

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİSELLER POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ŞEKİL HAFIZALI
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem BİLİCİ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİSELLER POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ŞEKİL HAFIZALI
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çiğdem BİLİCİ
(509091068)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509091068 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çiğdem BİLİCİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MİSELLER POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ŞEKİL HAFIZALI HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Orhan GÜNEY**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard. Doç. Dr. M. Murat ÖZMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**

Savunma Tarihi : **21 Ocak 2014**

Çok Değerli ve Sevgili Aileme,

ÖNSÖZ

Bana kendisiyle çalışma fırsatı veren ve araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan Prof. Dr. Oğuz OKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Polimerik Jeller Araştırma Laboratuvarına ilk ayak bastığımdan bu yana, çalışmalarım sırasında yardımlarını eksik etmeyen, dostluklarını ve tecrübelerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Deniz CEYLAN TUNCABOYLU'na, Volkan CAN'a ve diğer tüm laboratuvar arkadaşlarıma en içten dileklerle teşekkür ederim.

Kendine özgü ince zekasına hayran olduğum ve dostluğuna kuşku duymadan inandığım Göker ZAFER'e; akıllı, duyarlı, eğlenmeyi bilen ve her zorlu durumun altından kalkabilecek güçlü bir kişiliğe sahip olan, değerli paylaşımlarımızın bulunduğu Tuba BAŞKAN'a; yüksek lisans eğitimi sırasında tanıma fırsatına kavuştuğum ve kısa zamanda sağlam bir dostluk kurduğum Ar.Gör. Berkay SUTAY'a; enerjik ve muhalefet kimliğiyle sıra dışı bir kişilik çizen Ali BUYRUK'a, vermiş olduğunuz paha biçilmez arkadaşılığınızdan ötürü sonsuz teşekkür ederim ve hepimizi çok sevdiğimi belirtmek isterim.

Yüksek lisans eğitimimde bilimsel etkinliklerimi destekleyen İTÜ (İstanbul Teknik Üniversitesi)'ye ve bu süreçte bursumu karşılayan TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu)'a teşekkür etmek isterim.

Her anımda sevgilerini benden esirgemeyen, her durumda beni destekleyen, anlayış ve sabır gösteren babam Yaşar BİLİCİ, annem Hubrişah BİLİCİ ve kardeşim Burçin BİLİCİ'ye teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Aralık 2013

Çiğdem BİLİCİ
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1 GİRİŞ.....	1
2 TEORİK KISIM.....	5
2.1 Hidrojeller.....	5
2.2 Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi.....	7
2.3 Hidrofobik Modifiye Hidrojeller	10
2.4 Miseller Kopolimerizasyonu	11
2.5 Şekil Hafıza Özelliği	14
2.5.1 Şekil Hafızalı Polimerler.....	16
2.5.2 Şekil Hafızalı Polimerik Jeller	19
3 DENEYSEL KISIM.....	23
3.1 Kimyasal Malzemeler.....	23
3.1.1 Hidrofilik Monomerler	23
3.1.2 Hidrofobik Monomerler	24
3.1.3 Jel Sentezinde Kullanılan Diğer Kimyasallar	25
3.2 Hidrojellerin Sentezi.....	27
3.2.1 Rastgele Kopolimerizasyon ile Hidrojel Sentezleri	27
3.2.2 Miseller Kopolimerizasyonu ile Hidrojel Sentezleri.....	28
4 KARAKTERİZASYON.....	31
4.1 Jel Fraksiyonu ve Şişme Ölçümleri	31
4.2 Reolojik Ölçümler	31
4.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri.....	33
4.4 X-ışınları Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	35
4.5 Dinamik Işık Saçılımı (DLS) Ölçümleri	35
4.6 UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleri	36
4.7 Şekil Hafıza Ölçümleri	36
5 BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	39
5.1 Rastgele Polimerizasyon ile Sentezlenen Hidrojeller.....	39
5.1.1 Hidrofobik Monomer Konsantrasyonunun Etkisi	40
5.1.2 Hidrojel Yapısındaki Suyun Etkisi.....	42
5.1.3 Hidrofobik Monomer Türünün Etkisi	44
5.1.4 Hidrofilik Monomer Türünün Etkisi	48
5.1.5 Rastgele Polimerizasyon ile Sentezlenen Hidrojellerin Şişme Davranışları.....	52

5.2 Miseller Polimerizasyon ile Kristalin Bölgeler İçeren Hidrojeller.....	53
5.2.1 Misel Çözeltilerinde Hidrofobik Monomerin Çözündürülmesi	54
5.2.1.1 Dinamik Işık Saçılımı ile misel boyutunun incelenmesi.....	55
5.2.1.2 Hidrofobik Monomerin SDS-NaCl Çözeltisindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi.....	58
5.2.2 Jelin Yapısındaki SDS Varlığının Etkisi	60
5.2.3 Hidrofobik Monomer Konsantrasyonunun Etkisi	62
5.2.4 Miseller Polimerizasyonu ile Sentezlenen Hidrojellerin Şişme Davranışları.	65
5.2.5 Hidrojel Yapısındaki Suyun Etkisi.....	66
5.2.6 Rastgele ve Miseller Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Jellerin Kıyaslanması	67
5.2.7 Kristalin Yapı Tayini.....	70
5.2.8 Şekil Hafıza Davranışları	71
6 SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

AAm	: Akrilamid
AAc	: Akrilik asit
NIPA	: N-izopropil akrilamid
TBA	: Tert-butil akrilamid
C18A	: N-oktadesil akrilat
C18M	: N-oktadesil metakrilat
C16M	: N-hekzadesil metakrilat
C17,3M	: Stearil metakrilat
C17,3A	: Stearil akrilat
BAAm	: N,N metilenbisakrilamid
AIBN	: Azobisizobutironitril
APS	: Amonyum persülfat
Na₂S₂O₅	: Sodyum metabisülfat
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
C_o	: Toplam monomer konsantrasyonu
CC18A	: N-oktadesil akrilat monomerinin konsantrasyonu
CC17.3M	: Stearil metakrilat monomerinin konsantrasyonu
m_o	: Jelin sentez sonrası ağırlığı
m_{kuru}	: Kuru jelin ağırlığı
m_{şişmiş}	: Şişmiş jelin ağırlığı
W_g	: Jel kesri
q_w	: Jelin şişme oranı
% H₂O	: Şişmiş jel içerisindeki su miktarı yüzdesi
C18A-AAc	: C18A ile AAc'nin kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş kristalin bölgeler içeren hidrojel
C18A-AAm	: C18A ile AAm'in kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş kristalin bölgeler içeren hidrojel
C18A-NIPA	: C18A ile NIPA'nın kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş kristalin bölgeler içeren hidrojel
C18A-TBA	: C18A ile TBA'nın kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş kristalin bölgeler içeren hidrojel
HMPAAm	: Hidrofobik modifiye poliakrilamid
S	: Surfaktan konsantrasyonu
KMK	: Surfaktan moleküllerinin kritik misel konsantrasyonu
N_{agg}	: Yüzey aktif madde agregasyon sayısı
N_H	: Misel başına düşen hidrofob miktarı
N	: Polimerin zincir uzunluğu
L	: Polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok sayısı
f_{HM}	: Hidrofobik monomerin mol kesri
T_{geçiş}	: Şekil hafızalı polimerler için geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristallenme sıcaklığı

T_g	: Camısı geçiş sııcaklığı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
XRD	: X-ışınları Kırınımı
DLS	: Dinamik Işık Saılıımı
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür bölge
DN	: Çift ağ yapılı (Double network)
TP	: Topolojik (Topological)
NC	: Nanokompozit (Nanocomposite)
G'	: Elastik modül
G''	: Viskoz modül
tan δ	: Kayıp faktör
ω	: Açısal frekans
γ_o	: Deformasyon genliği
X_c	: Kristalinite derecesi
ΔH_m	: Jelin erime entalpisi değişimi
ΔH_{m(C18A)}	: Kristalin n-oktadesil akrilat birimlerinin erime entalpisi değişimi
ΔH_{m^o}	: %100 kristal yapıda bulunan jelin erime entalpisi değişimi
SMP	: Şekil Hafızalı Polimerler
SME	: Şekil Hafıza Etkisi
R_t	: Şekil geri kazanım oranı (Shape recovery ratio)
ξ_H	: Hidrodinamik korelasyon uzunluğu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

- Çizelge 2.1:** Jellerin Sınıflandırılması [56]..... 6
- Çizelge 3.1:** Rastgele polimerizasyonu ile hazırlanan C18A-AAc jelinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin miktarı. $C_o = 3$ mol / Litre, $C_{C18A} = \%35$ mol, polimer çözeltisi hacmi = 10 ml 28
- Çizelge 3.2:** Miseller polimerizasyonu ile hazırlanan C18A-AAc jelinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin miktarı. $C_o = 1$ mol / Litre, $C_{C18A} = \%35$ mol, polimer çözeltisi hacmi = 10 ml 30
- Çizelge 5.1:** Farklı hidrofobik monomer üniteleri içeren rastgele polimerizasyon ile sentezlenmiş jellerin hidrofob miktarı başına düşen erime entalpileri ΔH_m ve kristalinite dereceleri X_c . $C_o = 3$ M $C_{C18A} = \%35$ mol 47
- Çizelge 5.2:** Rastgele kopolimerizasyon ile sentezlenmiş jellerin erime sıcaklıkları, erime entalpileri ve kristalinite dereceleri $C_o = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. 51
- Çizelge 5.3:** Rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş C17,3M-AAc, C18A-AAc C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin, jel kesirleri (W_g), şişme oranları ($q_{w,su}$) ve şişmiş durumdaki su miktarları (% H_2O). $C_o = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol 52
- Çizelge 5.4:** Farklı hidrofobik konsantrasyonlarındaki misel polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jellerin erime entalpileri ve kristalinite dereceleri. $C_o = 1$ M..... 65
- Çizelge 5.5:** Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik konsantrasyonlarda sentezlenmiş C18A-AAc jellerin, jel kesirleri (W_g), jellerin suda ağırlıkça şişme oranları ($q_{w,su}$) ve şişmiş jel içindeki su miktarları (% H_2O). $C_o = 1$ M..... 66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Polimerik jel yapısının şematik gösterimi	5
Şekil 2.2 : Hidrojel üzerinde uygulanan kuvvet ile kimyasal çapraz bağ kırılışının ve fiziksel çapraz bağ yardımı ile kırılma enerjisinin jele yayılımının şematik gösterimi. (A): Kimyasal çapraz bağ. (B): Fiziksel (Hidrofobik modifiye) çapraz bağ [57].	8
Şekil 2.3 : Çift-ağyapılı (DN) jelinin şematik görünüşü [58].	9
Şekil 2.4 : Topolojik (TP) jel yapısının şematik gösterimi [59].	9
Şekil 2.5 : Nanokompozit (NC) jel yapısının şematik gösterimi [60].	10
Şekil 2.6 : Miseller polimerizasyonunun şematik gösterimi: hidrofilik monomer; (○),; hidrofobik monomer; (●), surfaktan; ○~~, başlatıcı; * [69].	12
Şekil 2.7 : Tek - çift yönlü şekil hafıza özelliği (a) kalıcı şekil (b) geçici şekil (c) tekrar ısıtma sonrası alınan şekil (d) tekrar soğutma sonrası alınan şekil [44].	15
Şekil 2.8 : Üçlü şekil hafıza gösteren polimerin aşamaları [47].	16
Şekil 2.9 : Şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi [38].	17
Şekil 2.10 : Şekil Hafıza Polimerlerin sınıflandırılması, SMP: Şekil hafızalı polimerler, SME: Şekil hafıza etkisi [51].	18
Şekil 2.11 : Şekil hafıza mekanizmasının termomekanik döngüsünün şematik gösterimleri [38].	19
Şekil 2.12 : C18A-AAc jelinin sıcaklığa bağlı young modülü [49].	20
Şekil 2.13 : Etanol ve su içerisinde C18A-AAc jelinin yan zincir gruplarının davranışı [49].	21
Şekil 3.1 : Akrilik asidin (AAc) yapısı	23
Şekil 3.2 : Akrilamidin (AAM) yapısı	23
Şekil 3.3 : N-izopropil Akrilamidin (NIPA) yapısı	24
Şekil 3.4 : N-tert-butil akrilamidin (TBA) yapısı	24
Şekil 3.5 : Stearil metakrilatın (C17,3M) yapısı	24
Şekil 3.6 : Oktadesil akrilatın (C18A) yapısı	25
Şekil 3.7 : N,N'-metilenbisakrilamid'in (BAAM) yapısı	25
Şekil 3.8 : Azobisizobutironitril'in (AIBN) yapısı	25
Şekil 3.9 : Amonyum persülfatın (APS) yapısı	26
Şekil 3.10 : Sodyum metabisülfatin yapısı	26
Şekil 3.11 : Sodyum dodesil sülfatın (SDS) yapısı	26
Şekil 4.1 : Rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenen C17,3M-AAc hidrojellerin elastik modül G' , viskoz modül G'' ve kayıp faktör $\tan \delta$ değerlerinin 5 ile 80 °C arasında ısıtma-soğutma çevrimi sırasında sıcaklığa bağlı değişimi. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C17,3M} = \%35$ mol.	32
Şekil 4.2 : Rastgele polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jelinin DSC termogramı. $C_0 = 3$ M. $C_{18A} = \%35$ mol. Su yüzdesi = %46. Hızı: 5 °C / dk.	34

