasında limit elastik modül $G'_\infty$ (A), yarı jelleşme süresi $\Theta$ (B) ve $n$ değerlerinin (C) monomer karışımındaki DMA mol % si ile değişimi .....                                                        | 45 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.15</b> | : Farklı oranlarda DMA içeren DMA-AAm jelleri için $G''$ (viskoz modüller), zamana karşı grafiğe alınmıştır. DMA mol% = 0(●), 5( $\Delta$ ), 10( $\blacktriangle$ ), 15( $\nabla$ ), 20( $\blacktriangledown$ ), 30( $\blacksquare$ ), 40( $\square$ ), 80( $\bullet$ ), 100( $\circ$ ).....                                                                                                                                                                                                                                                    | 46 |
| <b>Şekil 4.16</b> | : Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri için frekansa bağlı elastik ( $G'$ ) modüllerin değişimi. DMA mol% = 0(●), 5( $\circ$ ), 10( $\blacksquare$ ), 15( $\square$ ), 20( $\blacktriangle$ ), 30( $\Delta$ ), 40( $\blacktriangledown$ ), 80( $\nabla$ ), 100( $\blacklozenge$ ).....                                                                                                                                                                                                                                                      | 47 |
| <b>Şekil 4.17</b> | : Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri için frekansa bağlı viskoz ( $G''$ ) modüllerin değişimi. DMA mol% = 0( $\circ$ ), 5(●), 10( $\square$ ), 15( $\blacksquare$ ), 20( $\Delta$ ), 30( $\blacktriangle$ ), 40( $\nabla$ ), 80( $\blacktriangledown$ ), 100( $\diamond$ ).....                                                                                                                                                                                                                                                           | 48 |
| <b>Şekil 4.18</b> | : SDS içermeyen (içi dolu semboller) ve % 25 SDS içeren (içi boş semboller) sulu çözeltilerden jel sentezi sırasında elastik modül $G'$ değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. TBA = 0 mol %.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| <b>Şekil 4.19</b> | : SDS içermeyen (içi dolu semboller) ve % 25 SDS içeren (içi boş semboller) sulu çözeltilerden jel sentezi sırasında viskoz modül $G''$ değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. TBA = 0 mol %.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| <b>Şekil 4.20</b> | : (A) % 0 ve % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde PAAm jellerinin sentezleri sırasında elastik modül $G'$ 'nün reaksiyon süresi ile değişimi. Grafikler induksiyon periyodlar çıkarılarak çizilmiştir. (B) Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından jel sentezleri sırasında elastik modül $G'$ değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS = % 25. TBA mol % = 0(●), 10( $\blacksquare$ ), 20( $\square$ ), 30( $\blacktriangle$ ), 40( $\Delta$ ), 50( $\blacktriangledown$ ), 60( $\nabla$ ), 70( $\blacklozenge$ )..... | 51 |
| <b>Şekil 4.21</b> | : Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından jel sentezleri sırasında viskoz modül $G''$ değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS = % 25. TBA mol% = 0 ( $\circ$ ), 10( $\square$ ), 20( $\blacksquare$ ), 30( $\Delta$ ), 40( $\blacktriangle$ ), 50( $\nabla$ ), 60( $\blacktriangledown$ ), 70( $\diamond$ ).....                                                                                                                                                                                                    | 51 |
| <b>Şekil 4.22</b> | : Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından hazırlanan jellerin elastik modüllerinin uygulanan frekansa bağlı değişimleri. (A) TBA mol% = 0(●), 10( $\square$ ), 20( $\blacksquare$ ). (B) TBA mol% = 30( $\Delta$ ), 40( $\blacktriangle$ ), 50( $\nabla$ ), 60( $\blacktriangledown$ ), 70( $\diamond$ ).....                                                                                                                                                                                                               | 52 |
| <b>Şekil 4.23</b> | : Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından hazırlanan jellerin viskoz modüllerinin uygulanan frekansa bağlı değişimleri. (A) TBA mol% = 0(●), 10( $\square$ ), 20( $\blacksquare$ ), 30( $\Delta$ ). (B) TBA mol% = 40( $\blacktriangle$ ), 50( $\nabla$ ), 60( $\blacktriangledown$ ), 70( $\diamond$ ).....                                                                                                                                                                                                                | 52 |

## **HİDROFOBİK YAN GRUPLARIN POLİAKRİLAMİD HİDROJELLERİNİN İNHOMOJENİTE DERECECİNE ETKİSİ**

### **ÖZET**

Polimerik hidrojellerin kontrollu salınım sistemleri, sensörler, süperabsorban malzemeler gibi birçok teknoloji alanında çok önemli rolleri vardır. Bu ve benzeri uygulama alanlarında hidrojellerin elastik özellikleri ve molekül yapıları konusunda ayrıntılı bilgilere ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojeller genellikle akrilamid (AAM) esaslı monomerler ile bir kimyasal çapraz bağlayıcının, örneğin N,N'-metilenbis(akrilamid)'in (BAAM) sulu ortamda serbest-radikal mekanizma ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Jelleşme sisteminin ideal dışı özellikleri nedeniyle reaksiyon sonucu oluşan hidrojellerde çapraz bağlar homojen bir dağılım göstermezler; yani bazı bölgeler daha yüksek, bazı bölgeler ise daha düşük derecede çapraz bağlıdır. Jel inhomojenitesi olarak adlandırılan ve hidrojellerde nanometre boyutlarında yüksek çapraz bağlı bölgelerin ortaya çıkmasına neden olan bu durum jellerin mekanik özelliklerini kötüleştirir. Dolayısıyla hidrojellerin inhomojenite derecelerinin azaltılarak minimuma indirilmesi, yani homojen hidrojellerin eldesi onların mekanik özelliklerini iyileştirecektir.

Bu çalışma kapsamında poliakrilamid jellerinin sentezleri sırasında AAM monomerinin yanı sıra hidrofobik yan gruplar içeren dimetilakrilamid (DMA), ve ters-butilakrilamid (TBA) monomerleri de kullanılarak sulu ortamda jel sentezleri yapılmış ve jelleşme prosesleri gerek ışık saçınımı tekniği ve gerekse reometrik ölçümler yardımıyla izlenmiştir. Jel sentezi sırasında monomer karışımına eklenen hidrofobik komonomer DMA ve TBA'nın yapısal inhomojeniteye ve buna bağlı olarak jellerin mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Uygulanan tekniklerden ışık saçınımı, jellerin mikroskopik yapıları, reometrede yapılan ölçümler ise jellerin makroskopik yapıları hakkında bilgiler vermiştir. Diğer yandan ışık saçınım ölçüm sonuçları Debye-Bueche teorisi kapsamında değerlendirilmiştir.

DMA veya TBA konsantrasyonunun artması ile jellerdeki inhomojenite derecesinin azaldığı, dolayısıyla daha homojen jellerin oluştuğu saptanmıştır. Jellerin homojenleşmesine paralel olarak mekanik özelliklerinin de iyileştiği reometrik ölçümler ile saptanmıştır.

## **THE EFFECT OF THE HYDROPHOBIC SIDE CHAINS ON THE INHOMOGENITY DEGREE OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS**

### **SUMMARY**

Polymer hydrogels have an important role in many technological areas such as drug delivery, sensors, and superabsorbent materials. In these applications, precise information on the molecular constitution of the hydrogels as well as their elastic properties is required. Hydrogels are usually prepared by free-radical crosslinking copolymerization of acrylamide (AAm)-based monomers with a chemical crosslinker such as N,N'-methylenebis(acrylamide) (BAAm) in aqueous solution. Due to the several non-ideal features of the gelation system, hydrogels formed exhibit an inhomogeneous distribution of crosslinks, known as the spatial gel inhomogeneity. As a consequence, hydrogels contain nanometer-sized highly crosslinked domains, which dramatically reduce their mechanical properties. Thus, suppression of the gel inhomogeneities would provide formation of hydrogels with improved mechanical properties.

Within the framework of this thesis, AAm-based hydrogels were prepared starting from AAm monomer together with hydrophobically modified monomers such as DMA and TBA in aqueous solutions. The hydrogels thus obtained were characterized by both light scattering and rheological measurements. These techniques provide information regarding both microscopic (light scattering) and macroscopic (rheometer) properties of the hydrogels depending on their DMA or TBA contents. Results of the light scattering measurements were evaluated within the framework of the Debye Bueche's theory.

It was found that the degree of inhomogeneity in polyacrylamide hydrogels decreases with increasing amount of DMA or TBA in the comonomer mixture. Hence, homogeneous hydrogels could be obtained in the presence of such hydrophobically modified hydrophilic monomers. It was also found that, the homogenization of the hydrogels is accompanied with an improvement in their mechanical properties.

## 1. GİRİŞ

Polimer jeller, bir çözücü içinde şişmiş ve birbirine çapraz bağlar ile bağlı uzun polimer zincirleri içeren ağ yapılardır. İki veya daha fazla bileşenden oluşan, yumuşak, katı veya katımsı bir madde olan jellerin yumuşaklık, elastisite ve sıvı tutabilme kapasiteleri gibi özellikleri onları üstün malzemeler yapmıştır. Üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji malzemesi olarak yaşantımızda geniş bir yer tutmakta olan polimerik jeller, polimer çözeltilerinde gözlenmeyen, statik yani zamanla değişmeyen konsantrasyon dalgalanmaları içerirler. Örneğin, bir jel numunesinin çeşitli bölgelerinden monokromatik bir ışık demeti geçirildiğinde bazı bölgelerde fazla, bazı bölgelerde ise az bir saçınma gerçekleşir. Buna karşılık aynı deneme yarı-seyreltik bir polimer çözeltisi ile yapıldığında çözeltinin tüm bölgelerinde saçınma intensiteleri aynıdır ve bu intensite değeri polimer jelinden ölçülen değerlerden çok daha azdır.

Polimer jellerinde gözlenen bu “fazla saçınma”  $10^0 - 10^2$  nm boyutlarında konsantrasyon dalgalanmaları sonucu ortaya çıkmaktadır. Jellerdeki konsantrasyon dalgalanmaları jel içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunun tekdüze olmaması yani çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklığın sabit olmayıp bir dağılım göstermesi sonucudur. Polimer jellerinde ısısal konsantrasyon dalgalanmalarına ek olarak gözlenen ve polimer çözeltilerinde olmayan statik konsantrasyon dalgalanmaları yani jel inhomojenitesi jellerin teknolojik uygulamalarında çok önemlidir. Konsantrasyon dalgalanmaları jellerde bulanıklığa yol açabilmekte, jelin dış uyarılara karşı tekdüze olmayan tepkiler vermesine neden olmakta, ve jelin ısısal, mekanik ve optik özelliklerini olumsuz olarak etkilemektedir.

Jellerin inhomojenite derecesinin minimuma indirilmesi yani homojen jellerin sentezi onların gerek mekanik ve gerekse optik özelliklerini iyileştirebilecektir. Bu çalışma kapsamında ve jellerin inhomojenite derecelerinin azaltılması amacıyla, hidrojel sentezinde hidrofilik bir monomerin yanı sıra hidrofobik yan

gruplar taşıyan başka bir monomer daha kullanılarak hidrofobik yan grupların jel inhomojenitesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, poliakrilamid jellerinin sentezi sırasında akrilamid (AAm) monomerinin yanı sıra reaksiyon ortamına değişen miktarlarda N,N-dimetilakrilamid (DMA) ve ters-butilakrilamid (TBA) monomerleri ilave edilmiştir. Hidrojel sentezleri sulu monomer çözeltilerinde redoks başlatıcı sistemi yardımı ile yapılmıştır. Ancak TBA'nın çok hidrofobik bir monomer olmasından dolayı % 10 ve üzeri mol oranlarındaki TBA içeren monomer karışımlarının polimerizasyonunda “miseller polimerizasyonu” tekniği uygulanmıştır.

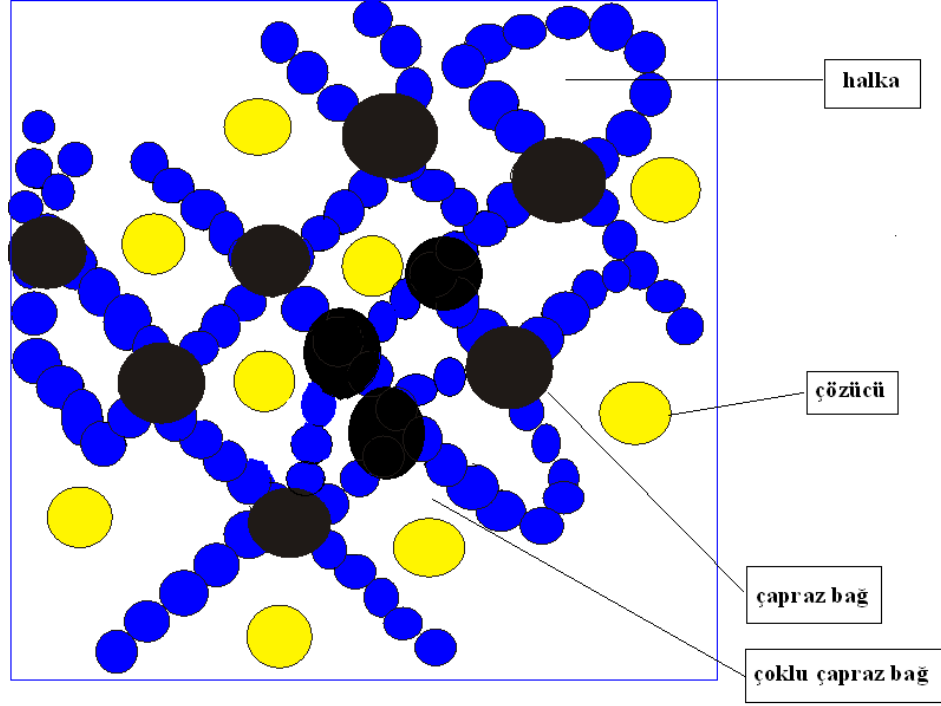
Gerek DMA ve gerekse TBA miktarına bağlı olarak jel özelliklerinde ortaya çıkan değişimler ışık saçınımı ve reoloji ölçümleri ile izlenmiştir. Işık saçınım ölçümleri yardımıyla jelden saçınan ışık intensitesinin değişimi izlenmiş ve jellerin inhomojenite derecesi DMA ve TBA miktarına bağlı olarak saptanmıştır. Jellerden ölçülen fazla saçınma intensiteleri Debye-Bueche teorisi kapsamında incelenerek jellerin inhomojenite derecelerini karakterize eden iki parametre hesaplanmıştır. Bu parametrelerden birincisi korelasyon uzunluğu,  $\xi$ , olup jel içerisindeki yüksek çapraz bağlı bölgelerin (inhomojen bölgelerin) boyutlarını vermektedir. Diğer parametre  $\langle \eta^2 \rangle$  ise jel içerisindeki bölgeler arasındaki konsantrasyon farklarının kareleri ortalamasına karşılık gelmektedir. Bu ölçümlere paralel olarak yapılan reolojik ölçümler ile jellerin elastik ve viskoz modülleri belirlenmiştir. Monomer karışımındaki DMA veya TBA konsantrasyonunun artması ile jellerdeki inhomojenite derecesinin azaldığı, dolayısıyla daha homojen jellerin oluştuğu saptanmıştır. Jellerin homojenleşmesine paralel olarak mekanik özelliklerinin de iyileştiği reometrik ölçümler ile saptanmıştır.

## **2. TEORİK KISIM**

### **2.1 Jeller**

Jeller, polimer ağyapısı ile ağyapı içindeki çözücünden oluşan iki fazlı bir sistem olarak tanımlanabilir [1,2]. Polimer ağyapı (jeli oluşturan polimer), çözücünün jel dışına akmasını engellerken çözücü polimer ağyapının çökmesini engeller (Şekil 2.1). Polimerik jeller konusunda günümüzde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bilim elemanlarının jel sistemlerine olan ilgisi bu sistemlerin

- a) Yüksek çözücü absorplama kapasiteleri,
- b) Dıştan gelen uyarılara bağlı olarak ani hacim değiştirebilme yetenekleri,
- c) Biyolojik sistemlere benzerlikleri, bunun sonucu olarak biyomoleküllerde molekül-içi etkileşmelere bağlı konformasyon değişimlerini izlemekte ve anlamakta model sistemler oluşturmaları, ve
- d) Jel halinde kimyasal reaksiyonlara girebilmeleri nedeniyledir.



**Şekil 2.1:** Polimer jelinin şematik görünüşü

Polimer jelleri üstün özellikleri sonucu ileri teknoloji malzemesi olarak insan yaşamında geniş bir yer tutmakta olup uygulama alanları giderek genişlemektedir. Diğer yandan çıplak gözle takip edilemeyen linear polimer boyutlarındaki değişimler polimer jellerinin makroskopik hacim değişimlerinde görülebilmektedir. Bu durum teorik fizikçi ve kimyacıların da jeller üzerinde çalışmalarına yol açmıştır.

70’li yıllarda polielektrolit hidrojellerde birinci dereceden bir faz geçişinin deneysel olarak gözlenmesi ile hidrojeller üzerine araştırmalar daha da yoğunluk kazanmıştır [3,4]. Jellerde faz geçişlerinin çözücü bileşimi, kimyasal madde, sıcaklık, pH, elektrik veya manyetik alan gibi dıştan gelen uyarılara bağlı olarak incelenmesi ve deneysel bulguların “phantom”, “affine”, veya Flory-Erman ağyapı teorileri yardımıyla açıklanmasına yönelik çok sayıda araştırma makalesi yayınlanmıştır [5,6]. Diğer yandan jellerin pratik uygulamalarında, dış uyarılara karşı jellerdeki hacim değişimlerinin çok hızlı olması arzulanır. Dıştan gelen uyarılara hızlı cevap verebilen (“fast responsive”) jellerin sentezi amacıyla



- a) jel boyutlarının küçültülmesi (mikrojel sentezleri),
- b) jel yüzeyine linear zincir uçlarının bağlanması, ve
- c) makrogözenekli jellerin tasarımı konularında araştırmalar yapılmaktadır [7,8,9].

Dışarıdan gelen uyarılara bağlı olarak jellerin gösterdikleri tepkiler, örneğin uyarılara bağlı olarak absorpladıkları veya saldıkları sıvı miktarı ve bu sırada elastik özelliklerindeki değişim jellerin pratik uygulamalarında son derece önemlidir.