Şekil 4.3 : Bükme testi aşamalarının blok diyagramı [55].	36
Şekil 4.4 : Bükülmüş malzeme arasındaki θ_T açısının şematik gösterimi	37
Şekil 5.1 : C18A ile AAc'nin rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenen hidrojelilerin elastik modül G' ve viskoz modül G'' değerlerinin 5 ile 80 °C arasında ısıtma-soğutma çevrimi sırasında sıcaklığa bağlı değişimi. Hidrojellerdeki C18A mol yüzdesi şekilde verilmiştir. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M.	41
Şekil 5.2 : Kuru ve şişmiş durumdaki C18A-AAc jelinin sıcaklığa bağlı olarak elastik modül değişimi. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarı = % 46. Kuru jel (●), Sulu jel (○).	43
Şekil 5.3 : Şişmiş ve kuru hallerdeki C18A-AAc jellerin DSC eğrileri. Hız : 5 °C/dk. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarı = % 46.	44
Şekil 5.4 : Aynı hidrofobik konsantrasyonda suda şişerek dengeye gelmiş C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerinin ısıtma – soğutma çevrimindeki elastik modül G' , viskoz modül G'' ve $\tan \delta$ davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. C17,3M-AAc jeli (●), C18A-AAc jeli (○). C17,3M-AAc jelinin yapısındaki su miktarı = %42. C18M-AAc jelinin yapısındaki su miktarı = %46.	45
Şekil 5.5 : Suda dengeye gelmiş C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerin DSC eğrileri. Hız : 5 °C/dk. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarları C18A-AAc jeli için % 46 ve C17,3M-AAc jeli için %42'dir.	46
Şekil 5.6 : Oktadesil akrilat (C18A) ile farklı hidrofilik monomerleri (AA, AAm, NIPA, TBA) içeren hidrojelilerin ısıtma-soğutma çevrimi boyunca viskoelastik davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. Elastik modül için C18A-AAc (◇), C18A-AAm (○), C18A-TBA (▽), C18A-NIPA (△). Viskoz modül için C18A-AAc (◆), C18A-AAm (●), C18A-TBA (▼), C18A-NIPA (▲).	49
Şekil 5.7 : Rastgele polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc, C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin DSC eğrisi. Hız : 5 °C/dk.	50
Şekil 5.8 : Farklı tuz konsantrasyonlarındaki NaCl-SDS çözeltilerinin, misel yoğunluğuna karşı hidrodinamik uzunlukları. Sıcaklık : 55 °C. SDS : %22 ağı. / hac. NaCl : 0 M (A), 0,3 M (B), 0,6 M (C), 0,9 M (D), 1,2 M (E), 1,5 M (F).	56
Şekil 5.9 : SDS-NaCl çözeltilerindeki misellerin tuz konsantrasyonuna bağlı hidrodinamik korelasyon uzunluğunun (ξ_H) değişimi. SDS : %22 ağı/hac. Sıcaklık: 55 °C.	57
Şekil 5.10 : SDS çözeltilerine NaCl eklenmesiyle değişen misel şekillerinin şematik gösterimi.	58
Şekil 5.11 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500nm'de % geçirgenliklerinin Oktadesil akrilat (C18A) miktarları ile değişimi. SDS: %22 ağı/hac. NaCl : 0-1,5 M arasında, Sıcaklık: 55 °C.	59
Şekil 5.12 : SDS-NaCl çözeltilerinde NaCl konsantrasyonu değişimi ile hidrofobik monomerin çözünürlüğü. Hidrofobik monomer : C18A, SDS = % 22 ağı/hac. Sıcaklık: 55 °C.	60
Şekil 5.13 : SDS çözeltilerindeki küresel misellerin tuzun katılması ile solucan tipi misellere dönüşerek boyutunu büyütmesinin ve hidrofobik monomerin eklenmesi sonucu büyüyen boyutunu değiştirmeden tekrar küresel şekline dönmemesinin şematik gösterimi.	60

- Şekil 5.14** : Isıtma - soğutma çevrimi boyunca miseller polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jelinin sentez sonrası ve şişmiş hallerinin viskoelastik davranışı. $C_0 = 1$ M. $C_{C18A} = \%50$ mol. SDS = $\%22$ ağırlık / hac. NaCl = 1,5 M. Şişmiş jelin su içeriği = $\% 61$. Şişmiş hal (▲), Kuru hal (○)..... 61
- Şekil 5.15** : Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik monomer konsantrasyonlarında sentezlenen C18A-AAc hidrojelatinin ısıtma – soğutma çevrimindeki elastik modül, viskoz modül ve $\tan \delta$ davranışları. $\omega = 1$ Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 1$ M. Jelin içindeki su miktarları : $\%20$, $\%35$ ve $\%50$ mol C18A için sırasıyla $\%55,92$, $\%57$, $\%66$. Elastik modül şekilleri $\%50$ (●), $\%35$ (▲), $\%20$ (■). Viskoz modül şekilleri $\%50$ (○), $\%35$ (△), $\%20$ (□). Kayıp faktör şekilleri $\%50$ mol (—), $\%35$ mol (--) , $\%20$ mol (---). 63
- Şekil 5.16** : Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik monomer konsantrasyonlarında sentezlenmiş jel örneklerinin DSC termogramı. $C_0 = 1$ M. DSC hızı : 5 °C / dk. 64
- Şekil 5.17** : Isıtma – soğutma prosesi boyunca miseller yöntemiyle sentezlenmiş ve farklı su içeriklerine sahip C18A-AAc jellerinin viskoelastik davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0.001$ $C_0 = 1$ M, $C_{C18A} = \%35$ mol. Su içeriği $\% 63$ olan jel (●), su içeriği $\% 46$ olan jel (○)..... 67
- Şekil 5.18** : Isıtma - soğutma çevrimi boyunca rastgele ve miseller polimerizasyonu ile sentezlenen hidrojelatinin elastik modül, viskoz modül, kayıp faktör değerlerinin değişimi. $\omega = 1$ Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 1$ M, $C_{C18A} = \%35$. Su içeriği = $\%46$. Blok-C18A-AA (●), rastgele-C18A-AA (○). 68
- Şekil 5.19** : Blok (solda) ve rastgele (sağda) C18A-AAc jellerinin şematik gösterimi. Hidrofobik monomer unitesi (—), ana zincir (—)..... 69
- Şekil 5.20** : A: $\% 50$ C18A içeren hidrojelatinin $1-25$ 2θ aralığında 1° /dak hızla kaydedilen XRD paterni. B: $0,5^\circ$ /dak hızla kaydedilen ve $1-4$ 2θ aralığındaki patern görülüyor. 70
- Şekil 5.21** : C18A-AAc jelinin kristalin yapısının şematik gösterimi [25]. 71
- Şekil 5.22** : Hidrofobik monomer konsantrasyonu $\%50$ olan C18A-AAc jelinin geçici şekilden (spiral) kalıcı şekline (çubuk) dönüşü. 60 °C sıcaklıktaki su banyosunda yaklaşık 20 sn süren bir denemedir. 72
- Şekil 5.23** : Hidrofobik monomer konsantrasyonu $\%50$ olan C18A-AAc jelinin 30 cm uzunluğundaki geçici şekilden 5 cm uzunluğundaki kalıcı şekline dönüşü. 73
- Şekil 5.24** : Farklı hidrofob konsantrasyonlardaki C18A-AAc jellerinin sıcaklığa bağlı şekil kurtarma oranları değişimi (% R). $C_0 = 1$ M. Hidrojellerin molce $\% C18A$ içerikleri şekilde verilmiştir..... 74

MİSELLER POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ŞEKİL HAFIZALI HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Suda şişen hidrojel­ler doğada genellikle amorf yapıda bulunurlar ve düzenli bir yapıya sahip değillerdir. Yakın geçmişteki çalışmalarda, hidrojel­lere uzun yan zincirler eklenerek düzenli - kristalin bir yapı kazandırılmıştır. Ana zincirleri arasında oluşan bu düzenli yapılara sahip hidrojel­ler, sıcaklık değışimlerinde amorf-kristalin faz geçişinden dolayı fiziksel ve kimyasal özellikleri değışebilmektedir. Literatürde bilinen ilk kristalin bölgeler içeren hidrojel­ler, organik ortamda 18 karbonlu oktadesil akrilat (C18A) ve akrilik asidin (AAc) rastgele kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bu hidrojel­lerin kristalin yapısı, hidrofobların AAc ana zincire rastgele dağılmasıyla oluşmaktadır. Bu tezin amacı, miseller polimerizasyonu tekniğı ile hidrofobik grupların bloklar halinde hidrojel yapısına sokulması sonucu daha düzenli kristalin bölgeler içeren ve şekil hafıza özellikli hidrojel­ler elde etmektir. Tez çalışmasında, C18A ve AAc monomerleri sulu sodyum dodesil sülfat (SDS)-NaCl misel çözeltisi içerisinde kopolimerleştirilerek C18A-AAc jeli sentezlenmiştir. SDS moleküllerinden oluşan misel çözeltisine NaCl eklenmesi ile misellerin boyutu artmakta ve uzun alkil zincirli hidrofobların misel içerisinde çözünmesi sağlanmaktadır. Ancak SDS molekülleri, hidrofoblar arasındaki etkileşimleri zayıflatarak kristalin yapının oluşmasını engellemektedir. Bu nedenle sentez sonrası SDS molekülleri jellerden uzaklaştırılmıştır. Hidrofob miktarı %20 - %50 mol aralığında sentezlenen C18A-AAc jellerinin yapısında % 61-84 su bulunduğu saptanmıştır. DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) ölçümlerinde erime ve kristallendirme sıcaklıkları tespit edilmiş ve bu sıcaklıkların hidrofob miktarına bağlı olmaksızın sırasıyla $48 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $43 \pm 2^\circ\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. C18A-AAc hidrojel­leri ısıtma - soğutma çevrimine tabi tutularak sıcaklığa bağlı jelin elastik ve viskoz modüllerindeki değışimler incelenmiştir. Kristalin bölgelerin erime sıcaklığı altında ve üstünde elastik modül, yaklaşık 1000 misli tersinir değışim göstermektedir. Ayrıca erime sıcaklığının üzerinde deforme edilen C18A-AAc jelinin soğutulması ile geçici bir şekil kazandığı ve tekrar sıcaklığın yükseltilmesiyle hafızasındaki ilk şekline geri döndüğü gözlenmiştir. Misel polimerizasyonu tekniğı yardımıyla ana zincir üzerine bloklar halinde yerleşen hidrofoblar, jellerin hem mekanik özelliklerinden hem de şekil hafıza özelliğinden sorumludur.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SHAPE MEMORY HYDROGELS CONTAINING CRYSTALLINE DOMAINS VIA MICELLAR POLYMERIZATION TECHNIQUE

SUMMARY

Water-swollen hydrogels are generally amorphous in nature and have no ordered structure at the molecular level. Recent works reported in the literature show that crystalline domains within the hydrogels can be created by substitution of side alkyl chains to the hydrogel network. Such hydrophobically modified hydrogels containing crystalline domains exhibit drastic changes in their physical and chemical properties in response to temperature changes due to the transition between amorphous and crystalline states. Hydrogels with crystalline domains have been synthesized previously via random copolymerization of n-octadecyl acrylate (C18A) and acrylic acid (AAc) in organic media. Within the framework of this thesis, hydrogels containing crystalline domains were prepared by use of the micellar polymerization technique. To our knowledge, this technique has not been reported before for the preparation of such hydrogels with shape-memory effect. In free radical micellar polymerization technique, as first described by Candau and co-workers, a water-insoluble hydrophobic monomer solubilized within the micelles is copolymerized with a hydrophilic monomer such as acrylamide (AAm) or acrylic acid (AAc) in aqueous solutions by free-radical addition polymerization. Because of high local concentration of the hydrophobe within the micelles, the hydrophobic monomers are distributed as random blocks along the hydrophilic polymer backbone.

In the first part of this thesis, we prepared classical hydrogels containing crystalline domains using random copolymerization of various hydrophobic and hydrophilic monomers in an organic medium. Gelation reactions were carried out in the presence of N,N-methylenebis acrylamide (BAAM) as a crosslinker. N-octadecyl acrylate (C18A) and stearyl methacrylate (C17,3M), which consists of 65 % n-octadecyl methacrylate and 35 % n-hexadecyl methacrylate, were used as the hydrophobic monomers in the gel preparation while acrylic acid, acrylamide, n-isopropyl acrylamide and tert-butyl acrylamide were used as the hydrophilic monomers. Viscoelastic and thermal behavior of the hydrogels were compared to understand the effect of the type of the hydrophobic and hydrophobic monomers on the formation of crystalline domains. The thermal behavior of the hydrogels was investigated by rheometry using oscillatory deformation tests, while the degree of crystallization of the hydrogels was estimated by differential scanning calorimeter (DSC). As a result of these measurements, C18A and AAc were found to be the most suitable hydrophobic and hydrophilic monomers, respectively, for the creation of crystalline region. It was also found that the elastic modulus of water-swollen gels is higher than that of dry gels. The reason is that water in gels facilitates the alignment of the hydrophobic segments increasing the flexibility of the hydrophilic polymer matrix. In addition, since the presence of water molecules around the hydrophobic moieties will enhance the hydrophobic interactions at this location, it is likely that

the stronger hydrophobic interactions in swollen gels are responsible for the high stability of the crystals in equilibrium swollen gels.

In the second part of the thesis, free-radical micellar copolymerization technique was used for the preparation of hydrophobically modified hydrogels. C18A and AAc were used as the hydrophobic and hydrophilic monomers, respectively, while BAAM was the chemical crosslinker. Gelation reactions were carried out in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) to solubilize the hydrophobic monomer C18A. Preliminary experiments showed that C18A is insoluble in SDS solutions due to the large size of the side alkyl chain. Therefore, experiments were carried out to create suitable conditions so that large amounts of C18A could be solubilized in micellar solutions. This was achieved by the addition of NaCl into aqueous semi-dilute SDS solutions. Dynamic light scattering measurements showed that the hydrodynamic correlation length of SDS solution increases as the salt concentration is increased. The growth of the micelles is due to the change of the micellar structure of SDS from sphere to rod and then, to large cylindrical aggregates or flexible worm-like micelles by the addition of salts. The growth of SDS micelles is accompanied by enhanced solubilization of C18A. In 1.5 M NaCl, the solubility of C18A increases to 16 w/v %, which suffices to conduct the micellar copolymerization of C18A and AAc in equimolar mixtures at a total concentration of 1 M. After solubilization of the hydrophobe in aqueous SDS – NaCl solutions, the micellar copolymerization of AAc and C18A was carried out using ammonium persulfate (APS)- sodium metabisulfite (SMS) redox initiator system in the presence of BAAM crosslinker at a crosslinker ratio of 1/100 (molar ratio of AAc to C18A). Hydrogels with a gel fraction of unity could be obtained at a hydrophobe level (C18A mol %) between 20 and 50 %. The hydrogels equilibrium swollen in water contained 61 to 84 % water that increased with decreasing C18A % or initial monomer concentration.

Thermal behavior of water-swollen hydrogels was investigated by DSC as well as by rheometry using oscillatory deformation tests. The gel samples were subjected to heating and cooling cycles between 5 and 80°C during which the changes in the heat flux and in the dynamic moduli of gels were monitored as a function of temperature. DSC curves revealed that the swollen hydrogels melt and crystallize with a change in temperature. During cooling of the gel samples from 80 to 5°C, an exothermic peak appears at 43°C, corresponding to the crystallization temperature T_{cry} . During heating back to 80°C, the swollen gels melt as evidenced from the endothermic peak at 48°C corresponding to the melting temperature T_{m} . At these transition temperatures, both elastic G' and viscous moduli G'' of gels drastically change due to the formation and dissolution of the crystalline domains in the gel sample. Simultaneously, the loss factor $\tan \delta$ changes between below and above 0.1, demonstrating weak-to-strong gel transitions. The change in the moduli of the gels depending on the temperature was fully reversible in several cycles.

The extent of the change in the dynamic moduli of gels was strongly dependent on the hydrophobe level. As the hydrophobe level is increased from 20 to 50%, G' at 5°C also increases while the loss factor attains smaller values. The gel with 50 % C18A undergoes a reversible 3 orders of magnitude change in the elastic modulus between 80 and 5°C, i.e., between 17 kPa and 18 MPa. Such a large difference in the

modulus below and above the transition temperature is the most significant factor to induce the shape memory behavior. The melting T_m and crystallization temperatures T_{cry} , determined by DSC measurements, are $48 \pm 2^\circ\text{C}$ and $43 \pm 2^\circ\text{C}$, respectively, independent of the hydrophobe level of the hydrogels. The hysteresis behavior, that is, the melting occurs at a higher temperature than crystallization was also observable in the viscoelastic behavior of the hydrogels. During heating from 5 to 80°C , the drastic changes in the dynamic moduli of gels occur at a higher temperature than during cooling back to 5°C .

Although both T_m and T_{cry} are independent on the amount of C18A, the enthalpy change during melting (ΔH_m) per mole of C18A unit in the hydrogel increased with rising level of the hydrophobe. For the hydrogels with 20, 35, and 50 mol % C18, ΔH_m was calculated as 28, 31, and 43 kJ/mol, respectively. Assuming that ΔH_m is 71.2 kJ for the melting of one mole of crystalline C18A units, this indicates an increase in the degree of crystallinity from 40 to 60 % as the amount of C18A is increased from 20 to 50 mol %. XRD patterns of the swollen gel samples exhibited a crystalline peak at 21.4° corresponding to a Bragg d-spacing of 0.42 nm. This Bragg d-spacing is typical for the paraffin-like hexagonal lattices formed by the packing of n-alkyl chains. Besides this peak, a second order diffraction peak at 5.4° and a sharp peak at a very low angle (1.4°) were apparent. The latter corresponding to lattice spacing of 6.3 nm indicates that C18A side chains form tail-to tail alignment perpendicularly to the main chains.

The thermal behavior of the hydrogels formed by micellar polymerization was also compared with that formed by random copolymerization. These experiments were carried out using gel samples prepared at the same hydrophobe level (35 %) and water content (46 %). Temperature dependent variations of the dynamic moduli of the hydrogels show that, in contrast to 120-fold change in G' of the hydrogels formed by random polymerization, those formed by micellar polymerization exhibit 1000-fold change in G' in response to temperature changes. This difference mainly occurs due to the lower modulus and higher loss factor of the gels formed by micellar copolymerization in their amorphous states, i.e., at high temperatures. Since hydrophobe level is fixed in both gels, blocky structure of the polymer chains formed by micellar polymerization necessarily reduces the number of blocks per chain. This would decrease the number of hydrophobic associations as compared to the chains containing randomly distributed single hydrophobic units, leading to lower modulus. Indeed, visual observations also showed that, at 80°C , the gels with blocky structure were too weak as compared to those formed by random copolymerization.