### 2.1.1 Jelin şişmesi

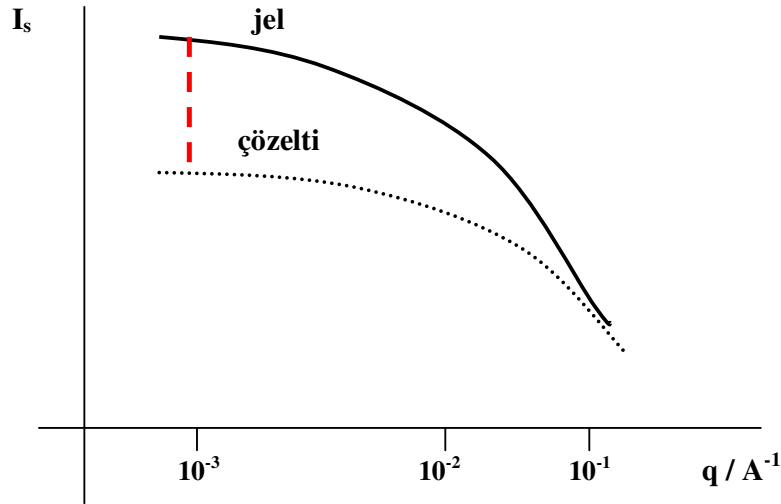
Jellerin absorpladıkları sıvı miktarları yani onların şişme dereceleri başlıca üç ayrı entropik etki sonucu oluşan ozmotik basınç terimi gözönüne alınarak hesaplanabilmektedir: Bunlar, çözücü-segment karışımı sonucu entropi değişimi (karışma sonucunda entropi artışı olur; şişmeyi teşvik eder), şişme sonucu ağyapı zincirlerinin entropisindeki değişim (elastik deformasyon sonucu entropi azalması olur; şişmeye karşı koyar) , ve jel içi hareketli karşı iyonların (jel içindeki iyonik grupların) varlığının yol açtığı entropi değişimi terimleridir [10]. Jel, dışarıdan gelen uyarıya (pH, sıcaklık, çözücü bileşimi, v.b.) gerekli tepkiyi verdikten ve yeni bir termodinamik denge durumuna geldikten sonra toplam ozmotik basınç sıfıra eşit olur. Deneysel çalışmalar, teorik olarak hesaplanan jel şişme değerlerinin deneysel değerlerden oldukça farklı olduğunu göstermektedir [11,12,13]. Bu farklılık başlıca üç nedenden dolayıdır:

- a) Gerçek jellerde gözlenen yerel yapı farklılıkları yani jel inhomojenitesi,
- b) jel heterojenitesi, ve
- c) jeldeki hareketli iyonların Mannich kondenzasyonu.

## 2.2 Jel İnhomojenitesi (Jellerde Yerel Yapı Farklılıkları)

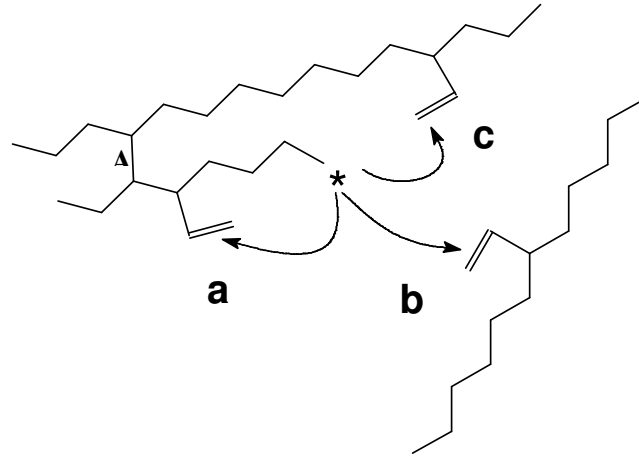
Jellerde statik (zamanla değişmeyen) konsantrasyon dalgalanmalarının (jel inhomojenitesinin) varlığı ilk olarak 80'li yıllarda ışık saçınım teknikleri yardımıyla gözlenmiştir [14,15]. Yarı-seyreltik (semi-dilute) bir polimer çözeltisine oranla, aynı konsantrasyonda bir polimer jelinin düşük saçınma vektörlerinde ( $q = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ ) çok daha fazla ışık saçtığı ve bu “fazla saçınma”nın jel örneği içinde mevcut  $10^0 - 10^2 \text{ nm}$  boyutlarında konsantrasyon dalgalanmaları sonucu ortaya çıktığı, yani jel içerisinde yüksek çapraz bağlı bölgelerin olduğu rapor edilmiştir [16,17] (Şekil 2.2).

Polimer jellerinde ısısal konsantrasyon dalgalanmalarına ek olarak gözlenen ve polimer çözeltilerinde olmayan statik konsantrasyon dalgalanmaları jellerin teknolojik uygulamalarında çok önemlidir. Konsantrasyon dalgalanmaları jellerde bulanıklığa yol açabilmekte, jelin dış uyarılara karşı tekdüze olmayan tepkiler vermesine neden olmakta, ve jelin ısısal, mekanik ve optik özelliklerini olumsuz olarak etkilemektedir.



**Şekil 2.2:** Jelden veya çözeltilerden saçınan ışık intensitesinin ( $I_s$ ) saçınma vektörü  $q$  ile değişimi. Dikey kesikli çizgi sabit bir  $q$  değerindeki fazla saçınmayı gösteriyor.

Jellerdeki konsantrasyon dalgalanmaları jel içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunun (çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık) tekdüze olmaması sonucudur. İdeal bir jelde çapraz bağ yoğunluğunun tüm jel örneği boyunca aynı olduğu varsayılır. Bugüne kadar geliştirilen jelleşme ve elastisite teorileri böyle ideal bir jeli gözönüne almaktadır [18,19]. Gerçek bir jelde ise çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık sabit olmayıp bir dağılım göstermektedir. Bu da, serbest-radikal mekanizma ile jel oluşumu sırasında vinil gruplarının reaktivitelerinin farklı oluşu, monomer ve çapraz bağlayıcının farklı hidrofilik özelliklerde oluşu, halkalanma, çok-katlı çapraz bağlanma (multiple crosslinking) ve difüzyon kontrollu reaksiyonlar jel içerisinde çapraz bağ yoğunluğu farklı bölgelerin oluşumuna yani jel inhomojenitesine yol açar [9,13].



**Şekil 2.3:** Serbest-radikal mekanizma ile jel oluşumunda a) halkalanma, b) çapraz bağlanma, ve c) çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları. Çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonu (c) ile şekilde A ile gösterilen çapraz bağa yerel olarak çok yakın ikinci bir çapraz bağ oluşmaktadır.

Örneğin, divinil monomerin (çapraz bağlayıcının) reaktivitesi, yapısında iki tane vinil grubunun olması nedeniyle, monovinil monomerin reaktivitesinden çok daha yüksektir. Dolayısıyla, reaksiyon başlarında çapraz bağlayıcı polimer yapıya daha çok katılarak monomere zengin polimer zincirlerinin oluşumuna yol açarken, reaksiyonun sonuna doğru ise polimer yapıya daha az katılmaya yani tükenmeye başlar. Diğer yandan çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları ile büyümekte olan bir makroradikal komşu moleküllerdeki vinil grupları yerine kendi üzerindeki asılı

vinil grupları ile reaksiyona girerek reaksiyon sisteminin küçük bir bölgesinde çok fazla sayıda çapraz bağlar oluşturabilir (Şekil 2.3). Akrilamid esaslı jellerin sentezleri sırasında birim çapraz bağ başına binlerce çok katlı çapraz bağ olduğu, yani çapraz bağlayıcı monomerin kümeler halinde jel yapısına girdiği çeşitli deneysel yöntemlerle saptanmıştır [21]. Bu reaksiyonlar sonucu reaksiyon sisteminde ortaya çıkan çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanma (jel inhomojenitesi), sistemde bulunan çözücü moleküllerinin yüksek çapraz bağlı bölgelerden düşük çapraz bağlı bölgelere difüzyonlarına yani mikro ölçeklerde faz ayrımlarına yol açar. Sonuç olarak makroskopik bir jel örneği çok sayıda ve farklı yapılarda bölgelerden oluşmaktadır.

### **2.3 Işık Saçınımı**

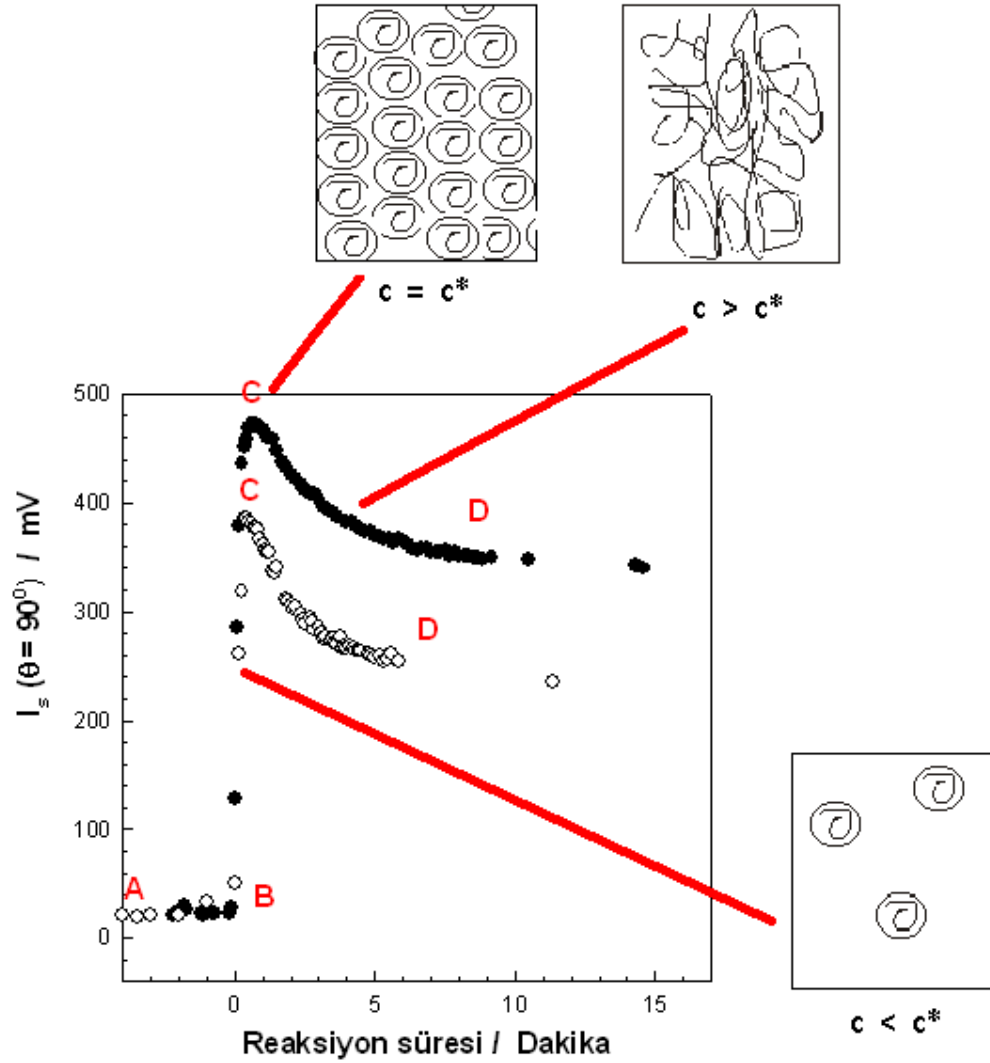
Polimer jellerinin inhomojenite derecesi başlıca statik ışık saçınım tekniği ile izlenebildiğinden ve bu çalışma kapsamında bu yöntem uygulanmıştır. Bu bölümde ışık saçınım tekniği konusunda genel bilgiler verilmektedir.

#### **2.3.1 Polimer jellerinin oluşumları sırasında ışık saçınım intensitesindeki değişim**

Polimer jellerinin serbest radikal mekanizma ile oluşumu sırasında başlangıçta çözücü içerisinde sadece monomerler ve başlatıcı molekülleri vardır. Reaksiyonun başlaması ile polimer zincirleri oluşmaya başlar ve reaksiyon sistemi seyreltik bir polimer çözeltisi haline gelir. Polimer zincir sayısının artması ile çözeltideki polimer konsantrasyonu giderek artar ve kritik bir dönüşüm anında jelleşme gerçekleşir. Reaksiyon sisteminde ki bu değişimler ışık saçınım tekniği ile izlenebilmektedir.

Bilindiği gibi, polimer çözeltilerini seyreltik, yarı-seyreltik (“semi-dilute”), ve derişik olmak üzere üç grupta toplayabiliriz [22]. Seyreltik polimer çözeltilerinde polimer zincirleri, çözelti içerisinde bol miktarda çözücü olduğundan, tek tek dağılmış bir şekilde, yani birbirlerinden ayrı olarak bulunurlar. Seyreltik polimer çözeltilerinde, polimer konsantrasyonu kritik polimer örtüşme konsantrasyonundan ( $c^*$ ) küçüktür. Kritik polimer örtüşme konsantrasyonunda  $c^*$

(overlap concentration) polimer zincirleri birbirleri ile temas etmeye (çakışmaya) başlarlar ve çözeltiyi tamamen doldururlar. Yarı-seyreltik çözeltilerde ise polimer zincirleri iç içe girmiş vaziyettedir yani polimer konsantrasyonu kritik polimer örtüşme konsantrasyonundan ( $c^*$ ) büyüktür. Ancak, yarı-seyreltik bölgede de çözelti çok seyreltik ( $c \ll 1$ ). Buna karşılık derişik çözeltilerde polimer zincirleri tamamen birbirleri içine girmiş durumdadırlar.



**Şekil 2.4:** PAAm (siyah semboller) ve Poli(N,N-dimetilakrilamid) jellerinin (boş semboller) oluşumları sırasında jelden saçınan ışık intensitesinin reaksiyon süresi ile değişimi. Başlangıç monomer konsantrasyonu = %5. Çapraz bağlayıcı oranı  $X = 1/82$ . Sıcaklık =  $21^\circ\text{C}$ . Başlatıcı = 3.51 mM amonyum persulfat (APS) / 2.49 mM TEMED [23]

Serbest-radikal mekanizma ile hidrojellerin oluşumu sırasında reaksiyon sisteminden saçınan ışık intensitesinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi Şekil 2.4 de verilmektedir [23]. Şekilde AB arası bölgede reaksiyonun başlamadığı, yani bu bölgenin indüksiyon perioduna karşılık geldiği, C noktasında ise reaksiyon sisteminin kritik polimer örtüşme konsantrasyonu  $c^*$  'a ulaştığı (overlap concentration) saptanmıştır. BC arasında  $c < c^*$  olduğundan (seyretilik bölge), saçınma reaksiyon süresi ile yani polimer yumak sayısının artışı ile hızla artmaktadır. CD arasında ise  $c > c^*$  olduğundan (yarı-seyretilik, “semi-dilute” bölge, veya jel bölgesi), reaksiyon süresi ile, yani polimer konsantrasyonunun artması ile sistemin ağ-boyutu (“mesh-size) azalmakta, bunun sonucu saçınan ışık intensitesi azalmaktadır. Şekil 2.4’den görüldüğü gibi jelleşme reaksiyonunun tüm safhaları ışık saçınım ölçümleri ile izlenebilmektedir. Bir sonraki bölümden de görüleceği üzere, hazırlanmış bir jel örneğinden farklı açılardan saçınan ışık intensite ölçümlerinden ise onların inhomojenite derecesi hesaplanabilmektedir.

### 2.3.2 Jellerden Işık Saçınımı

Jel inhomojenitesi, jel-içi konsantrasyon dalgalanmalarına neden olduğundan ışık saçınımı, dar-açılı nötron ve x-ışınları saçınimleri gibi tekniklerle gözlenebilmektedir [24,25,26,27]. Çünkü çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanma sonucu bir jel örneğinin bazı kısımları daha fazla bazı kısımları ise daha az şişer. Dolayısıyla jel örneği içerisinde bir konsantrasyon dalgalanması ve bunun sonucu olarak da kırılma indisi dalgalanması ortaya çıkar. Bu dalgalanmalar ışığın bir jel örneğinden geçtiğindeki saçınmasının aynı konsantrasyonda bir polimer çözeltisinden geçişindeki saçınmaya oranla daha fazla olmasına yol açar ve de saçınma intensitelerinin mukayesesinden ortaya çıkan bu fazla saçınma jellerin inhomojenite derecesi ile orantılıdır.

Polimer jelinden geçen ışığın herhangi bir açıda saçınması  $I_{jel}(q)$  ile ve polimer çözeltisinden saçınan ışık intensitesi  $I_{\text{çöz}}(q)$  ile gösterilirse fazla saçınma  $I_{\text{fazla}}(q)$  aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir:

$$I_{jel}(q) = I_{\text{çöz}}(q) + I_{\text{fazla}}(q) \quad (2.1)$$

Rayleigh oranı cinsinden normalize edilmiş olan “fazla saçınma intensitesi”  $R_{fazla}(q)$  ile saçınma vektörü  $q$  arasında çeşitli fonksiyonlar önerilmiştir [28,29,30]. Örnek olarak Debye-Bueche (DB) fonksiyonuna göre aradaki bağıntı [31,32,33]:

$$R_{fazla}(q) = \frac{4\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad (2.2)$$

denklemleri ile verilmektedir. Denklemlerde  $q$  saçınma vektörüdür,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3)$$

$\lambda$  ışığın dalga boyu,  $\theta$  saçınma açısı,  $K$  optik sabit,  $\xi$  saçıcının korelasyon uzunluğu,  $\langle \eta^2 \rangle$  ise kırılma indisi dalgalanmaları kareleri ortalamasıdır. Denklem (2.3)’ e göre bir jel örneğinden bir seri  $q$  değerinde ölçülen fazla saçınma intensitesinden o jel örneğinin mikroyapısını karakterize eden  $\xi$  ve  $\langle \eta^2 \rangle$  parametreleri hesaplanabilmektedir. Bu amaçla denklem lineerize edilmekte yani, fazla saçınmanın karekökünün tersi  $(R_{fazla}(q))^{-\frac{1}{2}}$   $q^2$  ye karşı çizilmekte ve DB teorisine göre lineer bir bağıntı çıkmaktadır (DB grafiği):

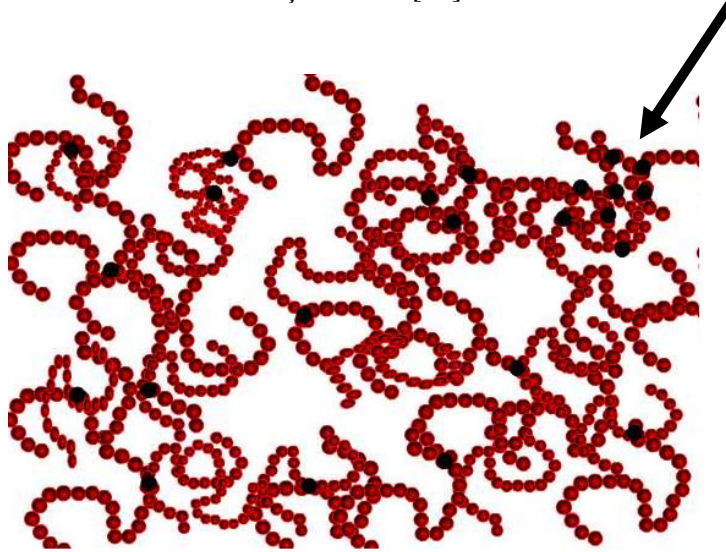
$$(R_{fazla}(q))^{-\frac{1}{2}} = \left(2\sqrt{\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}\right)^{-1} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\pi K \langle \eta^2 \rangle}} q^2 \quad (2.4)$$

Lineer regresyon ile bulunan eğim  $a$  ve kayım  $b$ ’den  $\xi$  ve  $\langle \eta^2 \rangle$  parametreleri şu şekilde hesaplanabilir:

$$\xi = \sqrt{\frac{a}{b}} \quad \text{ve} \quad \langle \eta^2 \rangle = (4\pi K a^{1.5} b^{0.5})^{-1} \quad (2.5)$$

Polimer jellerinde korelasyon uzunluğu, yani  $\xi$  değeri, jel içerisindeki yüksek çapraz bağlı bölgelerin boyutlarını vermektedir (Şekil 2.5).  $\langle \eta^2 \rangle$  ise jel içerisindeki bölgeler arasındaki konsantrasyon farklarının kareleri ortalamasına karşılık gelmektedir.

Akrilamid esaslı hidrojellerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ve iyonik komonomer miktarları, çapraz bağlayıcı tipi, jelin ölçüm anındaki şişme derecesi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak jel inhomojenitesinin değişimi konusunda son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Genel olarak, artan çapraz bağlayıcı miktarı veya azalan çapraz bağlayıcı reaktifliği ile inhomojenite derecesi artmaktadır [34,35]. Diğer yandan, jeli oluşturan ağyapı zincirlerine iyonik grupların takılması inhomojeniteyi azaltmaktadır [36]. Ayrıca jelin şişmesi ile inhomojenite derecesi giderek artmaktadır [15]. Jellerden ışık saçınımı üzerine son yıllarda geliştirilen Rabin-Panyukov teorisinin öngörümüleri deneysel bulgular ile kalitatif olarak örtüşmektedir [37].



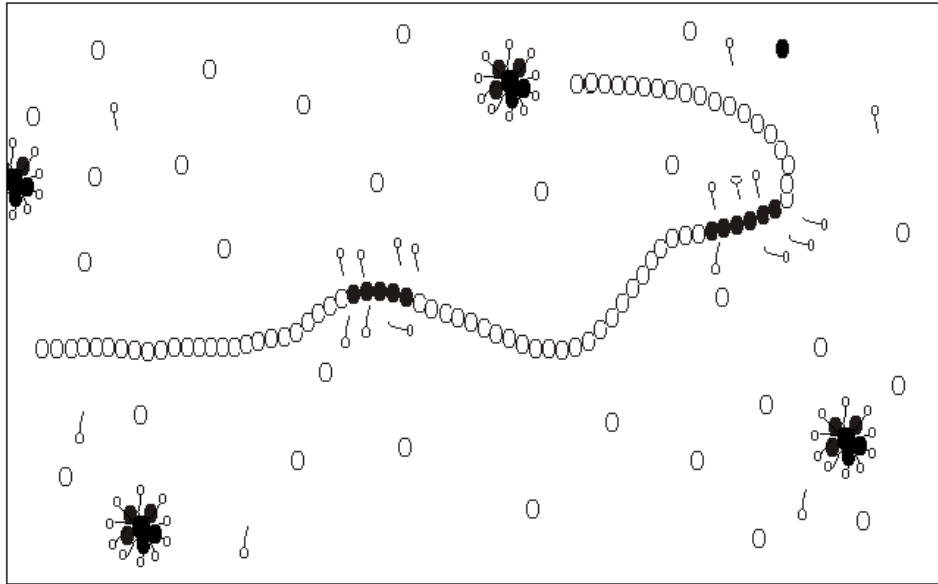
**Şekil 2.5:** Gerçek jellerde çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalar. Siyah noktalar çapraz bağları temsil etmektedir. Ok ile işaretli bölge, çapraz bağ yoğunluğu yüksek yani ortalama şişme derecesinden daha az şişen bir bölgeyi gösteriyor.



## 2.4 Miseller Polimerizasyonu

Bu çalışma kapsamında kullanılan hidrofobik komonomer ters-butilakrilamid (TBA) monomerinin suda çözünürlüğü oldukça az olduğundan molce % 10 ve üzeri TBA içeren monomer karışımlarının suda çözünmesi mümkün olmamıştır. Bu reaksiyon sistemleri için jelleşme reaksiyonları miseller polimerizasyonu tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Miseller polimerizasyonu tekniğinde reaksiyon sistemine yüzey aktif madde ilave edilmektedir.

Yüzey aktif maddeler, polar bir uca ve uzun apolar kuyruğa sahip, yani hem polar hem de apolar karakterli moleküller olup, suda çözöldüğünde kritik misel konsantrasyonunun üzerinde miseller oluştururlar. Misel oluşumunun nedeni, yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımları arasında ki van der Waals çekim kuvvetleridir.



**Şekil 2.6 :** Miseller kopolimerizasyonunun şematik gösterimi. (o) : suda çözönen monomer ; (●): hidrofobik monomer ; (~o): yüzey aktif madde [38].

Miseller polimerizasyonu tekniğinde, suda çözünmeyen bir monomer (hidrofobik monomer) ile suda çözünen bir monomerin (hidrofilik monomer) polimerizasyon reaksiyonları miseller içeren bir sulu çözelti içerisinde gerçekleştirilir. Reaksiyonun ilerleyişi şematik olarak Şekil 2.6'da çizilmiştir. Miseller içeren bir sulu çözeltiye ilk önce hidrofobik monomer ilave edilerek miseller içinde dağılması yani çözünmesi sağlanır. Ardından suda çözünen monomer ve yine suda çözünen başlatıcı reaksiyon sistemine ilave edilir. Başlatıcı molekülleri suda parçalanıp radikal oluşturduktan sonra hidrofilik monomerleri bağlarlar ve büyüyen zincirler oluşmaya başlar (Şekil 2.6). Daha sonra büyüyen zincirler misel içerisine girerek buradaki hidrofobik monomerleri bağlamaya başlarlar ve bu şekilde bloklar halinde hidrofobik monomer zincir yapısına katılır. Büyüyen zincirler gerek su içerisinde ve gerek miseller içerisinde uzamaya devam eder. Sonuç olarak miseller polimerizasyonunda hidrofobik grupların bloklar halinde hidrofilik bir polimer zincirine girmesi sağlanır. Dolayısıyla yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında, daha çok misel oluşacak ve bir misel içerisine daha az hidrofobik monomer girecektir, buna bağlı olarak da daha kısa bloklar oluşacaktır. Buna karşılık, yüzey aktif madde miktarı azaltıldığında, daha az misel oluşacak ve bir misel içerisine daha fazla hidrofobik monomer girecek, daha uzun bloklar meydana gelecektir.

## **2.5 Polimerlerin Reolojik Özellikleri**

Polimer jellerinin inhomojenite derecesine bağlı olarak reolojik özelliklerindeki değişimler de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu bölümde reoloji konusunda genel bilgiler verilmektedir.

### **2.5.1 Reoloji**

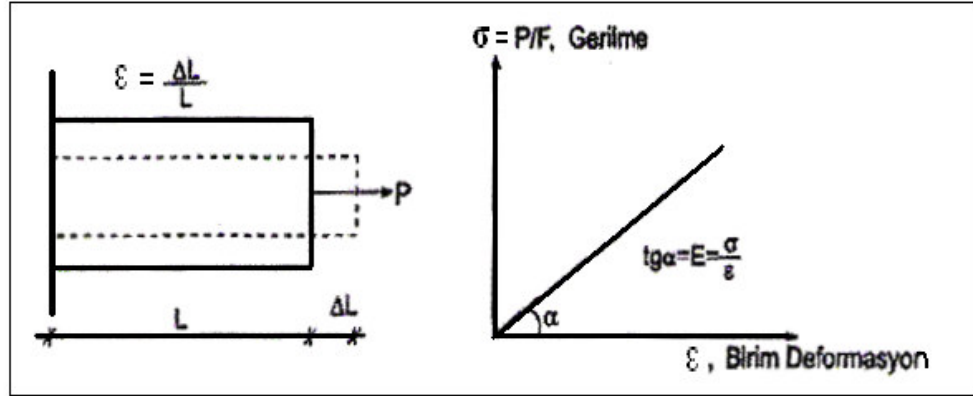
Reoloji, bir malzemenin elastikliği (katılar ve jeller) ve akışkanlığı (sıvılar) cinsinden, onun deformasyonunu ve akışını inceleyen bilim dalıdır. Reoloji kelime anlamı olarak, malzemelerin kuvvet altındaki davranışlarını inceleme bilimidir. Ancak reoloji bilimi, malzemeleri incelerken sadece kuvvete değil ayrıca kuvvetin uygulanma süresine de bağlı olarak analizler yapar. Reolojik

açından incelenebilecek malzemelerin gerilme-deformasyon ilişkileri hem uygulanan kuvvetin miktarına hem de kuvvetin uygulandığı süreye bağlıdır. Malzemeler gerilme-deformasyon ilişkileri yönünden üç sınıfa ayrılır. Bunlar;

Elastik Malzemeler,  
Viskoz Malzemeler, ve  
Viskoelastik Malzemelerdir.

### 2.5.1.1. Elastik malzemeler

Elastik malzemelere bir kuvvet uygulandığı zaman, malzemenin deformasyonu uygulanan kuvvetin miktarı ile orantılı olarak artar. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında ise oluşmuş olan deformasyon da tamamen ortadan kalkar. Elastik malzemelerin gerilme-deformasyon ilişkisi Şekil 2.7 de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Elastik malzemelerde gerilme deformasyon ilişkisi. [39]

Elastik malzemelerde gerilme-deformasyon ilişkisi (2.6) denklemi ile verilir:

$$\sigma = E \times \epsilon \quad \text{veya} \quad (2.6)$$

$$\tau = G \times \gamma \quad (2.7)$$

Denklemlerdeki sembollerin anlamı aşağıda yazılmıştır:

$\sigma$ : Gerilme, kg/cm<sup>2</sup>

$\tau$  : Kayma gerilmesi, kg/cm<sup>2</sup>

E: Elastisite modülü,  $\text{kg/cm}^2$

G: Kayma modülü,  $\text{kg/cm}^2$

$\epsilon$ : Eksenel birim deformasyon

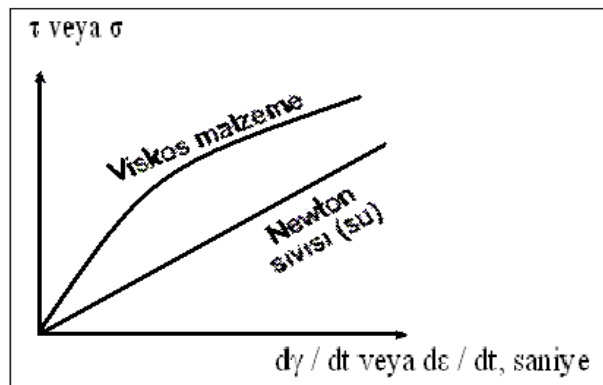
$\gamma$ : Kayma birim fonksiyonu

### 2.5.1.2 Viskoz malzemeler

Viskoz malzemelerin özelliklerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

- Viskoz malzeme bir yüke maruz kaldığında deformasyona uğramaya başlar ve yük uygulandığı sürece deformasyon artmaya devam eder.
- Uygulanan yük ne kadar fazla ise deformasyon da o kadar fazladır. Yükleme süresi uzadığında da deformasyon da o ölçüde uzamaktadır.
- Elastik malzemelerin tersine, uygulanan yük kalktığında deformasyon ortadan kaybolmaz. Deformasyon kalıcıdır ve elastik deformasyon söz konusu değildir.

Viskoz malzemelerin bu özelliklerinden dolayı gerilme-deformasyon ilişkisi (2.8) ve (2.9) denklemleri ile belirlenir. Gerilme-deformasyon ilişkisi Şekil 2.8 de grafik olarak verilmiştir.



Şekil 2.8: Viskoz malzemelerde gerilme-deformasyon ilişkisi. [39]

$$\sigma = \lambda(d\epsilon/dt)$$

(2.8)

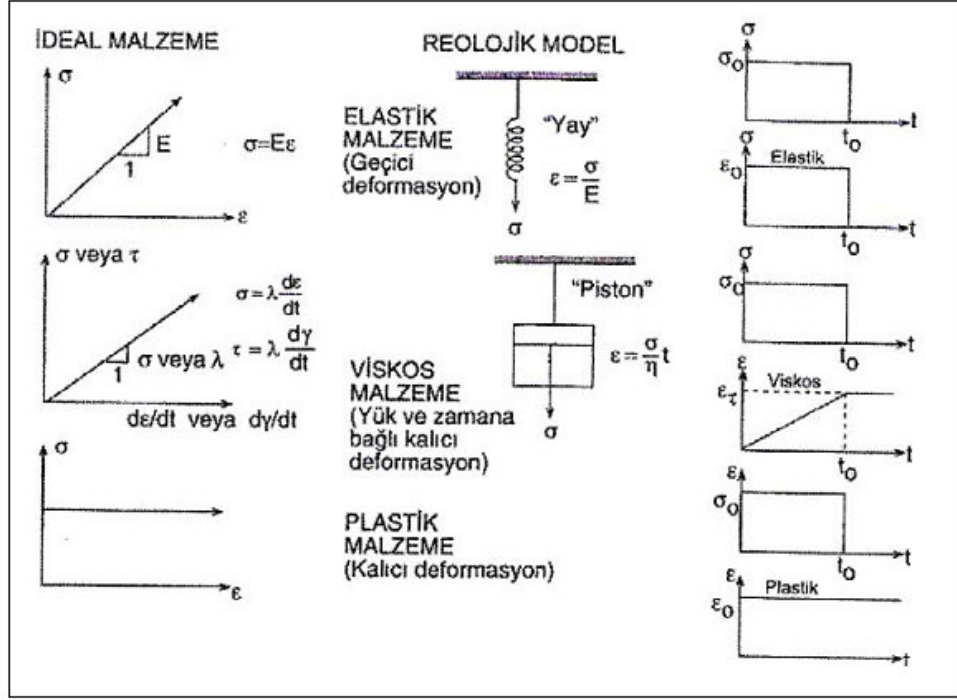
$$\tau = \eta(d\gamma/dt) \quad (2.9)$$

Denklemlerde  $\sigma$  normal gerilmeyi,  $\tau$ : kayma gerilmesini,  $\lambda$  çekme veya basınç gerilmesinde viskozluğu,  $\eta$  kayma gerilmesinde viskozluğu,  $d\epsilon$  veya  $d\gamma$  birim deformasyonu ve  $dt$  ise kuvvetin birim uygulanma süresini göstermektedir.

### 2.5.1.3. Viskoelastik malzemeler

Viskoelastik malzemeler ne elastik malzemeler gibidirler ne de viskoz malzemeler gibidirler. Viskoelastik malzemeler, hızlı yüklemeye maruz kaldıklarında elastik malzemeler gibi davranış gösterirler. Yavaş bir yüklemeye maruz kaldıklarında ise viskoz malzemeler gibi davranırlar. Bununla birlikte, ne hızlı ne de yavaş bir yüklemeye tabi tutulduklarında ise elastik ve viskoz özelliklerin birleşimi şeklinde bir davranış gösterirler.

Viskoelastik malzemelerin örneğin jellerin davranışlarının modellenmesinde elastik davranış için “yay”, viskoz davranış için ise “piston” model olarak kullanılmaktadır. Elastik davranışta enerji kaybı olmaz yani verdiği enerjiyi geri alır, viskoz davranışta ise verilen enerjinin tamamen kaybolur. Viskoelastik malzemelerin zamana bağlı davranışları geliştirilen çeşitli modelleme yöntemleri yardımıyla açıklanmaktadır. Malzemelerin reolojik modellemesi için seçilen yay + piston davranışları Şekil 2.9 da görülmektedir.



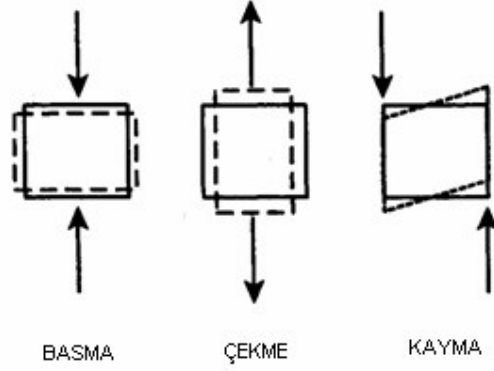
**Şekil 2.9:** Malzemelerin reolojik modellemesi. [39]

## 2.5.2. Reolojik terimlerin tanımları

### 2.5.2.1 Kayma gerilimi (Shear Stress)

Belirli bir kayma oranında bir sıvının veya süspansiyonun kayması için gerekli olan uygulama alanı başına kayma kuvvetidir. Kayma gerilimi birbirine paralel zıt kuvvetin uygulanmasından kaynaklanan gerilimlerdir ve meydana gelen gerilim malzemeleri kaydırır (Şekil 2.10).

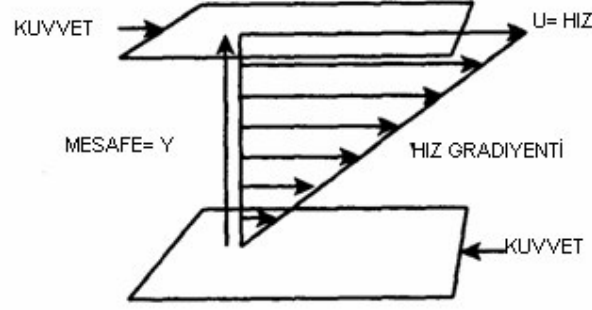
Bir küp üzerinde bu olayı açıklarsak, basma gerilimleri küpü sıkıştırma, çekme gerilimleri küpü çekme etkisi yaratır. Kübün karşıt sol ve sağ yüzeylerinde düzenli olarak kuvvet uygulandığında ise, bu kuvvetler kayma gerilimleri oluşturur. Gerilimleri kübü kaydıracağı da görüldüğü gibi kübü deforme ederler.



**Şekil 2.10:** Basma, çekme ve kayma kuvvetleri .[40]

Gerilimler elastik katılara uygulandığı zaman katılar bastırılır, çekilir veya kayarlar. Elastik katılardan gerilimler uzaklaştırıldığı zaman elastik deformasyonlar yok olup malzemeler orjinal şekillerine geri döner. Buna karşılık, kayma gerilimleri sıvılara uygulandığı zaman sıvı moleküllerinin bağımsız tabakaları kısmen bir diğerine taşınır. Kayma gerilimi uzaklaştırıldığı zaman ise sıvı molekülleri yeni pozisyonlarını alır ve sıvı yeni moleküler düzenlemeler yapar. Kayma gerilimleri uygulandıktan sonra basit sıvılarda akma meydana gelir. Akma gerilimi sergileyen sıvılar sadece uygulanan kayma gerilimi, akma gerilimini aştıktan sonra akmaya başlar. Sıvılar elastik deformasyon altında olabilir, fakat kayma gerilimi aşıldıktan sonra moleküller yeniden düzenlenir ve akma meydana gelir.

Jeller, vizkoelastik malzemeler olarak bilinir. Çünkü elastik ve viskoz özelliklerin her ikisini de sergilerler. Şekil 2.11 de kayma gerilimi, kayma oranı ve viskozite terimlerini açıklamak ve tanımlamak için kullanılan temel diyagram verilmiştir.