It was also found that the hydrogels formed by micellar polymerization technique exhibit self-memory behavior. To illustrate this behavior, a rod-shaped hydrogel sample with 50 % C18A was prepared. Thus, the permanent shape of the sample was rod. After heating to 60°C , the gel became soft and could easily be deformed to a spiral shape. This temporary shape was fixed by cooling the sample to 24°C . Immersing the gel sample in a water bath at 60°C , it returned to its initial shape within 20 s. The covalently crosslinked network structure of the hydrogel determines the permanent (rod) shape while crystalline domains formed by C18A blocks act as switching segments with transition temperature to fix the temporary (spiral) shape. Cylindrical hydrogel samples were also stretched at 60°C to six times their original

lengths and then, the temporary shapes were fixed by cooling to room temperature. When immersed in water at 60°C, the samples recovered their permanent shapes within a few seconds. The principle of thermoresponsive shape memory effect of hydrophobically modified hydrogels is that the covalently crosslinked network structure restores its random coil conformation when the temperature is elevated above the melting temperature of crystalline domains. To quantify shape memory properties of the hydrogels, the shape recovery ratio was recorded at various temperatures. All hydrogel samples exhibited shape-recovery ratios of 100 % at or above 57°C. For the hydrogels with 35 and 50 % C18, the recovery ratio equals to zero below 45 and 50°C, respectively, indicating that the shape fixing efficiency is 100 %. This reveals the ability of these gel samples to hold the temporary shape up to temperatures close to the transition temperature.

1 GİRİŞ

Hidrojeller; hidrofilik homopolimerlerden, kopolimerlerden ya da makromerlerden oluşan çapraz bağlı ve çözünmeyen üç-boyutlu su içeren polimerik ağyapıdır [1]. Fazla su absorplama kapasitesine sahip hidrojeller; çapraz bağların varlığıyla, kristal ve amorf alanlarıyla, entanglementlarıyla, hidrofobik ve hidrofilik bölgelerin düzenlenmesiyle karakterize edilen polimer matriksidir [2]. Hidrojellerin şişme-büzülme, uyarılara cevap verme, sıvı-jel geçişleri ve şekil hafızası gibi özellikleri birçok araştırma grubunun ilgisini çekmekte ve üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Hidrofobik olarak modifiye edilmiş hidrofilik polimerlerin sulu çözeltileri, belirgin reolojik özelliklere sahip yumuşak malzeme sınıfını teşkil ederler [10,11]. İlk olarak Candau ve arkadaşları tarafından tanımlanmış serbest radikal misel polimerizasyonu tekniği, hidrofobik modifiye polimerleri elde etmek için kullanılan basit yöntemlerden biridir [7-17]. Bu teknikte, suda çözünmeyen hidrofobik monomerler misel içerisinde çözündürülür, akabinde akrilamid (AAm) ve akrilik asit (AAc) gibi hidrofilik monomerlerle sulu ortamda serbest radikal katılma polimerizasyonu gerçekleştirilir. Hidrofobik grupların hidrofilik ana zincire bloklar halinde katılması sonucu dinamik çapraz bağlar oluşur. Hidrojel, bu bağlar sayesinde yüksek tokluk ve kendini onarabilme gibi muazzam yetenekler kazanır. Bloklar halinde hidrofobik gruplar içeren polimer çözeltilerinin üstün mekanik özellikler gösteren hidrojel sistemleri oluşturmalarının yanı sıra, uygun şartlar sağlandığında, hidrofobik grupların kristalin bölgeler oluşturmaları da söz konusu olabilir. Örneğin ipek fibroin gibi protein molekülleri gözönüne alınırsa, bu tip biyopolimerler bloklar halinde hidrofobik ve hidrofilik aminoasit dizilerinden oluşmaktadır [3]; hidrofobik dizilerin belli şartlar altında organize olması ile β -tabakaları şeklinde kristalin bölgeler ortaya çıkar [4,5]. İpek fibroin molekülleri arasında β -tabakalarının oluşumu ipeğin üstün mekanik özelliklerinin başlıca nedenidir. Aynı tip kristalin bölgelerin sentetik polimerde ve jellerde oluşumu Osada ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve organik ortamlarda hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin rastgele kopolimerizasyon ile

kristalin bölgeler içeren hidrojelde elde edilmiştir. Bu hidrojelde şekil hafızasına sahip oldukları da rapor edilmiştir [6,25-33].

Kristalin bölgeler içeren hidrojelde eldesinde alternatif bir yöntem misel polimerizasyonu tekniğidir. Ancak bu teknikte, uzun alkil zincir uzunluğuna sahip hidrofobik monomerlerin miseller içerisinde çözündürülebilmesi gibi bir sorunla karşılaşmaktadır [18-20]. Son zamanlarda Okay ve grubu tarafından yürütülen çalışmada, 16 karbon atomundan fazla olan n-alkil akrilatlar, sodyum dodesil sülfat (SDS) surfaktanının oluşturduğu misel çözeltisi içerisinde NaCl elektrolitinin katkısıyla çözündürülebilmiştir [21]. SDS moleküllerinden oluşan misel çözeltisine NaCl eklenmesi sonucu misellerin boyutu büyütülmüş ve uzun yan zincirli hidrofobların misel çözeltisi içerisinde çözündürülmesi sağlanmıştır. Solucan tipi misel çözeltisinde çözündürülmüş uzun yan zincirli hidrofoblar ile AAm'in kopolimerizasyonu sayesinde suda çözünmeyen, ergodik olmama, yüksek uzama oranlarına dayanım ve kendini onarabilme gibi özelliklere sahip fiziksel çapraz bağlı hidrojelde üretilmiştir [21-24]. Kendini onarabilen fiziksel çapraz bağlı hidrojelde hidrofob içeriği, toplam monomerin molce %2 kadardır ve hidrofob içeriği arttıkça kendini onarabilme özelliği ortadan kalkmaktadır.

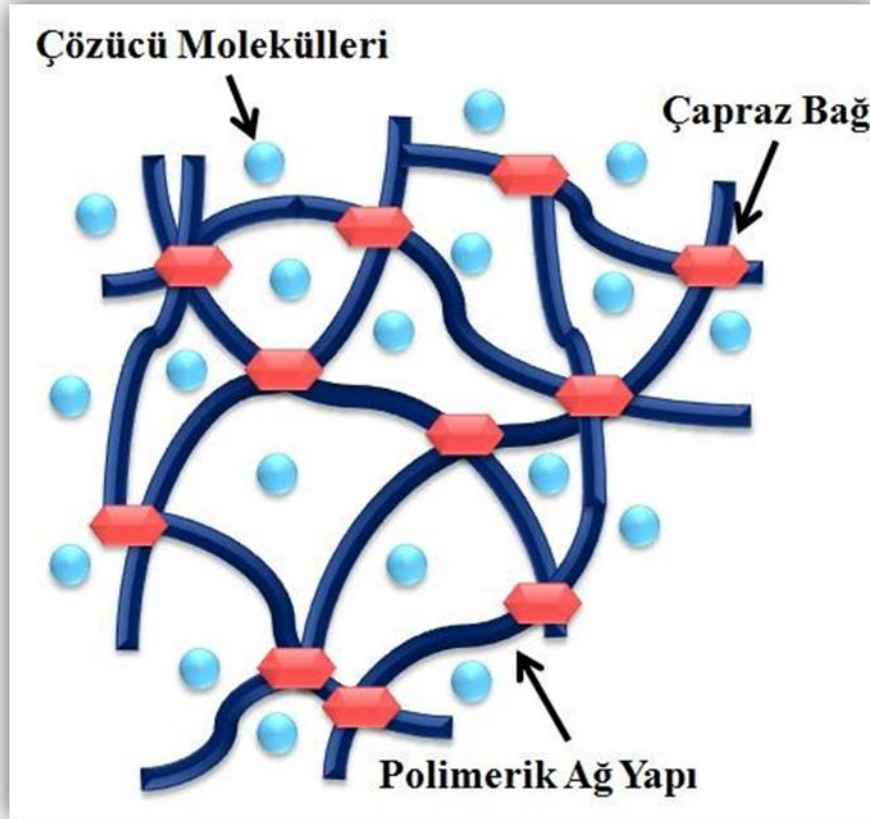
Bu tez çalışmasının amacı, sulu SDS-NaCl misel çözeltisi içerisinde n-oktadesil akrilat (C18A) ve akrilik asidin (AAc) kopolimerizasyonu sağlanılarak şekil hafıza özellikli kristalin bölgeler içeren C18A-AAc hidrojelde sentezlemektir. Hidrojelde kalıcı şeklini stabilize etmek için, çapraz bağlayıcı olarak N,N metilenbisakrilamid (BAAm), monomer çözeltisine eklenmiştir. Molce % 20 ile % 50 arasında değişen oranlarda hidrofobik monomer içeren hidrojelde % 61 – 84 su içerdikleri ve sıcaklığa bağlı olarak viskoz (G'') ve elastik (G') modüllerinin büyük değişim gösterdiği saptanmıştır. Örneğin, kristalin bölgelerinin erime sıcaklığı altında 10^7 Pa elastik modüle sahip C18A-AAc hidrojelde ısıtılması ile modül değerinin 10^4 Pa dolaylarına indiği ve değişimin tamamen tersinir olduğu gözlenmiştir [34]. Aynı şartlarda, ancak organik ortamda rastgele kopolimerizasyon ile Osada tarafından sentezlenen hidrojelde sıcaklığa bağlı modül değişimi 120 misli iken, bu çalışmada gözlenen 1000 misli modül değişimi uygulanan misel polimerizasyonu tekniğinin bir sonucudur. Diğer yandan, 60 °C'de deforme edilip akabinde soğutularak geçici bir şekil kazandırılan C18A-AAc jellerinin sıcaklığı tekrar 60 °C'ye çıkarıldığında 20 saniye içerisinde ilk şekline geri döndüğü, yani şekil hafıza

özelliğine sahip olduğu saptanmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışma sonucunda, Osada'nın organik ortamda sentezlediği jellere nazaran misel polimerizasyonu tekniği ile elde edilen jellerin daha güçlü şekil hafızasına sahip olduğu ortaya çıkmıştır [34].

2 TEORİK KISIM

2.1 Hidrojeller

Hidrojeller, su ile şişebilen çapraz bağlı ve 3 boyutlu polimerik ağ yapılarıdır. Başka bir ifadeyle, hidrofilik polimer ağ yapısı ile ağ yapı içindeki sudan oluşan iki bileşenli sistemlerdir [35,36]. Bu sistemde, polimerik ağ yapısı çözücünün jel dışına akmasını engellemekte, jelde hapsedilmiş çözücü ise ağ yapısının çökmemesini sağlamaktadır. Yani jellerde bulunan ağ yapısı jelin hareketini kısıtlarken, ağ yapıda hapsedilmiş çözücü ise jellerin hareketliliğini sağlamaktadır. Jeller, katı-sıvı arası bir davranış sergilemekte ve bu davranış kimyasal bileşimlerine bağlı olarak katı veya viskoz sıvı davranışına yakın olabilmektedir. Şekil 2.1’de polimerik jelin ağ yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1: Polimerik jel yapısının şematik gösterimi

Jeller, birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan bazıları çizelge 2.1’de belirtilmiştir:

Çizelge 2.1: Jellerin Sınıflandırılması [56].