**Şekil 2.11:** Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi [40]

Newton ; sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kağıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine benzetmiştir. [41]

Şekil 2.11 de paralel iki tabaka arasındaki sıvının akışı göz önüne alınmıştır. En üstteki düzlemde sağ tarafa bir kuvvet uygulandığı zaman ve daha düşük düzlemde sol tarafa zıt ve eşit bir kuvvet uygulandığında iki düzlem arasındaki sıvı kaymaya maruz kalır. Düzlem alanları boyunca uniform uygulanan kuvvetler kayma gerilimi üretir ve sıvı ile etkileşim içindeki düzlemlerden kayma gerilimleri sıvıya iletilir.

$$\text{Kayma gerilimi} = \text{Kuvvet} / \text{Alan} = \tau_s = F/A = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \quad (2.10)$$

Kayma geriliminin boyutları genellikle basınç birimleri ile ilişkili kuvvet/alandır. Birimi Pascal dır. [40]

### 2.5.2.2 Kayma oranı (Shear Rate)

Bir sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında sıvıda sabit bir oranda deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon oranı kayma oranı olarak bilinir. Bu kayma oranı moleküllerin hız gradiyentinin değerine eşittir. Şekil 2.11 de iki paralel düzlem arasında basit bir sıvının kayması görülmektedir. Bu kayma oranı diyagramda görülen hız gradiyentine eşittir. Şekil 2.11 de görülen geometri için



basit bir sıvıda hız gradiyenti doğrusal olup ‘non-Newtonian’ sıvılar için doğrusal değildir. Kayma oranını hesaplamak için ilgili noktadaki hız gradiyentinin değerini hesaplamak gereklidir :

$$\text{Kayma oranı } (\gamma) = \text{Hızdaki değişim} / \text{Mesafe} \quad (2.11)$$

### 2.5.2.3 Akma gerilimi

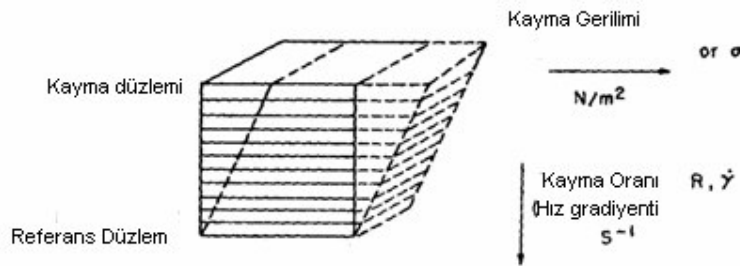
Viskoelastik bir malzeme için, örneğin bir jel örneği için akma gerilimi, akmanın meydana gelmesi için aşılması gereken gerilimdir. Akma başlamadan önce, akma geriliminden daha az uygulanan bir gerilim jel yapı için elastik deformasyona neden olabilir. Akma durduğunda jelleşme yapısı yeniden oluşur. Basit sıvılar akma gerilimi göstermezler, uygulanan herhangi bir küçük gerilimde akarlar [40].

### 2.5.2.4 Newtonian akışkanlar

Newtonian akışkanlar, kayma gerilimi ( $\tau$ ) ile kayma hızı ( $\gamma$ ) arasında sabit bir oranın ( $\eta$ ) olduğu akışkanlardır.

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (2.12)$$

Newtonian akış Şekil 2.12 de gösterildiği gibi bir düzlemi sabit tutarken diğer düzleme yüzeysel bir kuvvet uygulanır. Böylece sıvıda bir kayma gerilimi açığa çıkar. Sıvı tabakalarının birbirine sürtünmeleri sonucunda, uygulanan gerilim birbirine paralel olarak taşınır (Laminar Akış). Durgun bir hale ulaştığında düzlemler arasında bir hız gradiyenti oluşur. Newtonian akış orijinden başlayarak, kayma oranına karşı lineer kayma gerilimi ile karakterize edilir. [42]

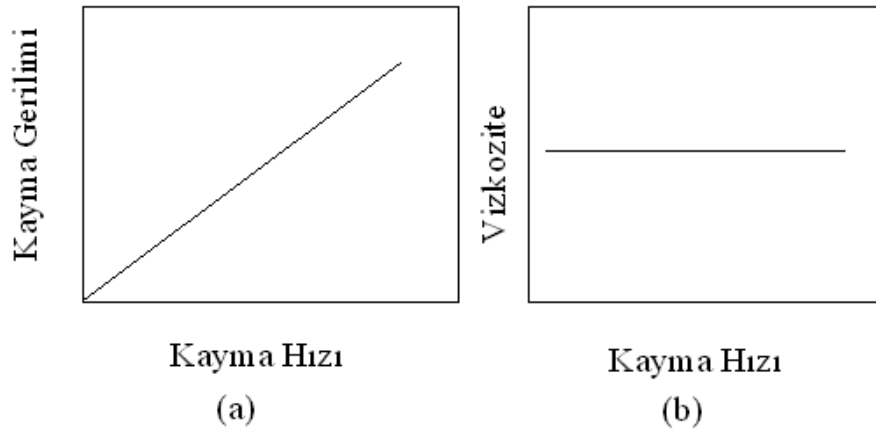


Şekil 2.12: Laminar Akış [42]

Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında şu özelliklere sahiptir. [43]

- Basit kayma akışında oluşan gerilim, iki normal gerilim farkının sıfır olduğu kayma gerilimidir.
- Viskozite, kayma hızı ile değişmez.
- Viskozite, kayma işlemi devam ederken sabittir ve sıvıdaki gerilim, kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Ölçümün bir zaman aralığından sonra tekrarlanması durumunda yine aynı değer bulunur; viskozite zamanla değişmez. Farklı deformasyon durumlarında ölçülen viskozite değerleri, daima basit bir şekilde birbirleriyle orantılıdır.

Yukarıdaki özelliklerden sapma gösteren herhangi bir akışkan, Newtonian davranış göstermez. Saf su ve gliserin bu tür akışkanlara genel bir örnektir.



**Şekil 2.13:** Newtonian davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

Şekil 2.13 de ki eğri, bir Newtonian sıvı için kayma hızı ile kayma gerilimi ve viskozite arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Malzemeler

Aşağıda yazılı monomerler, çapraz bağlayıcılar, başlatıcı sistemleri, yüzey aktif madde ve çözücü deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların formülleri ve molekül ağırlıkları toplu olarak Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Monomerler:** Akrilamid (AAm), N,N-dimetilakrilamid (DMA), N-ter-butilakrilamid (TBA)

**Divinilmonomer (Çapraz bağlayıcı):** N,N’-metilen(bis)akrilamid (BAAm)

**Başlatıcı sistemi:** Amonyumpersulfat (APS) / N,N,N’,N’-tetrametilendiamin (TEMED)

**Yüzey aktif madde:** Sodyum dodesil sülfat (SDS).

**Çözücü:** saf su

Jel sentezlerinde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka, veya Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Işık saçınım ölçümleri için yüksek saflıkta su kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

**Işık saçınım cihazı:** Statik ışık saçınım ölçümleri DAWN-EOS çok-açılı ışık saçınım cihazında (Multi-angle Laser Light Scattering, Wyatt Technologies Corporation) 25<sup>0</sup>C’de yapılmıştır (Şekil 3.1). Dik olarak polarize ve 690 nm dalga boyunda 30mW Galyum arsenid lazer ışığı ile çalışan cihazın 18 ayrı fotodedektörü ile aynı anda 14.5<sup>0</sup> ile 152.5<sup>0</sup> saçınma açıları ( $\theta$ ) arasında 18 farklı açıdan saçınma intensiteleri Rayleigh oranı ( $R(q)$ ) cinsinden ölçülmüştür.



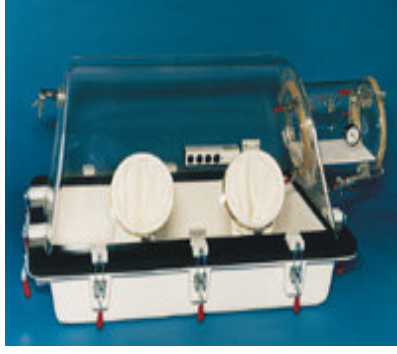
**Şekil 3.1:** Dawn-Eos ışık saçınım cihazı

**Reometre cihazı:** Jellerin elastik ve viskoz modül ölçümleri için Gemini 150 Reometre sistemi (Bohlin Instruments, Peltier sıcaklık kontrol ünitesi ile) kullanılmış olup ölçümler iki paralel plakası arasında yapılmış ve plaka aralığı 500µm olarak sabit tutulmuştur (Şekil 3.2). Diğer yandan tüm ölçümler sırasında frekans 1Hz ve deformasyon %1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



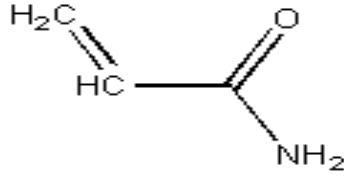
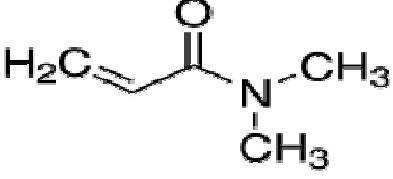
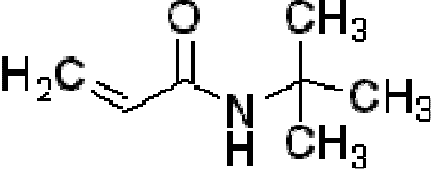
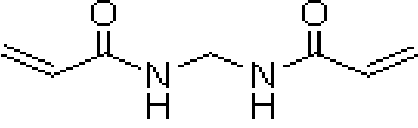
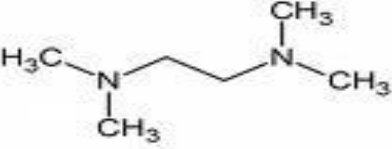
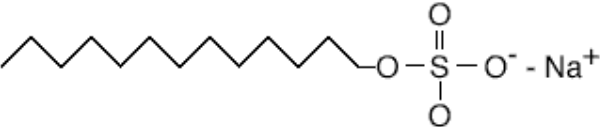
**Şekil 3.2:** Bohlin Gemini reometre cihazı

**Glove box:** Şekil 3.3’de görülen glove box (Plas-Labs, Model 818-GB Basic) jel sentezinde kullanılan çözeltilerin tozsuz bir ortamda hazırlanması için kullanılmış olup tüm örnekler glove box içinde filtre edilmiştir.



**Şekil 3.3:** Glove box

**Çizelge 3.1:** PAAm jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler

|                                                                                                                                     |                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|  <p>Akrilamid (AAM)</p>                            | <p>Molekül Ağırlığı 71.08 g/mol' dür</p>  |
|  <p>N,N-dimetilakrilamid (DMA)</p>                 | <p>Molekül Ağırlığı 99 g/mol' dür</p>     |
|  <p>N-ters-butilakrilamid (TBA)</p>               | <p>Molekül Ağırlığı 127 g/mol' dür</p>    |
|  <p>N,N'-metilen(bis)akrilamid (BAAM)</p>        | <p>Molekül Ağırlığı 154.17 g/mol' dür</p> |
|  <p>N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED)</p> | <p>Molekül Ağırlığı 116.21 g/mol' dür</p> |
|  <p>Sodyum dodesil sülfat (SDS)</p>             | <p>Molekül Ağırlığı 228.38 g/mol' dür</p> |

### 3.3 Hidrojel Sentezleri

Hidrojel sentezlerinde akrilamid (AAm) hidrofilik monomer olarak kullanılmıştır. Hidrofobik monomer olarak ise N,N-dimetilakrilamid (DMA), ve N-terst-butilakrilamid (TBA) monomerleri kullanılmıştır. Hidrojel sentezleri çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen(bis)akrilamid (BAAm) kullanılarak sulu ortamda APS/TEMED redoks başlatıcı sistemi yardımı ile 24°C'de yapılmıştır.

Denemelerde, hidrofobik monomerler, yani DMA veya TBA, hidrofilik monomer AAm ile çapraz bağlayıcı BAAm içeren sulu ortamlarda reaksiyona sokulmuştur. Polimerizasyon reaksiyonları 3,51 mM APS ve % 0.25 TEMED başlatıcı sistemi yardımıyla başlatılmıştır. Başlangıç monomer konsantrasyonu % 5 (ağ./hac.) ve çapraz bağlayıcı oranı (çapraz bağlayıcının mol sayısı / monomerlerin mol sayısı)  $X = 1/80$  olarak sabit tutulmuştur. Denemelerden önce APS, TEMED ve BAAm stok çözeltileri 0,080 g APS, 0,25 mL TEMED, ve 0.132 g BAAm'in ayrı ayrı 10'ar mL suda çözülmesi ile hazırlanmıştır.

#### 3.3.1 Hidrojel Sentezlerinin Hazırlanışı

Hidrojel sentezleri tipik olarak şu şekilde hazırlanmıştır:

1,0 mL APS stok çözeltisi, 0,068 mL DMA, 0,962 mL BAAm ve 7,038 mL saf su 10 mL'lik bir balonjojede karıştırılır. 1,0 mL TEMED stok çözeltisinin ilavesinden sonra çözeltiler ışık saçınım cihazı içerisindeki ölçümler için viallere (ışık saçınım ölçümleri için özel olarak hazırlanmış cam silindirler) aktarılır. Reometre cihazında yapılacak ölçümleri için ise hazırlanan çözeltiler reometre cihazının paralel plakaları arasında aktarılır. 24°C'de ve 24 saat polimerizasyon sonrasında vialler ışık saçınım cihazının içerisinde ölçüme alınmıştır. Işık saçınım ölçümleri için çapraz bağlayıcı (BAAm) içermeyen poliakrilamid çözeltileri de aynı jel sentezinde olduğu gibi hazırlanmıştır.

%10 ve üstü mol oranlarında TBA monomeri içeren reaksiyon karışımlarında çalışılırken suda çözünmedikleri için miseller polimerizasyonu uygulanmış, bu amaçla reaksiyon ortamına yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir. Tüm denemeler % 25 SDS konsantrasyonunda yapılmış olup AAm

monomerinin ilavesinden önce TBA'nın sulu SDS çözeltisinde çözünmesi sağlanmıştır.

### 3.4 Işık Saçınımı Ölçümleri

Işık saçınım ölçümleri için polimerizasyon reaksiyonları vialler içerisinde sentezlenmiştir. Sentez aşamasında kullanılan bütün cam malzeme ve şırıngalar sırasıyla deiyonize su ve 0.2 µm selüloz asetat membran filtreden geçirilmiş, HPLC kalitede su ile yıkanmıştır. Işık saçınım ölçümlerine tabi tutulacak reaksiyon sistemleri (temizleme ve çözelti hazırlama işlemleri) tozsuz ortamlarda (glove-box içinde) hazırlanmış, 0,2 µm membran filtrelerden süzöldükten sonra çözeltiler viallere alınmıştır. Ölçümler polimerizasyon reaksiyonlarının tamamlanmasından 24 saat sonra 18 farklı saçınma açısından yapılmıştır. Jellerden fazla saçınımı ( $R_{\text{fazla}}$ ) hesaplayabilmek için hazırlanan hidrojel örnekleri ile aynı konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içermeyen polimer çözeltileri de aynı şekilde hazırlanmıştır.

Işık saçınım ölçümleri için önce, içerisinde jel ile aynı konsantrasyonda polimer içeren PAAm çözeltisi bulunan vial cihaz içerisine yerleştirilmiş ve çözeltilerden saçınan ışık intensiteleri ( $R_{\text{çöz}}(q)$ ) 18 farklı açıdan ölçülmüştür. Hemen ardından aynı şekilde hidrojel örneklerinden saçınan ışık intensiteleri ( $R_{\text{jel}}(q)$ ) ölçülerek aradaki farktan jellerin fazla saçınma intensitesi ( $R_{\text{fazla}}(q)$ ) hesaplanmıştır.

$$R_{\text{fazla}}(q) = R_{\text{jel}}(q) - R_{\text{çöz}}(q) \quad (3.1)$$

Hesaplanan fazla saçınma  $R_{\text{fazla}}(q)$  değerlerinden Debye – Bueche (DB) denklemi yardımı ile (3.2) korelasyon uzunluğu  $\xi$  ve kırılma indisi dalgalanmaları  $\langle \eta^2 \rangle$  nın hesaplanması için denklem linearize edilmiştir. Bu amaçla fazla saçınmanın karekökünün tersi  $(R_{\text{fazla}}(q))^{-\frac{1}{2}}$  saçınma vektörünün karesine karşı ( $q^2$ ) çizildiğinde DB teorisine göre linear bir bağıntı çıkması gerekir (DB grafiği):



$$\left(R_{fazla}(q)\right)^{\frac{1}{2}} = \underbrace{\left(2\sqrt{\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}\right)^{-1}}_{\text{Kayım} = b} + \underbrace{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\xi}{\pi K \langle \eta^2 \rangle}}}_{\text{Eğim} = a} q^2 \quad (3.2)$$

The diagram illustrates the linear regression equation (3.2). On the left, a box labeled 'y' has an upward arrow pointing to the left-hand side of the equation. On the right, a box labeled 'x' has an arrow pointing to the \$q^2\$ term. Below the equation, two boxes are shown: 'Kayım = b' (Intercept) and 'Eğim = a' (Slope). Brackets connect the first term of the equation to 'Kayım = b' and the second term to 'Eğim = a'.

Linear regresyon ile bulunan eğim ve kayımdan  $\xi$  ve  $\langle \eta^2 \rangle$  parametreleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\xi = \sqrt{\frac{a}{b}} \quad \text{ve} \quad \langle \eta^2 \rangle = \left(4\pi K a^{1.5} b^{0.5}\right)^{-1} \quad (3.3)$$

### 3.5 Reolojik ölçümler

Hidrojellerin reolojik özelliklerinin belirlenmesi için jel sentezleri Reometre cihazı içerisinde 25°C de yapılmış olup reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak elastik modül  $G'$  ve viskoz modül  $G''$  değişimleri izlenmiştir. Bu amaçla reaksiyon çözeltisi Reometre cihazının paralel plakaları arasına (plaka aralığı = 500  $\mu\text{m}$ ) aktarılmış ve reaksiyon boyunca  $G'$  ve  $G''$  değişimleri 1 Hz'lik sabit bir frekans ile % 1 sabit deformasyonda izlenmiştir. Ölçümler tüm jelleşme prosesi boyunca sürdürülmüştür. 2 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda plakalar arasında oluşan jele sabit bir deformasyon oranında (% 1) frekans taraması uygulanmış ve frekansa bağlı elastik ve viskoz modül değişimleri kaydedilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında poliakrilamid hidrojel­leri, akrilamid (AAm) monomeri ve N,N'-metilenbis(akrilamid) (BAAm) çapraz bağ­layıcısının sulu ortamda serbest-radikal mekanizma ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Tüm denemelerde başlangıç monomer konsantrasyonu % 5, çapraz bağ­layıcı oranı (mol BAAm / mol monomer) 1/80 olarak sabit tutulmuştur.

Hidrojel sentezi sırasında AAm'nin komonomeri olarak değişen miktarlarda hidrofobik monomerler ilave edilmiştir. Hidrofobik komonomer ilavesinin amacı, jellerin inhomojenite derecelerinin azaltılarak minimuma indirilmesi, yani homojen hidrojellerin eldesi ve bu şekilde onların mekanik özelliklerini iyileştirilmesidir. Hidrofobik monomerlerin hidrofilik polimer ağyapıya sokulması suretiyle, polimer ağyapı zincirleri arasında hidrofobik etkileşmelerin yaratılması ve bunun sonucu olarak jel içerisinde hareketli çapraz bağ noktalarının oluşması beklenmektedir. Bu durum, jeldeki konsantrasyon dalgalanmalarını azaltarak daha homojen jellerin oluşumuna yol açabilir.

Yapılan çalışmalarda, poliakrilamid jellerinin sentezleri sırasında AAm monomerinin yanı sıra hidrofobik yan gruplar içeren dimetilakrilamid (DMA), ve ters-butilakrilamid (TBA) monomerleri de kullanılarak sulu ortamda poliakrilamid jelleri sentezlenmiş olup jelleşme prosesleri reometrik ölçümler yardımıyla izlenmiş ve oluşan jeller statik ışık saçınım ölçümlerine tabi tutulmuştur. Jel sentezi sırasında monomer karışımına eklenen hidrofobik komonomer DMA ve TBA'nın yapısal inhomojeniteye ve buna bağlı olarak jellerin mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Aşağıdaki bölümlerde jellerin hidrofobik komonomer miktarlarına bağlı olarak saçınım intensiteleri ile elastik ve viskoz modüllerindeki değişimler verilmektedir.

## 4.1 Işık Saçınımı Ölçümleri

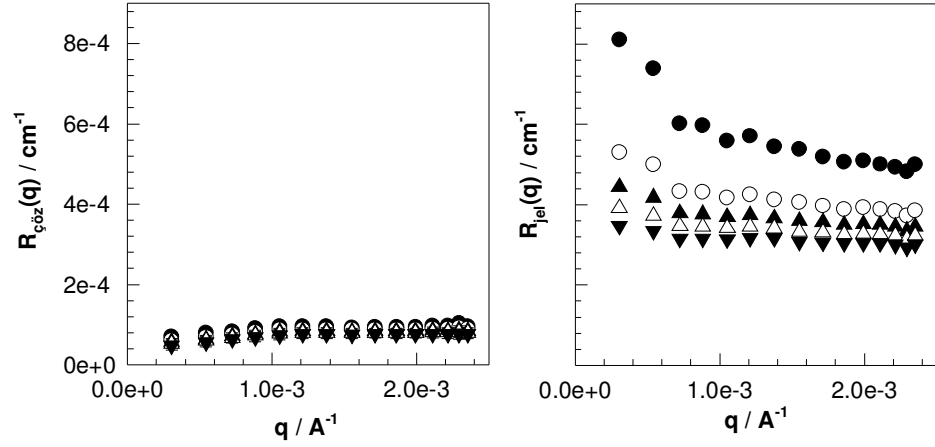
### 4.1.1 Hidrofobik DMA üniteleri içeren PAAm Jellerinde Işık Saçınımı Ölçümleri

Jellerdeki inhomojenliğin DMA miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğini tespit etmek amacı ile öncelikle farklı DMA konsantrasyonlarında poliakrilamid (PAAm) jelleri sentezlenmiştir. Jel sentezinde kullanılan AAm-DMA monomer karışımındaki hidrofobik monomer (DMA) mol oranı % 0 ile %20 arasında değiştirilmiştir. Ölçümler polimerizasyon tamamlandıktan 24 saat sonra yapılmıştır. Jelden fazla saçınmayı ( $R_{fazla}$ ) hesaplamak için hazırlanan jel örnekleri ile aynı şartlarda ancak çapraz bağlayıcı içermeyen PAAm çözeltileri hazırlanmıştır.

Şekil 4.1 de farklı DMA konsantrasyonlarında sentezlenen PAAm hidrojellerinden ölçülen ve Rayleigh oranları cinsinden saçınma intensitesi ile aynı şartlarda hazırlanan PAAm çözeltilerinden saçınma intensiteleri (sırasıyla  $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$ ) değerlerinin saçınma vektörü  $q$  ya karşı değişimi görülmektedir. Şekilden bir çok ilginç nokta ortaya çıkmaktadır:

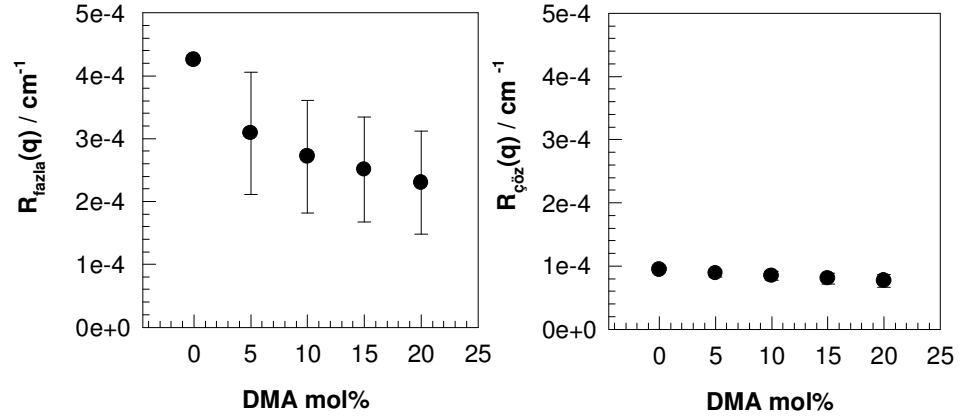
- 1) Farklı oranlarda DMA monomeri içeren PAAm çözeltilerinden saçınan ışık intensitesi DMA miktarı ile pek fazla değişmemektedir,
- 2) Buna karşılık, farklı oranlarda DMA içeren PAAm jellerinden saçınan ışık intensitesi artan DMA miktarı ile hızla azalmaktadır,
- 3) Saçınan ışık intensitelerinin saçınma vektörü  $q$ 'ya bağlı değişimi, özellikle fazla oranda DMA içeren jellerde çok azdır.

Sonuçlar, monomer karışımına DMA eklenmesi ile elde edilen jellerin daha az ışık saçtıkları yani daha homojen olduklarını göstermektedir.



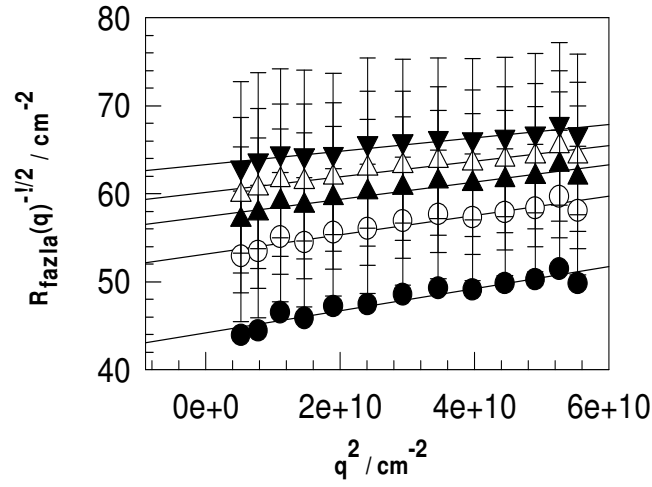
**Şekil 4.1:** Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri için  $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$ 'nin saçınma vektörü  $q$  ile değişimi. DMA mol% = 0(●), 5 (○), 10(▲), 15(Δ), 20(▼)

Farklı DMA konsantrasyonlarında hazırlanan jelleri ve polimer çözeltilerini daha iyi kıyaslayabilmek amacı ile tek bir saçınma vektöründe ( $q = 1 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ ) ölçülen fazla saçınma intensitelerinin ( $R_{fazla}(q)$ ), DMA mol %'si ile değişimi Şekil 4.2A de verilmektedir.  $R_{fazla}(q)$  değerlerinin %5 DMA konsantrasyonuna kadar hızla azaldığı, bu konsantrasyondan sonra ise yavaş azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla jel sentezinde kullanılan AAm monomeri yanına az miktarda DMA ilavesi bile saçınan ışık intensitesinin azalmasına neden olmaktadır. Şekil 4.2B'de ise çözeltiden sabit bir saçınma vektöründe saçınan ışık intensitesinin ( $R_{çöz}(q)$ ) DMA miktarı ile değişimi verilmiştir. Görüleceği üzere, hidrofobik monomer DMA jelden saçınmanın azalmasına neden olmasına karşılık çözeltiden saçınmada bir değişime yol açmamaktadır. Bu durum DMA'nın jel inhomojenitesine etki ettiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır.

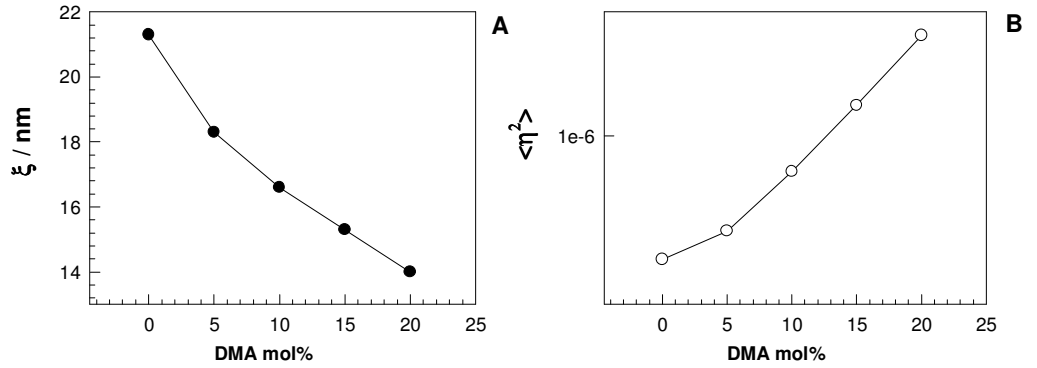


**Şekil 4.2:**  $R_{fazla}(q)$  ve  $R_{\text{çöz}}(q)$  değerlerinin polimer zincirlerindeki DMA'nın mol %'si ile değişimi.

Daha önceki bölümde bahsedildiği üzere, jellerde gözlenen fazla saçınmanın karekökünün tersi yani  $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$  değerleri saçınma vektörü  $q$ 'nün karesine karşı grafiği çizildiğinde Debye-Bueche teorisine göre doğrusal bir bağıntı çıkması gerekir. Şekil 4.2 de verilen deneysel sonuçların Debye Bueche diyagramına göre tekrar çizildiğinde Şekil 4.3 de görülen grafikler elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi elde edilen doğrusal bağıntılar deneysel sonuçların Debye Bueche fonksiyonuna uyduğunu göstermektedir. Elde edilen bağıntıların (Debye Bueche grafiği) eğim ve kayım değerlerinden jellerin korrelasyon uzunlukları  $\xi$  ile kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Hidrojellerin korrelasyon uzunluklarının ( $\xi$ )  $17 \pm 4$  nm civarında olduğu ve artan DMA konsantrasyonu ile biraz azaldığı görülmektedir. Kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  değerlerinin ise  $9.10^{-7}$ - $1.10^{-6}$  civarında olduğu ve artan DMA konsantrasyonu ile arttığı yine Şekil 4.4 de görülmektedir. Sonuç olarak, polimer ağıyapı zincirlerinde ki DMA ünite sayısının artması ile hidrojellerdeki inhomojen bölgelerin boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda jel içindeki konsantrasyon dalgalanmalarının yavaşça arttığı saptanmıştır.



**Şekil 4.3:** Farklı konsantrasyonlarda DMA içeren PAAm jelleri için Debye Bueche grafiği



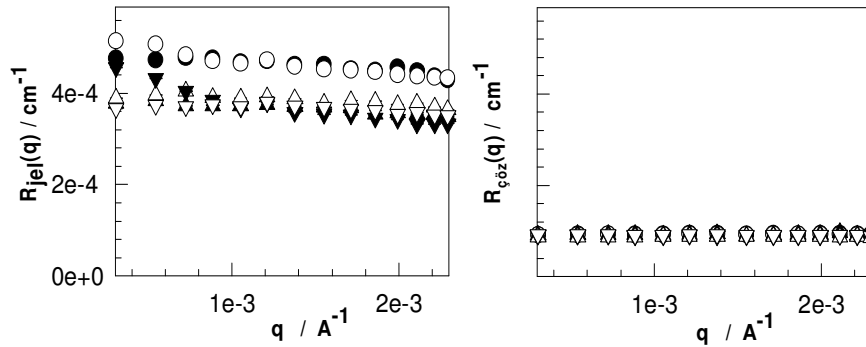
**Şekil 4.4:** (A) PAAm jellerinin korrelasyon uzunlukları  $\xi$ , (B) kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$ 'nin DMA mol %'si ile değişimi.

#### 4.1.2 TBA üniteleri içeren PAAm jellerinde ışık saçınımı ölçümleri

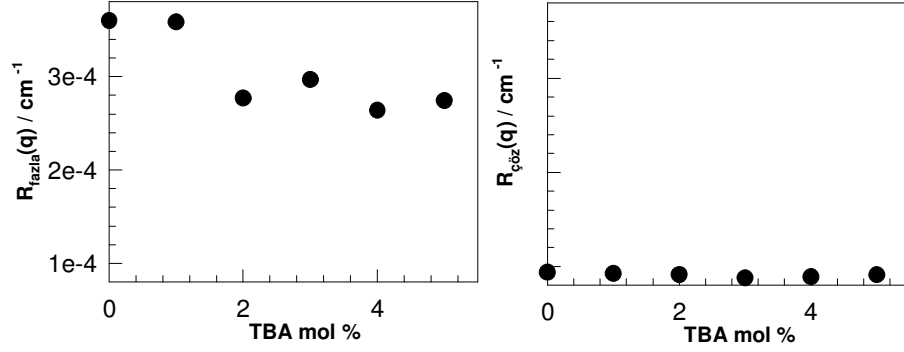
Jellerde inhomojenliğin hidrofobik monomer ilavesi ile nasıl değiştiğini tespit etmek amacı ile bu bölümde yapılan çalışmalarda hidrofobik monomer olarak DMA yerine TBA jel sentezlerinde kullanılmış olup, monomer karışımındaki TBA miktarı molce % 0 ile 5 arasında değiştirilmiştir. % 5 mol oranının

üzerindeki konsantrasyonlarda TBA suda çözünmediğinden bu sistemler için miseller polimerizasyon tekniği uygulanmıştır. Bu teknik yardımıyla molce % 10 ile 70 arasında TBA içeren PAAm hidrojelleri sentezlenmiştir. Ölçümler polimerizasyon tamamlandıktan 24 saat sonra yapılmıştır. Jellerden fazla saçınmayı ( $R_{fazla}$ ) hesaplamak için hazırlanan jel örnekleri ile aynı konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içermeyen polimer çözeltileri de hazırlanmıştır.

Şekil 4.5 de farklı TBA konsantrasyonlarında sentezlenen PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri için  $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$  Rayleigh oranlarının saçınma vektörü  $q$  ile değişimi görülmektedir. TBA içermeyen veya molce % 1 TBA içeren PAAm jellerinden saçınma intensitesi oldukça fazladır; ancak artan TBA konsantrasyonu ile jelden saçınma biraz azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Buna karşılık, PAAm çözeltisinden saçınma intensitesi ise artan TBA miktarı ile pek değişmemektedir. Sonuç olarak DMA monomeri ile elde edilen benzer sonuçlar TBA için de bulunmuştur.



**Şekil 4.5:** Farklı oranlarda TBA içeren PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri için  $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$  nun saçınma vektörü  $q$  ile değişimi. TBA mol % = 0(●), 1(○), 2(▲), 3(Δ), 4(▼), 5(▽)



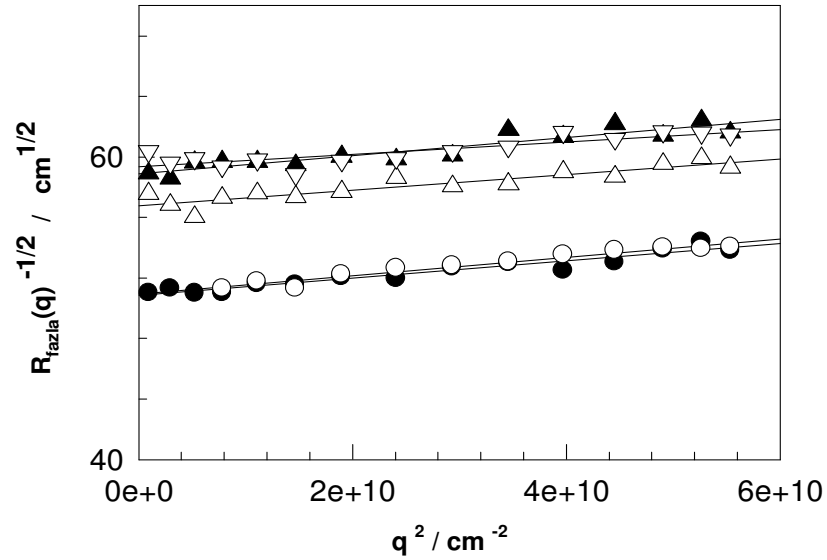
**Şekil 4.6:**  $R_{fazla}(q)$  ve  $R_{\text{çöz}}(q)$  nun TBA mol %'si ile değişimi.

Farklı TBA konsantrasyonlarında hazırlanan jelleri daha iyi kıyaslayabilmek amacı ile tek bir saçınma vektöründe ( $q = 1 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ ) ölçülen fazla saçınma intensitelerinin ( $R_{fazla,q}$ ), TBA mol %'si ile değişimi Şekil 4.6A da verilmektedir.  $R_{fazla,q}$  değerlerinin % 1 TBA konsantrasyonuna kadar sabit kaldığı, bu konsantrasyondan sonra ise azalarak sabit bir değere indiği görülmektedir. Şekil 4.6B'de ise çözeltilerden sabit bir saçınma vektöründe saçınan ışık intensitesinin ( $R_{\text{çöz}}(q)$ ) TBA miktarı ile değişimi verilmiştir. Hidrofobik monomer TBA jelden saçınmanın azalmasına neden olmasına karşılık çözeltilerden saçınmada bir değişime yol açmamaktadır. Sonuç olarak, jel içinde az miktarda TBA varlığı bile saçınan ışık intensitesinin azalmasına neden olmaktadır.  $R_{fazla}(q)$  değerinin yapısal inhomojenitenin bir ölçüm parametresi olmasından dolayı, TBA hidrofobik bir monomer olduğundan ve hidrofobik gruplar kattıkça jellerin daha homojen olmasından dolayı, TBA konsantrasyonu arttıkça jellerin homojenleştiği ve jellerdeki inhomojenite derecelerinin azaldığı gözlenmektedir.

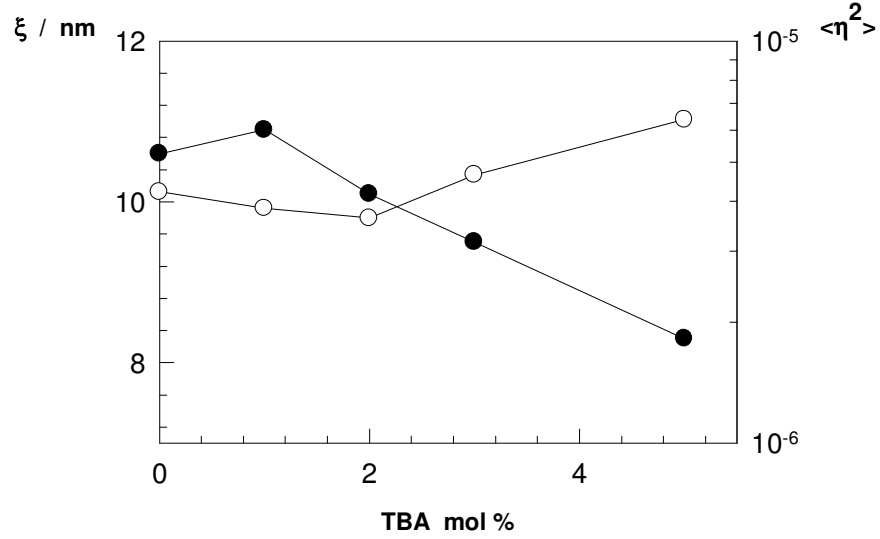
Şekil 4.6 da verilen deneysel sonuçların Debye Bueche diyagramında gösterilişi Şekil 4.7 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi elde edilen doğrular, deneysel sonuçların Debye Bueche fonksiyonuna uyduğunu göstermektedir. Elde edilen doğrusal bağıntıların (Debye Bueche grafiği) eğim ve kayım değerlerinden



hesaplanan jellerin korrelasyon uzunlukları  $\xi$  ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  Şekil 4.8 de verilmiştir. TBA-AAm monomer karışımından hazırlanan jellerde korrelasyon uzunluğunun  $9 \pm 1$  nm civarında olduğu ve artan TBA konsantrasyonu ile önce hafifçe arttığı sonra ise azaldığı görülmektedir. Kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  değerlerinin ise  $6 \times 10^{-6}$ - $3 \times 10^{-6}$  civarında olduğu ve artan TBA konsantrasyonu ile önce çok az miktarda azaldığı, sonra arttığı yine Şekil 4.8 de görülmektedir. Debye-Bueche metodu yardımı ile TBA konsantrasyonunun artmasıyla jellerdeki inhomojen bölgelerin boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda jel içindeki konsantrasyon dalgalanmalarının yavaşça arttığı gözlenmektedir.