Çaprazbağlanma sistemlerine göre	➤ Kimyasal çaprazbağlı jeller	Kovalent bağlar
	➤ Fiziksel çaprazbağlı jeller	Elektriksel Kuvvet
		Hidrojen Bağı
Polimer yapılarına göre	➤ Doğal jel	Protein
		Polisakkarit
	➤ Hibrid jel	Yapay Doku
		Yapay Kornea
	➤ Sentetik jel	Kontak Lens
		Silika Jeller
Düzenleniş biçimine göre	➤ Mikro jel	Molekül içi çapraz bağlanma
	➤ Makro jel	Moleküller arası çapraz bağlanma
Çözücü türüne göre	➤ Hava	Aero jeller
		Ksero jeller
	➤ Su	Hidrojeller
	➤ Organik	Organojeller

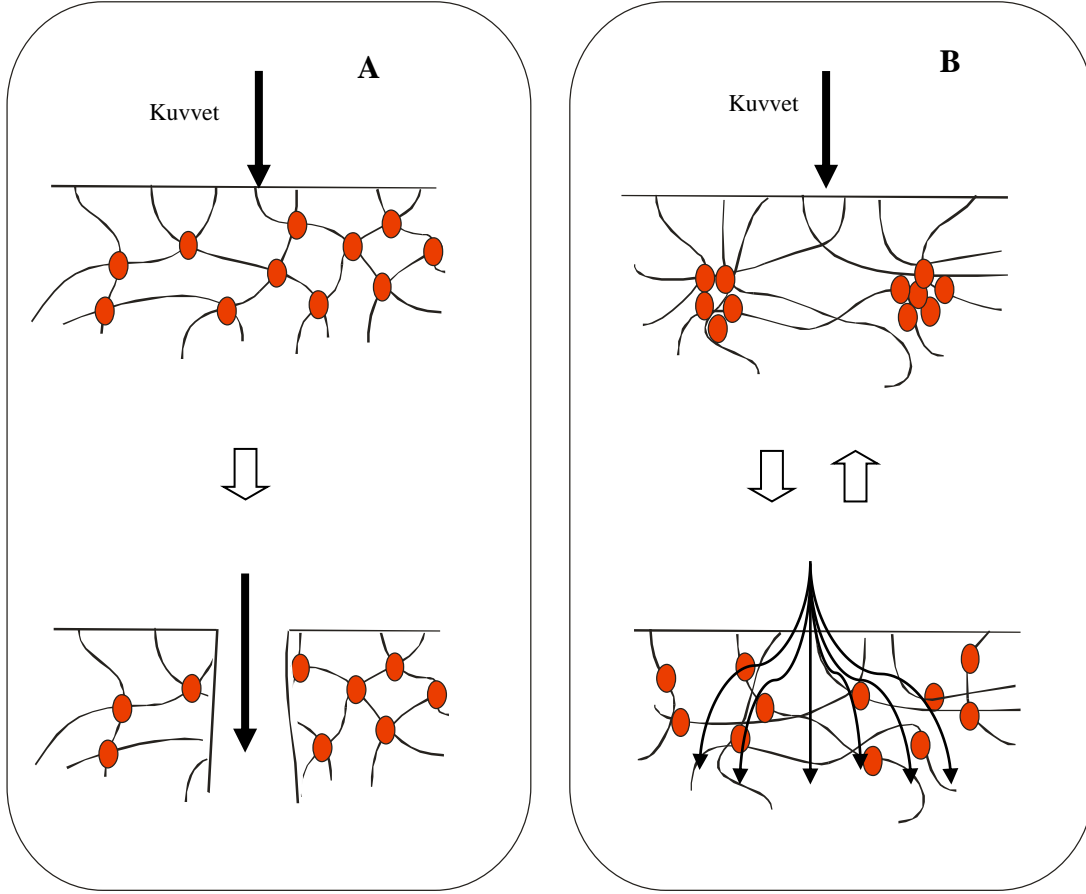
Hidrojeller, çapraz bağlı ağ yapıları nedeniyle yüksek absorpsiyon ve şişebilme yeteneklerine sahiptir. Süper absorban hidrojel, kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar suyu yapısında tutabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı zirai uygulamalarda su tutucu ajan ve yapay toprak olarak kullanılmakla birlikte, farmakolojide kontrollü

ilaç salınım uygulamalarında, kayak alanlarının yapımında yapay kar, hijyenik kişisel bakım ürünleri olarak kullanılmaktadır. Hidrojeller çevreden gelen uyarılara, özelliklerini veya şeklini değiştirerek cevap verebilmeleri nedeniyle akıllı jeller olarak da nitelendirilebilmektedir. Akıllı jeller çevre koşullarına (pH, sıcaklık, çözelti derişimi, çözücü, ışık, UV, elektrik alan, manyetik alan) olan duyarlılıklarına göre sınıflandırılır. Yapay organ üretimi, robotik aletler için yapay kas üretimi gibi gelecek vaat eden birçok teknolojik uygulamalara sahiptir. Hidrojellerin diğer bir özelliği, yüksek su içeriği, yumuşak ve elastik oluşu ile biyolojik dokulara benzerlik göstermesidir. Biyomalzeme alanında, biyolojik dokuları taklit edebilmek ve yapılarını aydınlatabilmek için kullanılan önemli bir malzemedir [37].

Yumuşak malzemelerin pek çok uygulama alanında, iyi mekanik özelliklere sahip hidrojel tasarlamak kritik önem taşımaktadır. Ancak, sıvı içerisinde çok fazla şişen hidrojeller genellikle çok kırılığandır. Küçük bir deformasyonda bile parçalanabilmesi, düşük mekanik dayanımına sahip olduğunu gösterir, bu da sentetik hidrojeller için büyük bir dezavantaj yaratır. Ayrıca sentez aşamasında oluşan çapraz bağlı noktaların jel yapısına homojen dağılmaması malzemenin dayanıklılığını son derece azaltmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda hidrojellerin mekanik özelliklerini geliştirmek ve kontrol edebilmek amacıyla çeşitli yöntemler ortaya çıkmıştır.

2.2 Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi

Mekanik özellikleri iyileştirilebilir hidrojel elde edilebilmesi için, ağ yapıda enerji dağılımını moleküler seviyede sağlayan bir mekanizma oluşturarak, viskoelastikliğin jelin bütününde oluşturulması sağlanmalıdır [37]. Klasik kimyasal çapraz bağlayıcı hidrojellere kuvvet uygulandığında, uygulanan kuvvet noktasında kırılma enerjisi oluşur ve bu enerji etkin hareket edemeyen sabit çapraz bağlar nedeniyle hidrojelin tüm noktasına dağılamaz. Biriken kırılma enerjisi mikroskobik boyuttaki çatlağı kırığa dönüştürür ve sonunda hidrojel parçalanır. Hareketli çapraz bağlar içeren yüksek tokluktaki hidrojellere kuvvet uygulandığında ise, çapraz bağ noktalarını oluşturan birimler ayrılarak kuvvetin jel boyunca dağılmasını sağlamakta, kuvvet kalktığında başlangıç konumlarına geri dönmektedir. Klasik kimyasal çapraz bağlı jellerin kırılma enerjisini depolayarak kırılması; fiziksel çapraz bağlı jellerin ise kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtmasının şematik gösterimi Şekil 2.2' de verilmiştir.

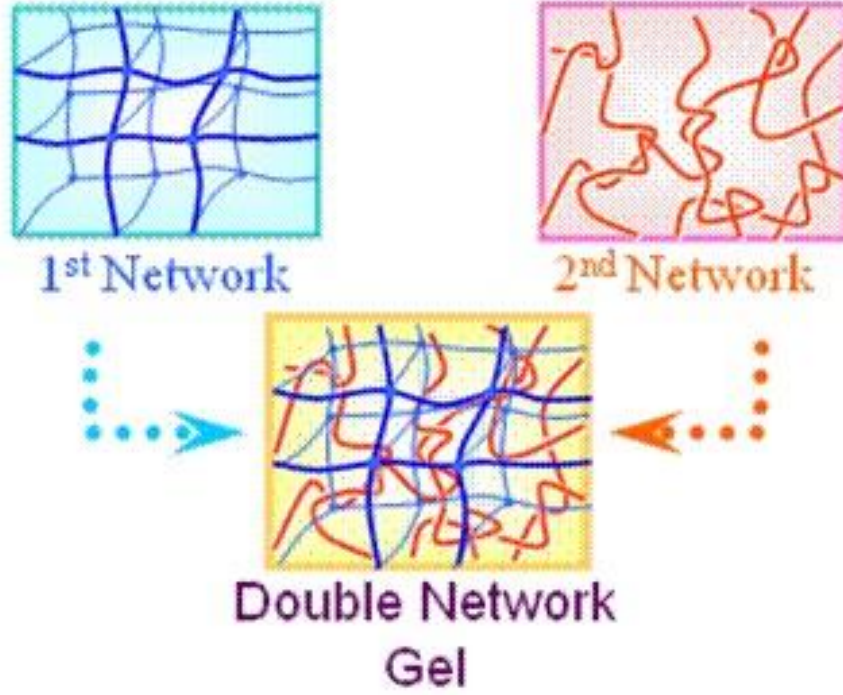


Şekil 2.2 : Hidrojel üzerinde uygulanan kuvvet ile kimyasal çapraz bağ kırılışının ve fiziksel çapraz bağ yardımı ile kırılma enerjisinin jele yayılımının şematik gösterimi. (A): Kimyasal çapraz bağ. (B): Fiziksel (Hidrofobik modifiye) çapraz bağ [57].

Son zamanlarda tok hidrojellerin eldesi için kullanılan 3 farklı yöntem göze çarpmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen jeller;

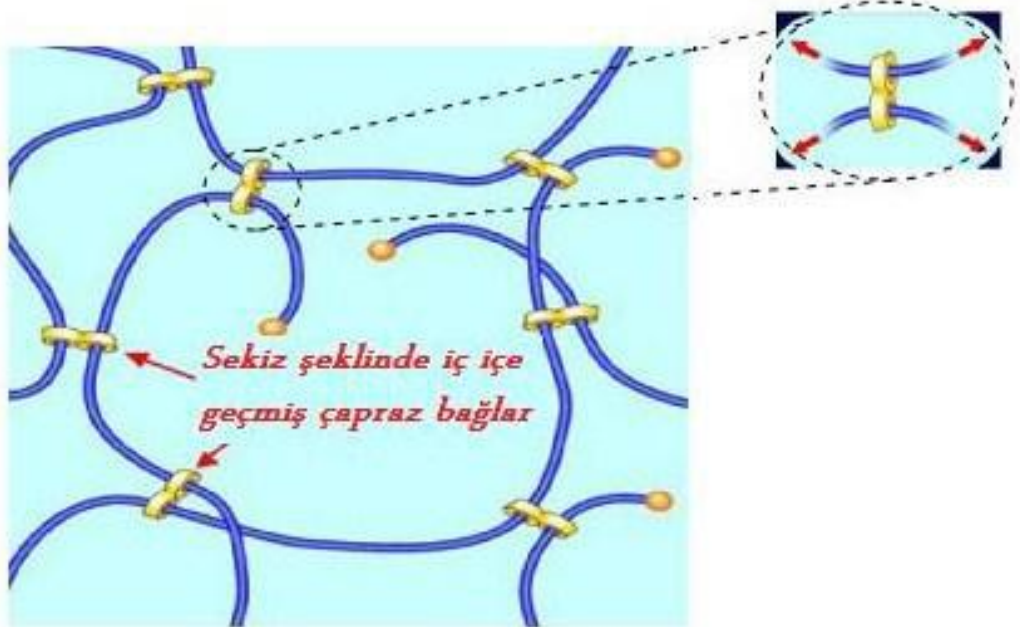
- Çift-ağyapılı (“double network”) jeller,
- Topolojik jeller ve
- Nanokompozit jeller’dir.