**Şekil 4.7:** Farklı konsantrasyonlarda TBA içeren PAAm jelleri için Debye Bueche grafikleri

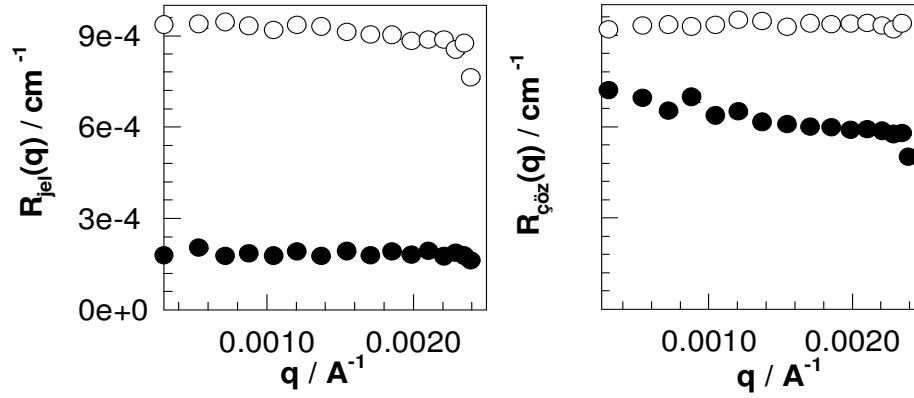


**Şekil 4.8:** Jellerin korrelasyon uzunlukları  $\xi$  (●) ve kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  (○) nın TBA mol% ile değişimi.

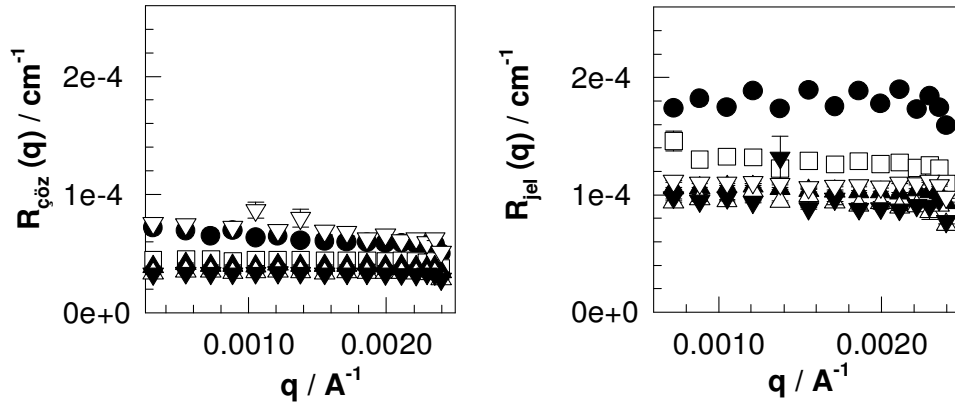
Şekil 4.5 – 4.8 ile verilen deneysel sonuçlar, % 0 ile % 5 TBA içeren PAAm jellerinden ve PAAm çözeltilerinden elde edilmiştir. Daha yüksek oranlarda TBA içeren polimer sentezleri çözelti polimerizasyonu tekniği ile elde edilememiştir. Burada başlıca etken, hidrofobik bir monomer olan TBA'nın sudaki çözünürlüğünün oldukça az oluşudur. Molce % 10 ve daha fazla oranlarında TBA içeren monomer çözeltileri homojen olarak hazırlanamamış ve bu nedenle miseller polimerizasyonu tekniği uygulanmıştır. Miseller polimerizasyon tekniğine göre, TBA monomerinin suda sodyum dodesil sulfat (SDS) yardımıyla çözünmesi sağlanmış, ardından AAm ve başlatıcı sistemi eklenerek bir seri hidrojel elde edilmiştir. Tüm denemelerde SDS konsantrasyonu % 25 olarak sabit tutulmuştur. Hazırlanan hidrojellerden saçınan ışık intensiteleri farklı açılardan ölçülmüştür.

Miseller polimerizasyon tekniğine göre hazırlanan jellerde ve polimer çözeltilerinde, daha önceki bölümlerde hazırlanan örneklerden farklı olarak SDS bulunmaktadır. Bu nedenle, reaksiyon sisteminde bulunan SDS'nin olası bir etkisinin olup olmadığını gözlemek amacıyla, ilk olarak TBA içermeyen ortamda PAAm jelleri ve PAAm çözeltileri SDS çözeltileri içerisinde sentezlenmiştir.

Şekil 4.9A da içi dolu semboller ile % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde hazırlanan jellerden saçınan için intensitesinin saçınma vektörü  $q$  ile değişimi görülmektedir. Mukayese amacıyla SDS içermeyen sulu çözeltide hazırlanan jellerden saçınma intensiteleri içi boş semboller ile verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, reaksiyon ortamında SDS olması ile jelden saçınan ışık intensitesi çok önemli bir miktarda azalmaktadır. Beklenmedik olan bu durumu açıklamak amacıyla aynı denemeler çapraz bağlayıcı içermeyen ortamlarda tekrarlanmış, yani SDS'li ve SDS'siz ortamlarda PAAM çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden saçınan ışık intensitelerinin saçınma vektörü ile değişimi ise Şekil 4.9B'de verilmiştir. Jellere benzer şekilde, SDS ilavesi ile çözeltilerden saçınan ışık intensitesi de çok önemli bir ölçüde azalmaktadır. Gerek jellerden ve gerekse polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitesinin SDS ilavesi ile neden azaldığı anlaşılamamış olup bu konuda bir literatur bulunmamaktadır. Ancak, iyonik jellerin iyonik olmayanlara oranla daha az ışık saçtıkları yani daha homojen oldukları bilinmektedir [11]. Dolayısıyla, SDS molekülündeki iyonik grupların yarattığı ozmotik basınç sonucu yüksek çapraz bağlı bölgelere düşük çapraz bağlı bölgelerden çözücü akımının gerçekleşmesi ve bunun sonucu olarak jelin daha homojen olması ve saçınan ışık intensitesinin azalması mümkündür.



**Şekil 4.9:** TBA içermeyen ortamda miseller polimerizasyonu ile hazırlanan PAAM jellerinden ( $R_{jel}(q)$ ) ve PAAM çözeltilerinden ( $R_{çöz}(q)$ ) saçınan ışık intensitesinin saçınma vektörü  $q$  ile değişimi. SDS konsantrasyonu = % 0 (içi boş semboller), % 25 (içi dolu semboller)

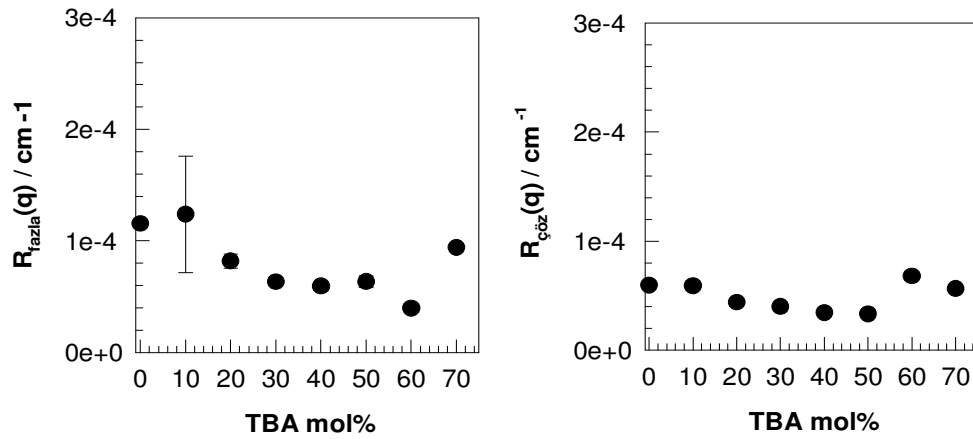


**Şekil 4.10:** Farklı oranlarda TBA ve % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde sentezlenen jellerden ve çözeltilerden saçınan ışık intensitelerinin ( $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$ ) saçınma vektörü  $q$  ile değişimi. TBA mol %= 0(●), 20(□), 30(▲), 40(Δ), 50(▼), 60(▽)

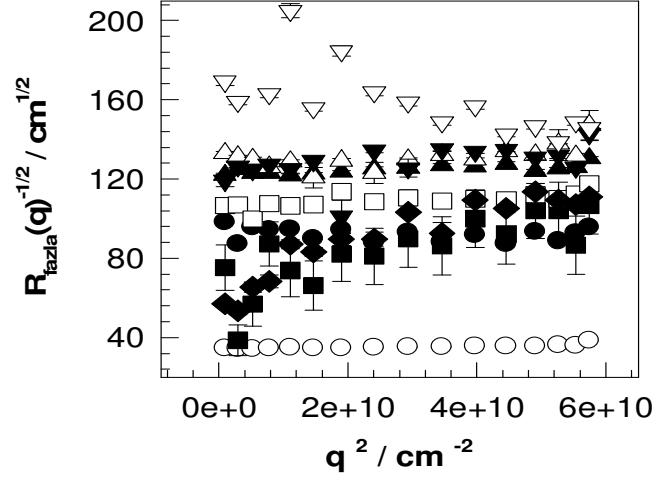
Şekil 4.10 da molce % 0 ile % 60 arasında değişen konsantrasyonlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından hazırlanan jellerden ve polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitelerinin ( $R_{jel}(q)$  ve  $R_{çöz}(q)$ ) saçınma vektörü  $q$  ile değişimleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi gerek jeller ve gerekse çözeltiler TBA içermeyen ortamlarda en fazla ışığı saçmaktadır. Monomer

karışımındaki TBA konsantrasyonu arttıkça jelden ve çözeltiden saçınma biraz azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Ancak, deneysel sonuçların SDS'siz ortamda elde edilen sonuçlarla mukayesesi, saçınan ışık intensite değerlerinin çok düşük ( yaklaşık  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) olduğunu ve ışık saçınım cihazının hassasiyet sınırlarına yakın olduğunu göstermektedir.

Jellerin ve çözeltilerin saçınma davranışlarını daha iyi kıyaslayabilmek amacı ile tek bir saçınma vektöründe ( $q = 1 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ ) ölçülen fazla saçınma ( $R_{\text{fazla},q}$ ) ve çözeltiden saçınma intensitelerinin ( $R_{\text{çöz},q}$ ) TBA mol %'si ile değişimi Şekil 4.11 de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi  $R_{\text{fazla},q}$  değerleri artan TBA konsantrasyonlarında azalmakta ve bunun sonucu olarak da jellerin homojenleştiği ve jellerdeki inhomojenite derecelerinin azaldığı gözlenmektedir.  $R_{\text{çöz},q}$  değerlerinin ise artan TBA konsantrasyonlarında sabit kaldığı gözlenmektedir.



**Şekil 4.11:**  $R_{\text{fazla},q}$  ve  $R_{\text{çöz},q}$  nun farklı oranlardaki TBA mol% ile değişimi.



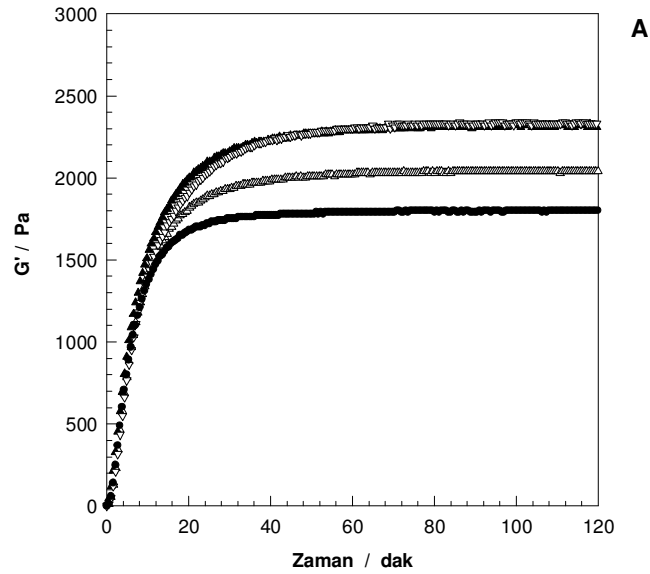
**Şekil 4.12:** Farklı konsantrasyonlarda TBA içeren jellerin Debye-Bueche grafiği.

Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere fazla saçınmanın karekökünün tersi  $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$   $q^2$  ye karşı çizildiğinde Debye-Bueche teorisine göre doğrusal bir bağıntı çıkması gerekir. Şekil 4.11 de verilen deneysel sonuçların Debye-Bueche diyagramında gösterilişi Şekil 4.12 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi elde edilen deneysel sonuçlar Debye-Bueche fonksiyonuna uymamaktadır. Burada başlıca etken, jellerden saçınan ışık intensitesinin oldukça az oluşu, bunun sonucu olarak ölçüm değerlerinin ışık saçınım cihazının hata oranları içinde kalmasıdır.

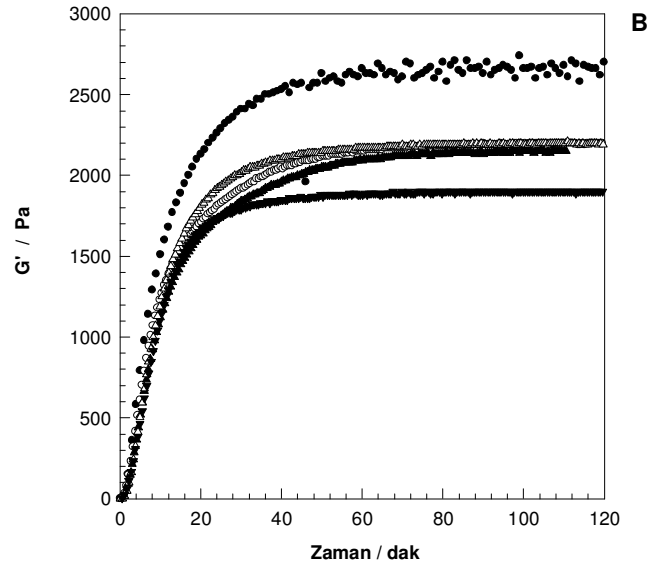
## 4.2 Reolojik Ölçümler

### 4.2.1 DMA içeren PAAm jellerinin reolojik özellikleri

Hidrojel sentezlerinde giderek artan oranlarda DMA monomerinin ilavesi ile hidrojellerden fazla saçınma intensitesinin azaldığı, yani jellerin daha homojen olduğu önceki bölümlerde gözlenmiştir. Jellerdeki homojenleşmeye paralel olarak mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini tespit etmek amacı ile farklı DMA konsantrasyonlarında hazırlanan jellerin reolojik özellikleri bu bölümde incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, hidrojel sentezleri reometre cihazında yapılmış ve bu şekilde, jel sentezi sırasında reaksiyon sisteminin elastik ve viskoz modüllerinin değişimi reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda monomer karışımında ki DMA monomerinin mol oranı % 0 ile % 20 arasında değiştirilmiştir.



**Şekil 4.13: (A)** Farklı oranlarda DMA içeren DMA-AAm monomer karışımlarından jel sentezi sırasında elastik modül  $G'$  değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. DMA mol % = 0 (●), 5 (Δ), 10 (▲), 15 (▽).



**Şekil 4.13: (B)** Farklı oranlarda DMA içeren DMA-AAm monomer karışımlarından jel sentezi sırasında elastik modül  $G'$  değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. DMA mol% = 20(●), 30(○), 40(▲), 80(△), 100(▼).

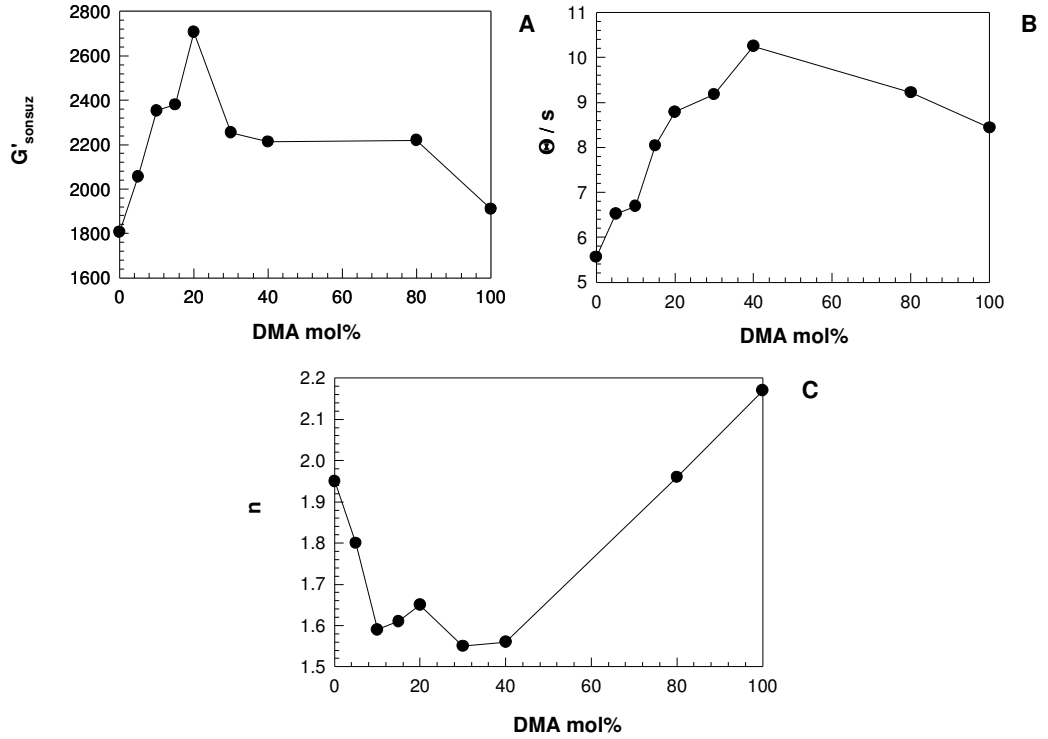
Şekil 4.13A ve 4.13B’de farklı DMA konsantrasyonunda ki AAm-DMA monomer karışımlarından hidrojellerin sentezi sırasında reaksiyon sisteminin elastik modülünün ( $G'$ ) reaksiyon süresi ile değişimi görülmektedir. Tüm jelleşme reaksiyonları sırasında  $G'$  önce hızla artmakta ve ardından artış hızı yavaşlayarak bir limit değere doğru yavaşça artmaya devam etmektedir.

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi elastik modül değişimleri yaklaşık olarak 2 saatlik jelleşme reaksiyonu boyunca izlenmiştir. Daha uzun reaksiyon süreleri için ölçümlere devam edilememesinin başlıca nedeni, ölçüm sırasında buharlaşma kayıplarının ortaya çıkabileceğidir. Bu nedenle reaksiyon süresine bağlı elastik modül değişimlerinden limit elastik modül değerini ( $G'_\infty$ ), yani reaksiyon tamamlandığında ulaşılabilecek en yüksek elastik modül değerini bulmak amacıyla Hertz tarafından önerilen ve daha sonra modifiye edilen aşağıdaki bağıntıdan faydalanılmıştır: [44]

$$G'(t) = G'_\infty \frac{t^n}{t^n + \theta^n} \quad (4.1)$$

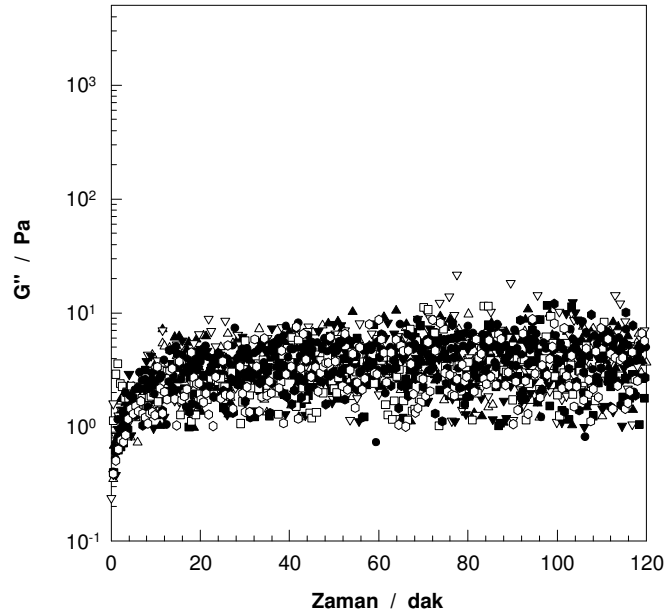


Denklemden  $\Theta$  terimi, limit elastik modül  $G'_{\infty}$  değerinin yarısına ulaşana kadar geçen süreyi, yani yarı jelleşme süresini göstermekte olup  $n$  ise bir sabittir. Denklem (3.4)'e göre  $\Theta$  değeri ne ne kadar büyükse modül o kadar hızlı artacak yani reaksiyon da o kadar hızlı bir şekilde ilerleyecektir.



**Şekil 4.14:** DMA içeren monomer karışımlarından PAAm jellerinin sentezleri sırasında limit elastik modül  $G'_{\infty}$  (A), yarı jelleşme süresi  $\Theta$  (B) ve  $n$  değerlerinin (C) monomer karışımındaki DMA mol % si ile değişimi Denklem (3.4)'ün Şekil 4.13'de verilen deneysel sonuçlara uygulanması sonucu elde edilen teorik eğriler de aynı şekilde verilmiştir. Teorik eğriler deneysel sonuçlar ile tam bir uyum halinde olup deneysel sembollerden ayırt edilememektedir. Eğri uydurma sonucu hesaplanan limit elastik modül değerleri ( $G'_{\infty}$ ) Şekil 4.14A'da DMA mol % sine karşı grafiğe alınmıştır. Şekilden görüldüğü gibi  $G'_{\infty}$  değeri % 20 DMA konsantrasyonuna kadar hızla artarak 1,8 kPa'dan 2,7 kPa'a kadar çıkmaktadır; ancak DMA miktarının daha da arttırılması ile  $G'_{\infty}$  tekrar azalmaktadır. Şekil 4.14B de ise yarı jelleşme zamanı  $\Theta$  değerlerinin DMA miktarı ile değişimi görülmektedir.  $G'_{\infty}$  değerinin değişimine

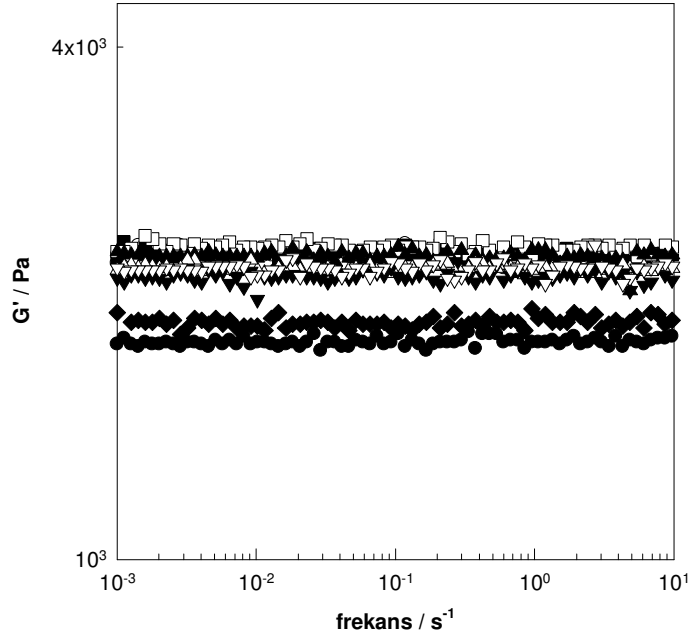
paralel olarak artan DMA miktarı ile yarı jelleşme zamanı önce hızla artmakta ve % 40 TBA'da bir maksimuma ulaşmakta, daha sonra ise tekrar azalmaktadır. Diğer yandan hesaplanan  $n$  değerleri tüm DMA konsantrasyonları için 1,5 ile 2,2 arasında değiştiği Şekil 4.14C'de görülmektedir.



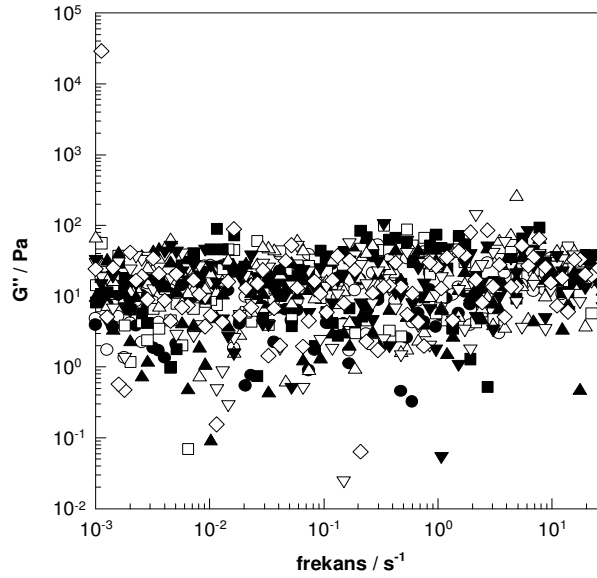
**Şekil 4.15:** Farklı oranlarda DMA içeren DMA-AAm jelleri için  $G''$  (viskoz modüller), zamana karşı grafiğe alınmıştır. DMA mol% = 0(●), 5(Δ), 10(▲), 15(▽), 20(▼), 30(■), 40(□), 80(●), 100(○)  
Şekil 4.15 de ise farklı DMA konsantrasyonunda PAAm jellerinin sentezleri sırasında viskoz modül  $G''$  değerlerinin reaksiyon süresine bağlı değişimi görülmektedir. Artan DMA miktarı ile jelin viskoz modülünde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Viskoz modül  $G''$  değerleri  $10^0$  ile  $10^1$  Pa arasında sabit bir değerde kalmaktadır. Şekil 4.13 ile 4.15'in mukayesesinden  $G'$  değerlerinin  $G''$  değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum jellerin viskoz özelliklerine oranla elastik özelliklerinin daha belirgin olduğunu ortaya koymaktadır.

Reometre içerisinde 2 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda elde edilen jellerin elastik  $G'$  ve viskoz modüllerinin  $G''$  frekansa bağlı değişimleri ise Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 de verilmiştir.  $10^{-3}$  ile  $10^1$  Hz arası değişen frekanslar boyunca jellerin

elastik modüllerinin değişmediği, yani jellerin “kuvvetli jeller” grubuna girdiği görülmektedir. Benzer şekilde, jellerin viskoz modülünün frekans ile değişimi artan DMA miktarına bağlı olarak bir farklılık göstermemektedir.



**Şekil 4.16:** Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri için frekansa bağlı elastik ( $G'$ ) modüllerin değişimi. DMA mol% = 0(●), 5(○), 10(■), 15(□), 20(▲), 30(Δ), 40(▼), 80(▽), 100(◆)



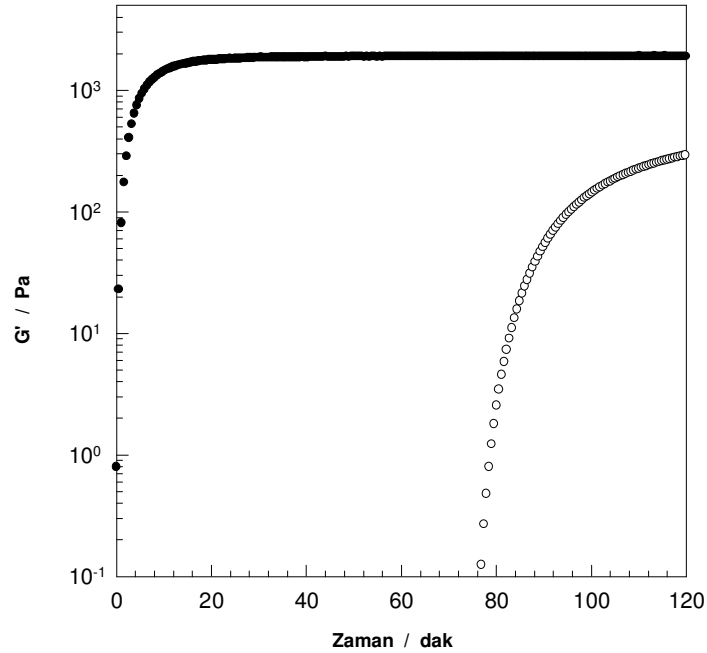
**Şekil 4.17:** Farklı oranlarda DMA içeren PAAm jelleri için frekansa bağlı viskoz ( $G''$ ) modüllerin değişimi. DMA mol% =0( $\circ$ ), 5( $\bullet$ ), 10( $\square$ ), 15( $\blacksquare$ ), 20( $\triangle$ ), 30( $\blacktriangle$ ), 40( $\nabla$ ), 80( $\blacktriangledown$ ), 100( $\diamond$ )

#### 4.2.2 TBA içeren PAAm jellerinin reolojik özellikleri

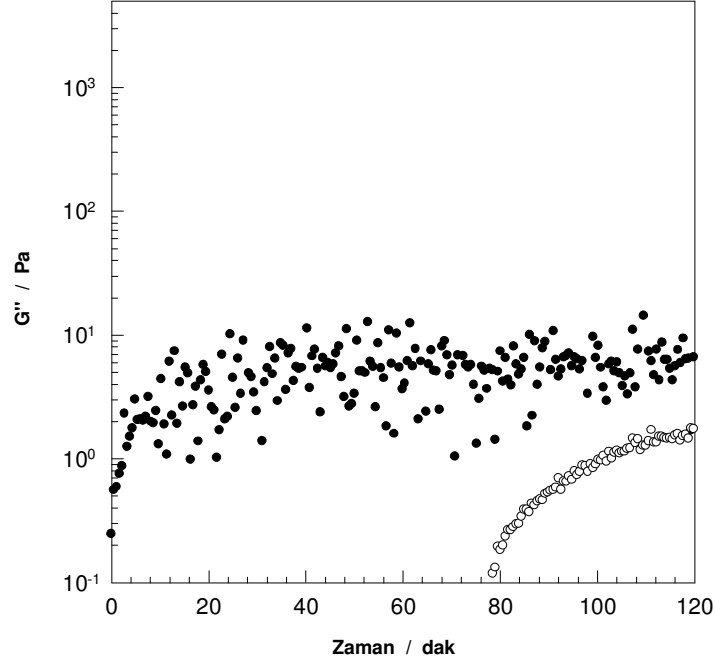
Farklı oranlarda TBA içeren monomer karışımlarından PAAm jellerinin sentezi sırasında elastik ve viskoz modüllerin zamana bağlı değişimleri reometre cihazı içerisinde yapılan ölçümler yardımıyla izlenmiştir. Denemelerde jel sentezleri, % 0 ile % 30 arasında değişen mol oranlarında TBA içeren monomer karışımlarının miseller polimerizasyonu tekniği ile reaksiyona sokulması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Miseller polimerizasyonun da reaksiyon sisteminde ilave olarak sodyum dodesil sulfat (SDS) yüzey aktif madde olarak bulunduğundan, yapılan ön denemelerde SDS mevcudiyetinin reaksiyon kinetiğine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, polimerizasyon reaksiyonları SDS içermeyen ve % 25 SDS içeren ortamlarda yapılmış ve her iki sistem için reaksiyon süresine bağlı  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin değişimleri izlenmiştir. TBA monomeri içermeyen ortamlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 ve 4.19'de verilmiştir. Şekillerde içi boş ve içi dolu semboller sırası ile SDS içeren ve SDS içermeyen monomer çözeltilerinden jel oluşumu sırasındaki modül değişimlerini göstermektedir. SDS ilave edilmediği durumlarda polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları hemen başlamakta

ve çok kısa bir süre içerisinde gerek elastik modül  $G'$  ve gerekse viskoz modül  $G''$  limit değerlere ulaşmaktadır. Buna karşılık, SDS içeren reaksiyon karışımlarında yaklaşık 1,5 saat süren bir induksiyon periyodu gözlenmekte olup bu süre boyunca  $G'$  ve  $G''$  değerleri artmamaktadır. SDS ilavesi ile ortaya çıkan ve oldukça uzun olan bu induksiyon periyodunun büyüyen radikal zincirlerinin SDS molekülleri ile reaksiyona girerek sonlanması ile açıklanabilir. Farklı oranlarda TBA içeren tüm jel sentezlerinde de SDS ilavesi ile 1 saat ile 2 saat arasında değişen uzunluklarda induksiyon periyodu olduğu gözlenmiştir.

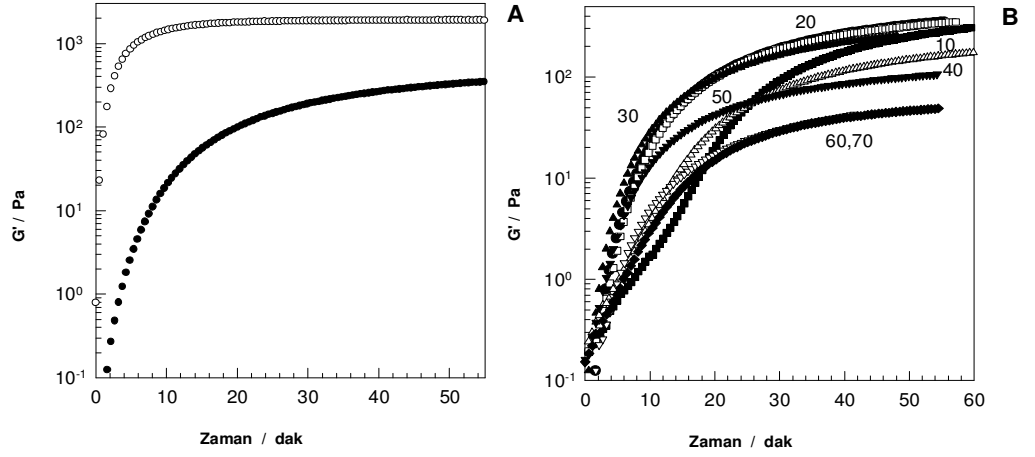


**Şekil 4.18:** SDS içermeyen (içi dolu semboller) ve % 25 SDS içeren (içi boş semboller) sulu çözeltilerden jel sentezi sırasında elastik modül  $G'$  değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. TBA = 0 mol %.

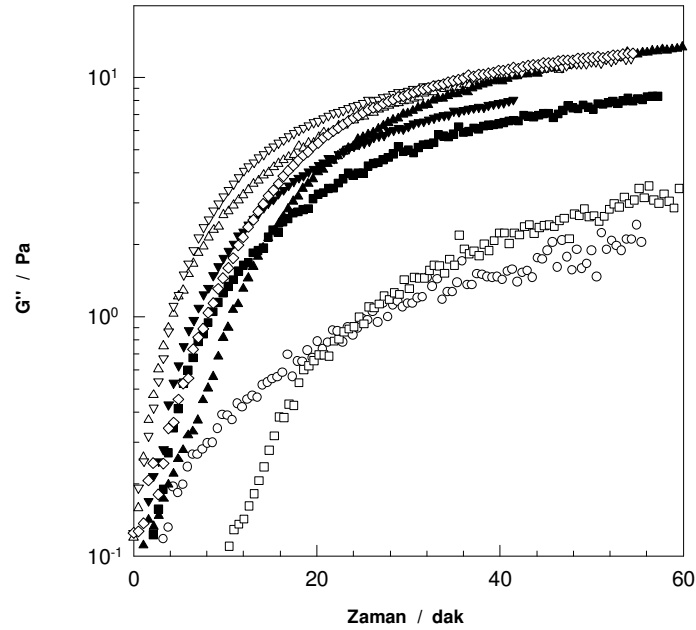


**Şekil 4.19:** SDS içermeyen (içi dolu semboller) ve % 25 SDS içeren (içi boş semboller) sulu çözeltilerden jel sentezi sırasında viskoz modül  $G''$  değerinin reaksiyon süresi ile değişimi. TBA = 0 mol %.

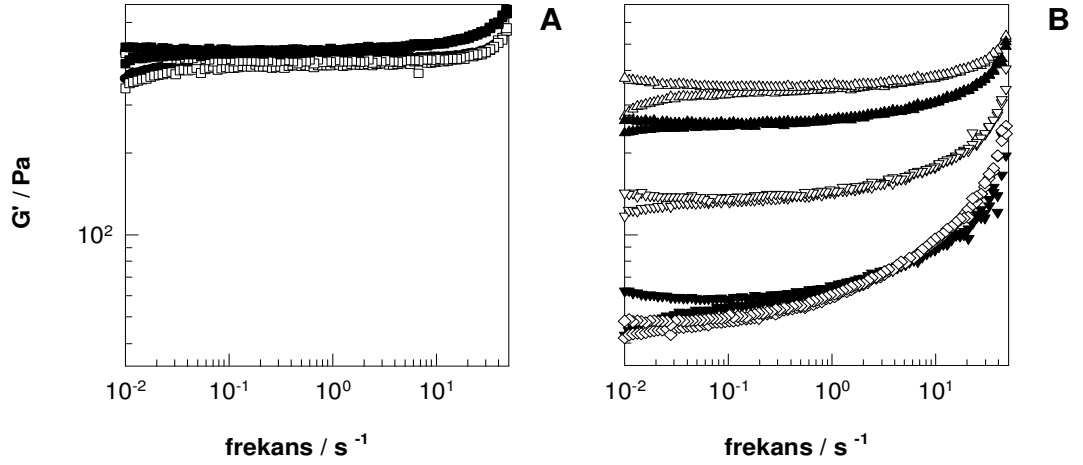
Reaksiyon ortamındaki SDS'nin jellerin elastik modüllerine etkilerini görebilmek için Şekil 4.18'da verilen grafiklerdeki induksiyon periyotları atılarak grafikler tekrar çizilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.20'de tekrar verilmiştir. Reaksiyon ortamında SDS'nin bulunması ile jelin limit elastik modülünün yaklaşık 1200 Pa değerinden 200 Pa'a kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum yüzey aktif maddenin büyüyen zincirin radikal ucu ile reaksiyona girerek zinciri sonlandırması ile açıklanabilir. Sonuç olarak SDS reaksiyon kinetiğini etkilemektedir. % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde PAAm jel sentezleri farklı TBA konsantrasyonlarında da yapılmış, reaksiyon süresi boyunca elastik ve viskoz modül değişimleri izlenmiştir. Jelleşme sırasında elastik modül  $G'$  değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi Şekil 4.20B'de verilmiştir. TBA ilavesi ile jellerin elastik modül değerlerinin % 30 TBA'ya kadar arttığı ve sonra azaldığı görülmektedir. TBA miktarına bağlı olarak jelleşme sırasında viskoz modül değerlerindeki değişim ise Şekil 4.21'de görülmektedir. TBA miktarının artışı ile jelin viskoz modülünün arttığı grafikten görülmektedir.