Çift ağ yapılı (double network-DN) jel, iç-içe geçmiş ağ yapıların (interpenetrating networks-IPNs) alt grubudur. DN jeller, biri esnek olmayan, yüksek derecede çapraz bağlı, diğeri ise esnek ve düşük derecede çapraz bağlı ağ yapı olmak üzere, iç içe geçmiş iki ağ yapıdan oluşmaktadır. DN jelleri şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmektedir. Jelin sertlik ve tokluk özellikleri, iki ağ yapısından her birinin bileşiminde yapılan değişiklikler ile kontrol edilebilmektedir. Bu durum DN jellerini uygulamalar için uygun kılmaktadır.



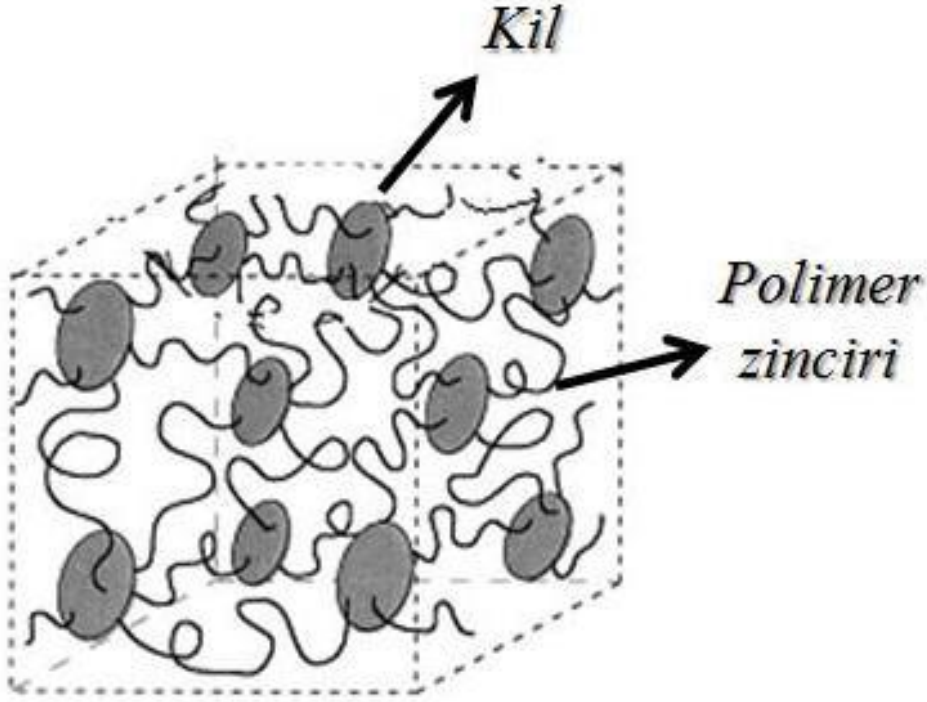
Şekil 2.3 : Çift-ağyapılı (DN) jelinin şematik görünüşü [58].

Topolojik (Topological, TP) jeller, ilk olarak Okumura ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar yerine, sekiz şeklinde topolojik olarak bir birinin içine geçmiş çapraz bağlar içeren ve bu çapraz bağların polimer zincirleri üzerinde kayarak hareket edebildiği jellerdir. TP jellerinin yapısı şematik olarak Şekil 2.4’ te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Topolojik (TP) jel yapısının şematik gösterimi [59].

Nanokompozit (Nanocomposite, NC) jeller, polimer, kil ve sudan oluşmaktadır. Hidrojel sentezinde kullanılan kil, diskler halinde ağ yapıda dağılarak çapraz bağ işlevi görmektedir. Şekil 2.5’ te NC jellerin yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Organik-inorganik ağ yapıları nedeniyle içerdikleri çok amaçlı çapraz bağlar ve kısa polimer zincirleri, bu jellerin mekanik dayanımının yüksek olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.5 : Nanokompozit (NC) jel yapısının şematik gösterimi [60].

Ancak yukarıda bahsedilen ve tok jellerin eldesini hedefleyen teknikler oldukça komplike olup jel üretimini zorlaştırmaktadır. Diğer yandan, dikkat çeken bir nokta ise, jelleri toklaştırmaya yönelik olan tüm bu tekniklerin jellerde yaratmaya çalıştığı ortak özellik, jel-içi mobilitenin artırılması yani çapraz bağ noktalarına deformasyon sırasında hareketlilik kazandırılmasıdır. Bu ortak özelliğin hidrodobik etkileşimlerle yaratılması, araştırma grubumuzun hidrofobik modifiye jeller çalışmalarının temelini oluşturmaktadır.

2.3 Hidrofobik Modifiye Hidrojeller

Hidrojellerin tokluğunu arttırmak için birçok yöntem öne sürülmüş ve mekanik dayanımı yüksek çift ağ yapılı, topolojik ve nanokompozit gibi bir çok hidrojel geliştirilmiştir (bkzn. Bölüm 2.2). Hidrofobik bloklar içeren hidrofilik polimer

zincirlerinin sentezi ile benzer şekilde yüksek mekanik dayanıma sahip ve aynı zamanda kendini iyileştiren hidrojel sentezlenebilmektedir. Bu jeller hidrofobik modifiye hidrojel olarak adlandırılmaktadır [21, 22].

Hidrofobik etkileşimler, polar olmayan hidrofoblar arasında meydana gelmekte ve su gibi polar bir çözücü içerisinde ortaya çıkmaktadır. Su molekülleri ile hidrofobik moleküller arasında meydana gelen itme kuvvetleri, hidrofobların kümelenmelerine (bir araya gelmelerine) neden olmaktadır [63]. Termodinamik açıdan hidrofobik moleküllerin suda dağılımlarından daha kararlı bir durum olan kümelenme davranışı, benzer şekilde hidrojel içerdiği hidrofobik bloklarda da meydana gelmektedir. Yani hidrofobik blokların bir arada durması, suda dağınık bir şekilde durmalarından daha olası bir durumdur. Hidrofobik bloklar arasında oluşan bu hidrofobik etkileşimler, oldukça kısa yaşam sürelerine sahiptir ve fiziksel çapraz bağ işlevi görmektedir [64].

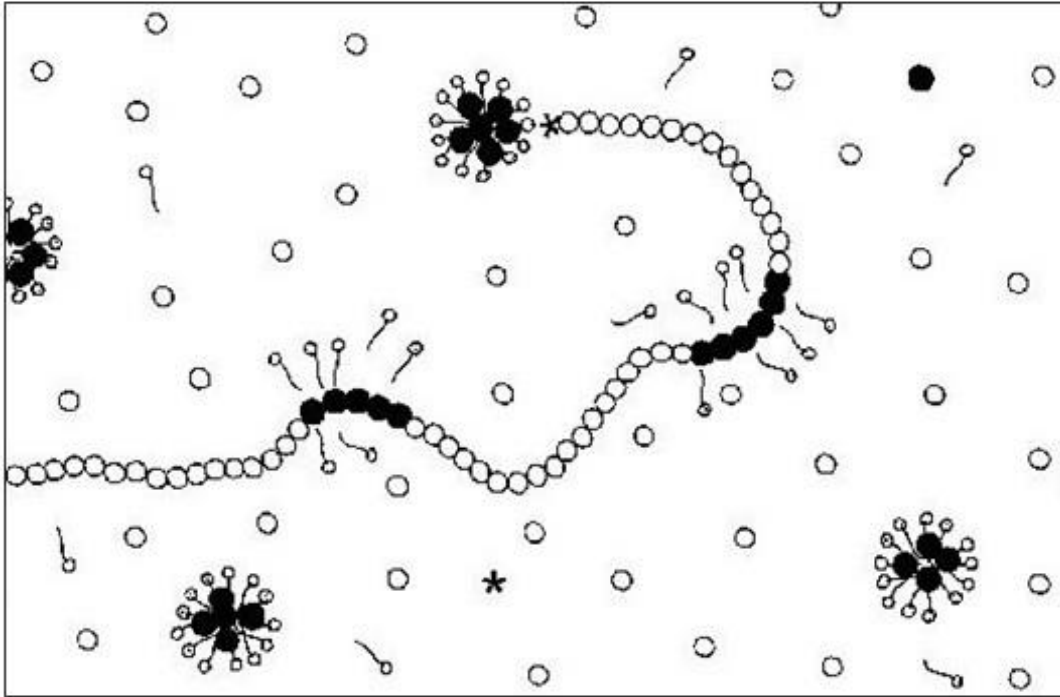
Kimyasal jeller içerdikleri sabit çapraz bağlar nedeniyle kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtamaz, depolarlar ve bunun sonucunda da kırılırlar [65,66]. Kimyasal jellerin kırılmaya karşı dirençleri oldukça düşüktür. Kimyasal çapraz bağların yerini hidrofobik kümelerin alması ile oluşan fiziksel çapraz bağlı jellerin elastik modül (G') değerleri değişmezken, viskoz modül (G'') değerlerinin arttığı görülmüştür [67]. G'' , malzemenin enerjiyi dağıtma kapasitesini ifade etmektedir. Sonuç olarak artan G'' değerleri, kimyasal jellerin aksine, hidrofobik etkileşimlerle oluşan fiziksel jellerde kırılma enerjisinin etkin olarak dağıtılmasını sağlayan bir mekanizmanın varlığına işaret etmektedir.

Hidrofobik etkileşimlerle oluşan polimerler, son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Yaygın olarak bilinen hidrofobik modifiye poliakrilamidler (HMPAAm) dışında, hidrofilik grubu akrilik asit (AAc) olan hidrofobik etkileşimli polimerler de çok nitelikli olmalarından dolayı büyük değer taşımaktadır. Ancak, su içinde hidrofobik monomerlerin çözünmemesi hidrofobik modifiye jellerin sentezinde karşılaşılan en büyük sorundur. Bu sorun Candau ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen miseller kopolimerizasyon tekniği ile aşılmıştır [10].