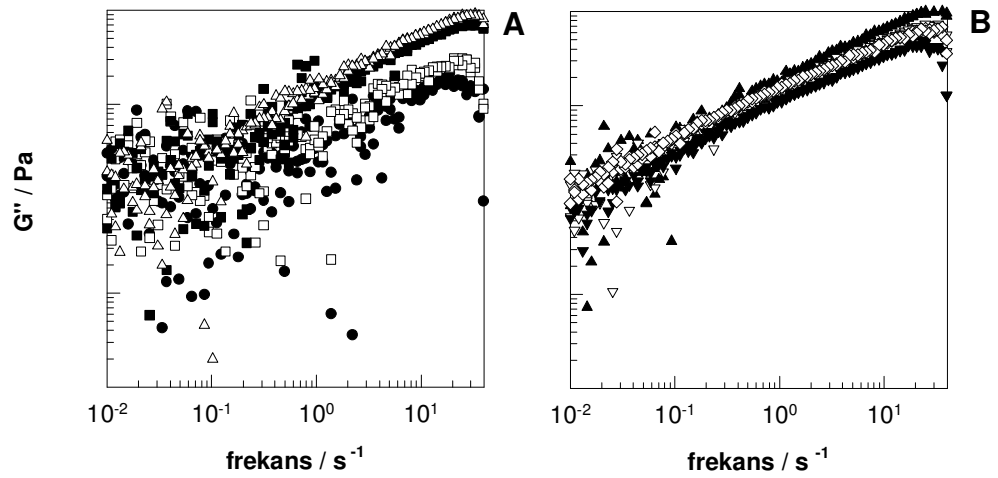
**Şekil 4.20:** (A) % 0 ve % 25 SDS içeren sulu çözeltilerde PAAm jellerinin sentezleri sırasında elastik modül  $G'$ 'nin reaksiyon süresi ile değişimi. Grafikler induksiyon periyodlar çıkarılarak çizilmiştir. (B) Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından jel sentezleri sırasında elastik modül  $G'$  değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS = % 25. TBA mol % = 0(●), 10(■), 20(□), 30(▲), 40(△), 50(▼), 60(▽), 70(◆)



**Şekil 4.21:** Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından jel sentezleri sırasında viskoz modül  $G''$  değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS = % 25. TBA mol% = 0 (○), 10(□), 20(■), 30(△), 40(▲), 50(▽), 60(▼), 70(◇)



**Şekil 4.22:** Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından hazırlanan jellerin elastik modüllerinin uygulanan frekansa bağlı değişimleri. (A) TBA mol% = 0(●), 10(□), 20(■). (B) TBA mol% = 30(Δ), 40(▲), 50(▽), 60(▼), 70(◇).



**Şekil 4.23:** Farklı oranlarda TBA içeren TBA-AAm monomer karışımlarından hazırlanan jellerin viskoz modüllerinin uygulanan frekansa bağlı değişimleri. (A) TBA mol% = 0(●), 10(□), 20(■), 30(Δ). (B) TBA mol% = 40(▲), 50(▽), 60(▼), 70(◇).



Şekil 4.22 ve 4.23’ de farklı TBA konsantrasyonlarında sentezlenen jellerin elastik ve viskoz modüllerinin uygulanan frekansa bağlı değişimleri verilmiştir. Tüm ölçümler 2 saatlik bir reaksiyon süresi sonrası yapılmış olup deformasyon oranı % 1 olarak sabit tutulmuştur. % 0 ile % 20 TBA oranlarında oluşan jellerin elastik modüllerinin frekansla pek fazla değişmediği buna karşılık artan TBA miktarı ile elastik modülün frekansa bağlı değiştiği görülmektedir. Jellerin viskoz modüllerinin ise TBA miktarına bağlı belirgin bir değişim göstermediği görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Geniş bir uygulama alanı olan hidrojellerin en önemli dezavantajları, gerek mekanik ve gerekse optik özelliklerinin yeteri kadar iyi olmamasıdır. Kontrollü salınım sistemleri, sensörler, süperabsorban malzemeler gibi çeşitli teknoloji alanlarında uygulamaları olan hidrojellerin dış etkenlere karşı mekanik olarak yeteri kadar dayanıklı olmamaları onların özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda yoğun araştırmalara neden olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, poliakrilamid hidrojellerinin sentezi sırasında ortama ilave edilen hidrofobik bir monomerin jel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Polimer ağ yapısına girecek olan hidrofobik grupların, van der Waals etkileşimleri ile ağ yapısı zincirleri arasında hareketli çapraz bağlar oluşturarak jelin hem mekanik özelliklerini iyileştirebileceği hem de daha homojen jeller oluşturabileceği düşünülerek bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, akrilamid (AAm) monomeri ile N,N'-metilenbis(akrilamid) (BAAm) çapraz bağlayıcısının sulu ortamda serbest-radikal mekanizma ile hidrojel oluşumu sırasında AAm'nin komonomeri olarak hidrofobik yan gruplar içeren N,N-dimetilakrilamid (DMA) ve ters-butilakrilamid (TBA) monomerleri ortama ilave edilmiştir. Hidrojel sentezleri sulu monomer çözeltilerinde redoks başlatıcı sistemi yardımı ile yapılmıştır. Ancak TBA'nın çok hidrofobik bir monomer olmasından dolayı % 10 ve üzeri mol oranlarındaki TBA içeren monomer karışımlarının polimerizasyonunda miseller polimerizasyonu tekniği uygulanmıştır. Gerek DMA ve gerekse TBA miktarına bağlı olarak jel özelliklerinde ortaya çıkan değişimler ışık saçınımı ve reolojik ölçümleri ile izlenmiştir. Işık saçınım ölçümleri yardımıyla jelden saçınan ışık intensitesinin değişimi izlenmiş ve jellerin inhomojenite derecesi DMA ve TBA miktarına bağlı olarak saptanmıştır. Jellerden ölçülen faz saçınma intensiteleri Debye-Bueche teorisi kapsamında incelenerek jellerin inhomojenite derecelerini

karakterize eden iki parametre hesaplanmıştır. Bu parametrelerden birincisi korelasyon uzunluğu,  $\xi$ , olup jel içerisindeki yüksek çapraz bağlı bölgelerin (inhomojen bölgelerin) boyutlarını vermektedir. Diğer parametre  $\langle \eta^2 \rangle$  ise jel içerisindeki bölgeler arasındaki konsantrasyon farklarının kareleri ortalamasına karşılık gelmektedir. Bu ölçümlere paralel olarak yapılan reolojik ölçümler ile jellerin elastik ve viskoz modülleri belirlenmiştir. Jel sentezi sırasında monomer karışımına eklenen hidrofobik komonomer DMA ve TBA'nın yapısal inhomojeniteye ve buna bağlı olarak jellerin mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Uygulanan tekniklerden ışık saçınımı jellerin mikroskopik yapıları, reometrede yapılan ölçümler ise jellerin makroskopik yapıları hakkında bilgiler vermiştir. Diğer yandan ışık saçınım ölçüm sonuçları Debye-Buche teorisi kapsamında değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- 1) Farklı DMA konsantrasyonlarında hazırlanan jellerin inhomojenite derecelerinin % 5 DMA konsantrasyonuna kadar hızla azaldığı, bu konsantrasyondan sonra ise yavaş azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla hidrojel sentezinde kullanılan AAm monomeri yanına az miktarda DMA ilavesi bile hidrojin daha homojen olmasına neden olmaktadır.
- 2) Farklı DMA konsantrasyonlarında hazırlanan hidrojinlerin korelasyon uzunluklarının  $17 \pm 4$  nm civarında olduğu ve artan DMA konsantrasyonu ile biraz azaldığı gözlenmiştir. Kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması değerlerinin ise  $9 \cdot 10^{-7}$ -  $1 \cdot 10^{-6}$  civarında olduğu ve artan DMA konsantrasyonu ile arttığı hesaplanmıştır. Polimer ağıyapı zincirlerinde ki DMA ünite sayısının artması ile hidrojinlerdeki inhomojen bölgelerin boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda jel içindeki konsantrasyon dalgalanmalarının yavaşça arttığı saptanmıştır.
- 3) TBA içermeyen veya molce % 1 TBA içeren PAAm jellerinden saçınma intensitesi oldukça fazladır; ancak artan TBA konsantrasyonu ile jelden saçınma biraz azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Buna karşılık, PAAm çözeltisinden

saçınma intensitesi ise artan TBA miktarı ile pek değişmemektedir. Sonuç olarak DMA monomeri ile elde edilen benzer sonuçlar TBA için de bulunmuştur.

4) TBA-AAm monomer karışımından hazırlanan jellerde korrelasyon uzunluğunun  $9 \pm 1$  nm civarında olduğu ve artan TBA konsantrasyonu ile önce hafifçe arttığı sonra ise azaldığı görülmüştür. Kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması  $\langle \eta^2 \rangle$  değerlerinin ise  $6 \times 10^{-6}$ - $3 \times 10^{-6}$  civarında olduğu ve artan TBA konsantrasyonu ile önce çok az miktarda azaldığı, sonra arttığı hesaplanmıştır. Dolayısıyla, TBA konsantrasyonunun artmasıyla jellerdeki inhomojen bölgelerin boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda jel içindeki konsantrasyon dalgalanmalarının yavaşça arttığı gözlenmektedir.

5) Miseller polimerizasyon tekniğini uygulanarak hazırlanan jellerden ve polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitelerinin çok önemli bir miktarda azaldığı saptanmıştır. Gerek jellerden ve gerekse polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitesinin SDS ilavesi ile azalmasının SDS molekülündeki iyonik grupların yarattığı ozmotik basınç sonucu yüksek çapraz bağlı bölgelere düşük çapraz bağlı bölgelerden çözücü akımının gerçekleşmesi ve bunun sonucu olarak jelin daha homojen olması ile açıklanmıştır.

6) Reolojik ölçümler sonucu gerek DMA ve gerekse TBA içeren poliakrilamid hidrojjellerinin elastik modüllerinin artan hidrofobik komonomer miktarı ile arttığı, çok yüksek DMA veya TBA konsantrasyonlarında ise tekrar azaldığı saptanmıştır. Buna karşılık hidrojjellerin viskoz modüllerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Yukarıda özetlenen deneysel sonuçlar net bir şekilde şu bulguyu ortaya koymaktadır:

Poliakrilamid hidrojjellerinin sentezi sırasında monomer karışımına ilave edilen az miktarda DMA veya TBA komonomeri, jelin daha homojen olmasını ve elastik modülünün daha yüksek olmasını, yani jelin daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Bu durum, gerek DMA gerekse TBA monomerlerinde ki hidrofobik yan gruplar nedeniyle. Hidrofobik monomerlerin hidrofilik polimer

ağyapıya sokulması suretiyle, polimer ağyapı zincirleri arasında hidrofobik etkileşimler ortaya çıkmakta ve bu şekilde, jel içerisinde hareketli çapraz bağ noktaları oluşmaktadır. Bu durum, jeldeki konsantrasyon dalgalanmalarını azaltarak daha homojen jellerin oluşumuna yol açmaktadır.

Sonuç olarak, poliakrilamid jellerinin hazırlanmasında monome karışımına DMA veya TBA monomerinin ilave edilmesi ile daha homojen ve mekanik özellikleri daha iyi olan jellerin elde edilebileceği yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Tanaka T.**, 1981: Gels. *Sci. Am.* 244, 110-123.
- [2] **Shibayama M., Tanaka T.**, 1993: Phase transition and related phenomena of Polymer gels. *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 1-62.
- [3] **Dusek K., Patterson D.**, 1968: Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation. *J. Polym. Sci.*, **A-2 6**, 1209-1216.
- [4] **Tanaka T.**, 1978: Collapse of gels and the critical end point. *Phys. Rev. Let.*, **40**, 820-823.
- [5] **Khokhlov A., Starodubtzev S., Vasilevskaya V.V.**, 1993: Conformational transitions in polymer gels: Theory and experiment. *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 123-172.
- [6] **Mark J.E., Erman B.**, 2007: Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer. Cambridge University Press; Cambridge.
- [7] **Oh K.S., Oh J.S., Choi H.S., Bae Y.C.**, 1998: Effect of crosslinking density on the swelling behavior of NIPA gel particles. *Macromolecules*, **31**, 7328-7335.
- [8] **Yoshida R., Ushida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T.**, 1995: Comb-type grafted hydrogels with rapid Deswelling response to temperature changes. *Nature*, **374**, 240-242.
- [9] **Okay O.**, 2000: Macroporous copolymer networks. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711-779.
- [10] **Flory**, 1953: P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- [11] **Kizilay M.Y., Okay O.**, 2003: Effect of initial monomer concentration on spatial inhomogeneity in poly(Akrilamid) gels. *Macromolecules*, **36**: 6856-6862.
- [12] **Orakdogan N., Okay O.**, 2006: Correlation between crosslinking efficiency and spatial inhomogeneity in poly(Akrilamid) hydrogels. *Polym. Bull.*, **57**, 631-641.

- [13] **Funke W., Okay O., Joos-Muller B.**, 1998: Microgels - intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 139-234.
- [14] **Shibayama M.**, 1998: Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1-30.
- [15] **Bastide J., Candau S.J.**, 1996: Structure of gels as investigated by means of static scattering techniques. Ed: Cohen Addad J.P. Physical properties of polymeric gels. Wiley, NY. 1996, pp. 143-296.
- [16] **Mallam S., Horkay F., Hecht A. M., Geissler E.**, 1989: Scattering and swelling properties of inhomogenous polyAkrilamid gels. *Macromolecules*, **22**, 3356-3361.
- [17] **Ikkai F., Shibayama, M.**, 1997: Anomalous cross-link density dependence of scattering from charged gels. *Phys. Rev. E.*, **56**, R51-R54.
- [18] **Flory, P.J.**, 1953: Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- [19] **Treloar L.R.G.**, 1975: The Physics of Rubber Elasticity, University Press, Oxford.
- [20] **Okay O., Kurz M., Lutz K., Funke W.**, 1995: Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-radical Crosslinking Polymerization of 1,4-Divinylbenzene. *Macromolecules*, **28**, 2728-2737.
- [21] **DeGennes P-G 1979**: Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- [22] **Orakdogan N., Kizilay M.Y., Okay O.**, 2005: Suppression of inhomogeneities in hydrogels formed by free-radical crosslinking copolymerization. *Polymer*, **46**, 11407-11415.
- [23] **Cohen Y., Ramon O., Kopelman I. J., Mizraki S.**, 1992: Characterization of polyAkrilamid hydrogels. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1055-1067.
- [24] **Schosseler F., Skouri R., Munch J.P., Candau S. J.**, 1994: Swelling and cross-linking density effects on the structure of partially ionized gels. *J. Phys. II*, **4**, 1221-1239.

- [25] **Shibayama M., Tanaka T., Han C. C.**, 1992: Small-angle neutron scattering study on weakly charged temperature sensitive polymer gels. *J. Chem. Phys*, **97**, 6842-6854.
- [26] **Horkay F., McKenna G. B., Deschamps P., Geissler E.**, 2000: Neutron scattering properties of randomly cross-linked polyisoprene gels. *Macromolecules*, **33**, 5215-5120.
- [27] **Horkay F., Hecht A. M., Geissler, E.**, 1994: Small-angle neutron-scattering in poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Macromolecules*, **27**, 1795-1798.
- [28] **Shibayama, M.; Tanaka, T.**, 1992: Small Angle Neutron Scattering Study on Poly(N-isopropyl Akrilamid) gels Near Their Volume-Phase Transition Temperature. *J. Chem. Phys*, **97**, 6829-6841.
- [29] **Wu W., Shibayama M., Roy S., Kurokawa H., Coyne L. D., Nomura S., Stein R. S.**, 1990: Physical gels of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions: A small-angle neutron-scattering study. *Macromolecules*, **23**, 2245-2251.
- [30] **Debye P. J.**, 1959: Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures. *J. Chem. Phys*, **31**, 680-687.
- [31] **Bueche F.**, 1970: Light scattering from swollen gels. *J. Colloid Interface*, **33**, 61-66.
- [32] **Debye P., Bueche A. M.**, 1949: Scattering by an inhomogeneous solid. *J. Appl.Phys*, **20**, 518-525.
- [33] **Lindemann B., Schröder U. P., Oppermann W.**, 1997: Influence of crosslinker reactivity on the formation of inhomogeneities in hydrogels. *Macromolecules*, **30**, 4073-4077.
- [34] **Kizilay M.Y., Okay O.**, 2003: Effect of hydrolysis on spatial inhomogeneity in poly(Akrilamid) gels of various crosslink densities. *Polymer*, **44**, 5239-5250.
- [35] **Moussaid A., Candau S. J., Joosten, J. G. H.**, 1994: Structure and dynamic properties of partially charged poly(acrylic acid) gels : nonergodicity and inhomogeneities. *Macromolecules*, **27**, 2102-2110.



- [36] **Kizilay M.Y., Okay O.**, 2003: Effect of initial monomer concentration on spatial inhomogeneity in poly(Akrilamid) gels. *Macromolecules*, **36**: 6856-6862.
- [37] **Candau F., Selb J.**, 1999: Hydrophobically-modified polyAkrilamids prepared by micellar polymerization. *Advances in Colloid and Interface Science*: 79(1999) 149-172.
- [38] **Tunç, A.**, 2001: Yol malzemeleri ve uygulamaları, Atlas, İstanbul.
- [39] **Dinger D.R.**, 2002: “Rheology for Ceramist”, Morris publissing.
- [40] **Mart U.**, 2002: ‘İnorganik Elektrolitler Varlığında Sepiyolitın Reolojik Özellikleri’, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Van Olphen H., J. Willey and Sons**, 1977: “Clay Colloid Chemistry”, New York.
- [42] **Barnes H.A., Hutten J.F., Walters K.**, 1989: “An Introduction to Rheology”, Rheology Series-3, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- [43] **Abdurrahmanoglu S., Okay O.**, 2008: Homogeneous poly(acrylamide) hydrogels made by large size, flexible dimethacrylate crosslinkers. *Macromolecules*, **41**, 7759-7761.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Miray Çilingir

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul 29.05.1982

**Adres:** İstanbul Teknik Üniversitesi Polimerik Jeller Araştırma Laboratuvarı  
34469 Maslak, İstanbul, Türkiye

**Lisans Üniversitesi:** Balıkesir Üniversitesi