2.4 Miseller Kopolimerizasyonu

Miseller kopolimerizasyonu, hidrofobik bloklar içeren hidrofilik polimerlerin sentezi için kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte; hidrofobik monomer, surfaktan

moleküllerinin oluşturduğu miseller içerisinde, hidrofilik monomer ise su fazında çözülmektedir. Hidrofobik monomerin miseller içerisinde çözünmesi, ortamda yüksek hidrofob içeren bölgeler oluşmasına ve karışımda faz ayrımı olmaksızın saydam reaksiyon ortamı elde edilmesine neden olur. Reaksiyon ortamı makro ölçekte homojen olmasına karşın, mikro ölçekte heterojendir. Çünkü hidrofobların miseller içinde çözünmesi, reaksiyon ortamında hidrofob konsantrasyonu yüksek mikro bölgeler oluşmasına neden olur [69]. Dolayısı ile bu teknik, reaksiyon ortamında farklı komonomerlerin rastgele dağılması ile gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonundan ve surfaktan moleküllerinin kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonundan oldukça farklıdır. Sonuçta, yüksek hidrofobik monomer konsantrasyonuna sahip mikrobölgelerin oluşması, miseller kopolimerizasyonu ile hidrofilik polimer zincirleri üzerinde rastgele dağılmış hidrofobik bloklar elde edilmesine yol açmaktadır.



Şekil 2.6: Miseller polimerizasyonunun şematik gösterimi: hidrofilik monomer; (○),; hidrofobik monomer; (●), surfaktan; ⊙~~, başlatıcı; * [69].

Misel çözeltilerinde hidrofobik ile hidrofilik monomerlerin polimerleştirilmesi, serbest-radikal mekanizması ile sağlanır. Miseller kopolimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir [69]. Reaksiyonun olası ilerleyişi şu şekildedir:

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

Belirtilen reaksiyon adımları, büyüyen hidrofilik zincirde bulunan radikalın yaşam süresinin oldukça uzun olması nedeniyle, birçok kez tekrar eder.

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

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

Bağıntı 2.1' de S ve KMK, sırası ile surfaktan ve kritik misel konsantrasyonu; N_{agg} , misellerin agregasyon sayısını ifade etmektedir. N_H , aynı zamanda hidrofilik polimer zinciri üzerinde oluşturulan hidrofobik blokların her birine ait hidrofobik ünite sayısını, başka deyişle hidrofobik blok uzunluğunu ifade etmektedir. Ortamda bulunan hidrofobik monomer veya surfaktan konsantrasyonlarının değiştirilmesi ile farklı uzunluklarda hidrofobik blok içeren hidrofilik polimerler sentezlenebilmektedir [70]. Polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok miktarı (L), bir diğer önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır ve aşağıda belirtildiği üzere hesaplanır:

$$L = \frac{f_{HM} N}{N_H} \quad (2.2)$$

f_{HM} , toplam monomer karışımının içerdiği hidrofobik monomerin mol kesrini; N ise polimerin zincir uzunluğunu ifade etmektedir. Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda, misellerdeki yüksek hidrofob konsantrasyonu nedeniyle, hidrofobların polimer üzerinde bloklar halinde dağılmasının olası bir durum olduğu ortaya koyulmuştur [71-78]. Bu sayede miseller kopolimerizasyonu ile farklı fiziksel ağ yapıları sahip ve buna bağlı olarak farklı özellikler gösteren kopolimerler elde edilebilmektedir.

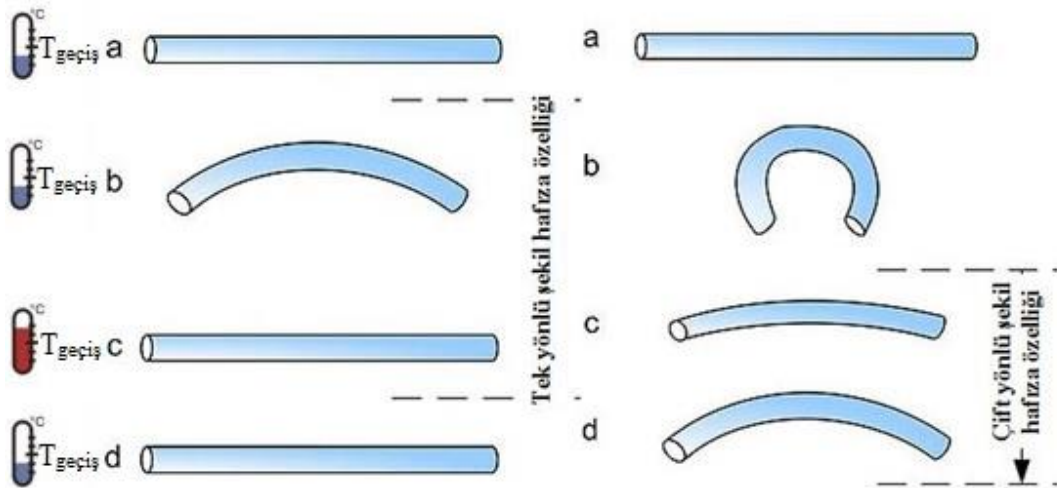
Hidrofobik modifiye jellerin miseller tekniği kullanılarak geliştirilmesinde Okay ve araştırma grubunun katkısı büyüktür. Geçmişten günümüze Okay grubunun hidrofobik modifiye jel çalışmaları incelendiğinde; 2009'da ilk defa, miseller kopolimerizasyonu yöntemi ile hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojelini sentezlemiştir. Sentezde, alkil zincir uzunluğu dört karbondan büyük olan hidrofobik monomerler kullanılmıştır. Hidrojelin klasik PAAm hidrojeline kıyasla çok daha tok olduğu belirlenmiştir. [57]. 2011'de ilk defa otonomik olmayan, içsel kendini onarma özelliği olan HMPAAm hidrojelini elde etmiştir. Bu çalışmada 18 ve 22 karbonlu alkil zincir uzunluğuna sahip hidrofobik monomerler miseller içerisinde çözündürülebilmektedir. Çözündürme işlemi misel çözeltisine eklenen NaCl ile sağlanmıştır. [21]. Bu tez çalışması kapsamında ise miseller polimerizasyonu tekniği kullanılarak kristalin bölgelere sahip şekil hafızalı C18A-AAc hidrojelini literatürde ilk olarak sentezlenmiş ve tanımlanmıştır [34].

2.5 Şekil Hafıza Özelliği

Şekil hafıza özelliği, akıllı malzemelerde ilk şeklini hatırlama yeteneği olarak bilinir. Şekil hafıza özelliğine sahip malzemeler, deforme olup geçici şekil aldıktan sonra ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, iyon sertliği, pH değişimi veya lazer aktivasyon gibi bir dış uyarı ile tekrar kalıcı şekline geri dönebilmektedir [38]. Bu malzemeler, alaşım, polimer ve seramik malzemeler olabilir. Şekil hafıza özelliği ilk olarak, 1941 yılında Vernon'un yayınladığı bir patentte bahsedilmiştir [39]. Ardından 1951 yılında Chang ve Reed tarafından tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahip altın-kadmiyum alaşımı bulunmuştur [40]. Çift yönlü şekil hafıza özelliğinin bulunması 1963 yılında Buehler tarafından yapılan Ni-Ti alaşımında görülmüş ve ticari olarak Nitinol ismini almıştır [41]. Şekil hafızalı alaşımların sert olması, işleme sırasında zorluk çıkarması ve geçiş sıcaklığının esnek olmamasından ötürü şekil hafızalı

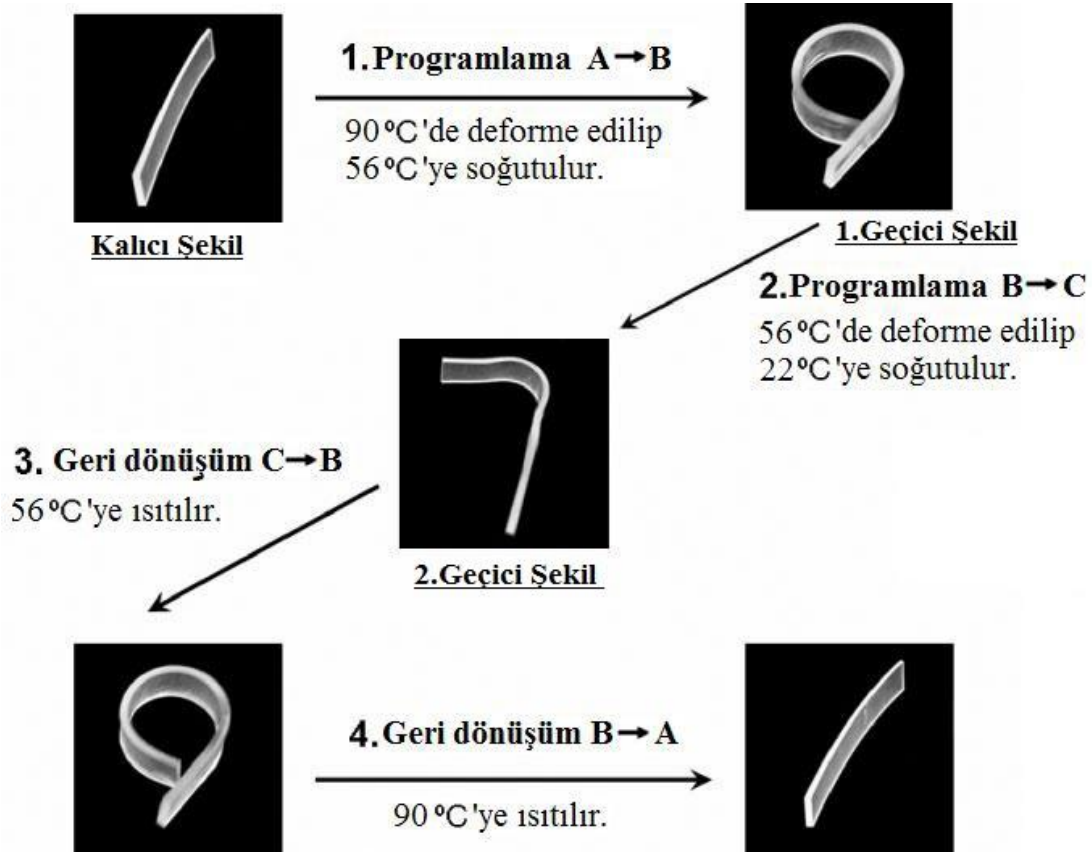
polimerler ortaya çıkmıştır [39]. Şekil hafızalı polimerler, alaşımlara nazaran şekil hafıza etkisini daha kısa sürede gösterir ve geçici şekil için yapılan deformasyona daha fazla izin verir [38]. Ayrıca şekil hafızalı polimerler, biyobozunur ve biyouyumlu olma potansiyelinin yanında düşük yoğunluklu ve düşük maliyetlidir [43]. 1997 yılında, şekil hafızalı polimerleri daha dayanıklı hale getirmek amacıyla şekil hafızalı kompozit yapımı önerilmiştir ve poliüretan ile ilk tek yönlü şekil hafızalı kompozit yapılmıştır [39].

Şekil hafıza özelliği tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tek yönlü şekil hafıza özelliğinde, malzeme geçiş sıcaklığı ($T_{geçiş}$) üstüne çıkartılmadan deforme edilir ve o şekilde sabit kalır. Geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında orijinal şeklini hatırlar, ancak tekrar soğutulduğunda $T_{geçiş}$ altında deforme edilmiş şeklini hatırlayamaz. Eğer tekrar soğutulduğunda, $T_{geçiş}$ altında deforme edilmiş şeklini hatırlıyorsa, çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahiptir. Tek ve çift yönlü şekil hafıza özelliği şekil 2.13'te gösterilmiştir [44].



Şekil 2.7 : Tek - çift yönlü şekil hafıza özelliği (a) kalıcı şekil (b) geçici şekil (c) tekrar ısıtma sonrası alınan şekil (d) tekrar soğutma sonrası alınan şekil [44].

Yeni gelişmekte olan bir diğer özellik ise, şekil hafızalı polimerlerin sadece iki şekil (geçici ve orijinal) almasına ek olarak üçüncü bir şekli daha aklında tutmasıdır. Bu özelliğe sahip olan polimerlere üçlü şekil hafızalı polimerler denmektedir [45, 46]. Şekil 2.8'de bir örneği verilmiş olan üçlü şekil hafızalı polimer, iki adet çift yönlü şekil hafıza özelliği olan epoksi polimerlerinin iki katman şeklinde birbirlerine karıştırılması sonucu oluşmuştur [47].



Şekil 2.8 : Üçlü şekil hafıza gösteren polimerin aşamaları [47].

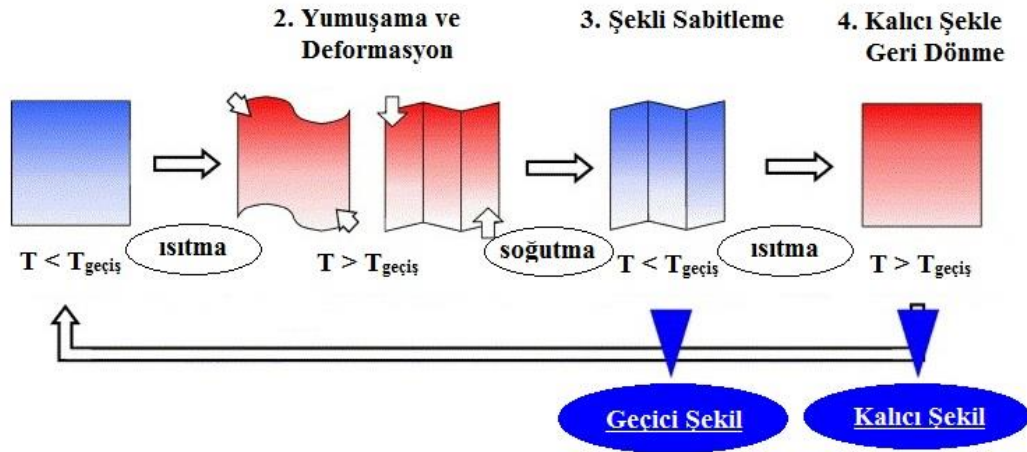
2.5.1 Şekil Hafızalı Polimerler

Polimerler, viskoelastik malzemelerdir ve dış kuvvetin sebep olduğu deformasyona maruz kaldığında zamana bağlı bir davranış gösterirler. Böylece önceden uygulanmış dış kuvvetin etkisiyle malzemenin şekli değişir ve malzemede hafıza olgusu oluşur [48]. Polimerik malzemelerin tipik şekil hafıza özelliği, kauçuk elastikiyetine sahip olmasından ileri gelir. Bir kauçuk, şiddetli bir deformasyondan sonra bile ilk şekline geri döner. Buna karşılık plastikler, çekme veya bükme hareketlerinden sonra yavaşça ilk şekline geri dönerler. Bir polimerin hem moleküler hem de supra moleküler yapısının amaca uygun bir şekilde düzenlenmesi ile hafıza kapasitesini genişletmek ve hatta şekil hafıza fonksiyonu kazandırmak mümkündür. Malzemelerin şekil hafıza özelliğini gösterebilmeleri için fiziksel veya kimyasal çapraz bağlı olması gerekir. Burada, fiziksel ve kimyasal bağlar ile oluşan çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin konumunu sabitleyerek ağ yapımının oluşmasını sağlar. Termal, kimyasal ve fiziksel gibi dış uyaranların oluşturduğu şekil hafıza fonksiyonlarında, bütün deformasyonlar polimer ana zincirlerinin stereoskopik

konumlarının değişimine bağlıdır. Sonuç olarak, ana zincirin konumu korunmazsa, polimerler Şekil hafıza özelliklerini gösteremezler [49].


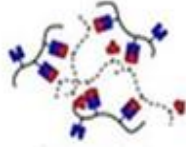
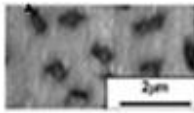

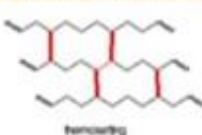






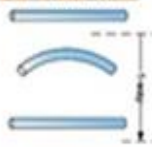


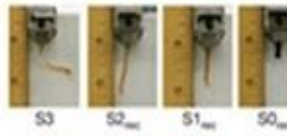

Şekil hafızalı polimerlerin genel formu, kalıcı ve geçici olmak üzere iki çeşit Şekle sahiptir. Kalıcı Şekil çapraz bağ noktaları tarafından belirlenirken, geçici Şekli dönüşüm segmentleri belirler. Malzeme, ilk olarak kalıcı Şeklinde bulunmaktadır. Malzeme geçiş sıcaklığının ($T_{geçiş}$) üzerinde ısıtılıp, deformasyon yoluyla geçici Şekline sabitlenir. Şekil hafızalı polimerlerde, $T_{geçiş}$ genelde camsı geçiş sıcaklığı (T_g ; genelde amorf yapılarda) ya da erime sıcaklığı (T_m ; genelde kristal yapılarda) olmaktadır [39,50]. Ayrıntılı olarak Şekil hafıza mekanizması 4 basamaktan oluşur (bakınız: Şekil 2.9)

1. Geçiş sıcaklığı üzerinde polimer esnek bir yapıdadır ve sabit bir kuvvet ile kolayca Şekil verilebilir.
2. Geçici Şeklin verildiği sabit kuvvet altında, polimer direk soğutulduğunda (geçiş sıcaklığının altına düşürüldüğünde) geçici Şekil olduğu gibi korunur.
3. Soğuma tamamen gerçekleştikten sonra malzemenin Şeklini koruması için herhangi bir dış kuvvete ihtiyacı yoktur. Bu geçici Şekilde, polimer katı ve serttir.
4. Geçici Şekilden kurtulmak için geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılır ve malzeme ilk Şekline geri döner. Bu sırada polimer esnek ve yumuşaktır. Hiçbir kuvvet uygulanmadan soğutulursa kalıcı Őekliyle sert ve katı hale dönüşür.



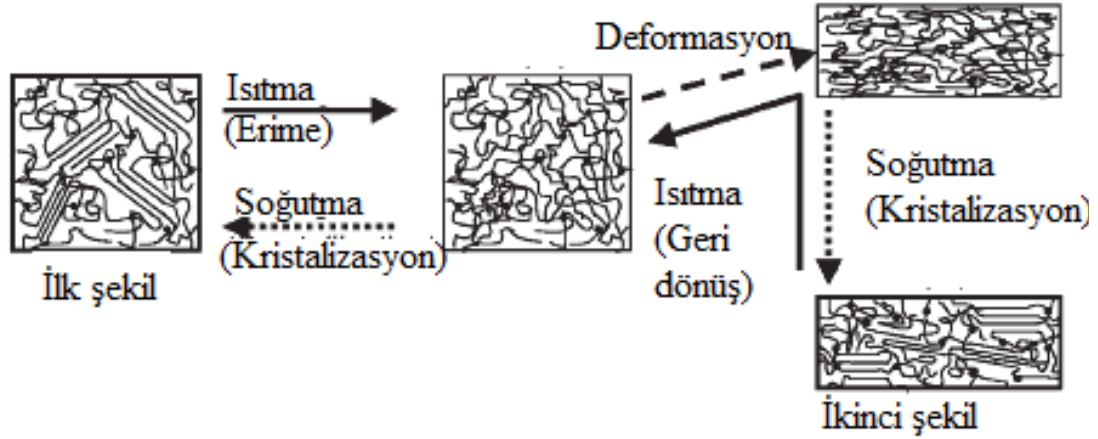
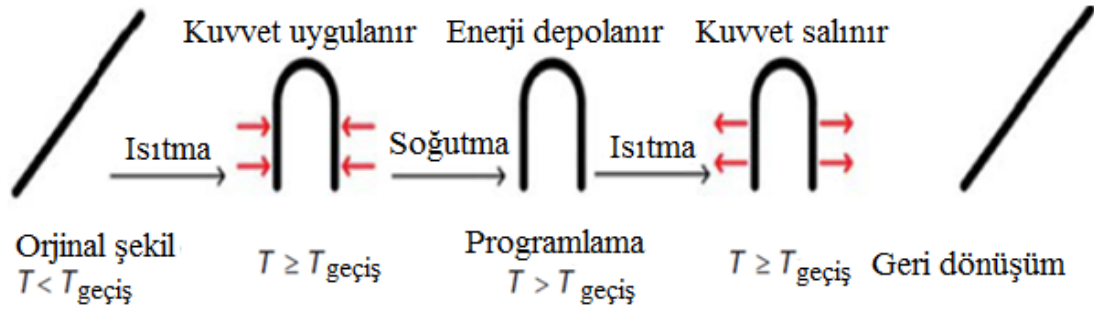
Şekil 2.9 : Şekil hafıza etkisinin Şematik gösterimi [38].

Şekil hafızalı polimerlerin sınıflandırılması farklı skalalara göre ele alınmaktadır. Şekil 2.10'da Şekil hafızalı polimerler dış uyaranlara, polimerizasyon yöntemine ve oluşan yapısına ve Şekil hafızalı fonksiyonelliğine göre sınıflandırılmıştır. Şekil hafızalı polimerlerin en çok bilinen türü sıcaklığa duyarlı olanlarıdır.

Polimerizasyon Yöntemine ve Oluşan Yapısına göre SMP'ler	Dış Uyarılara göre SMP'ler	Şekil Hafıza Fonksiyonelliğine göre SMP'ler
<p>Blok Kopolimer</p>  <p>Supramoleküler Polimer</p>  <p>Polimer Karışımı / Kompozit</p>  <p>Polimer IPN / Semi IPN</p>  <p>Çaprazbağlı Homopolimer</p> 	<p>Sıcaklık</p>  <p>Elektrik</p>  <p>Magnetik</p>  <p>Su</p>  <p>Işık</p>  <p>İndirgenme-Yükseltgenme</p>  <p>1) Termal Duyarlı</p> <p>2) Suya Duyarlı</p> <p>3) Işığa Duyarlı</p> <p>4) Redoks Tepkimesine Duyarlı</p>	<p>Tek Yönlü SME</p>  <p>İki Yönlü SME</p>  <p>Üçlü Şekli SME</p>  <p>Çoklu Şekli SME</p>  <p>Çok İşlevselli SME</p> 

Şekil 2.10 : Şekil Hafıza Polimerlerinin sınıflandırılması, SMP: Şekil hafızalı polimerler, SME: Şekil hafıza etkisi [51].

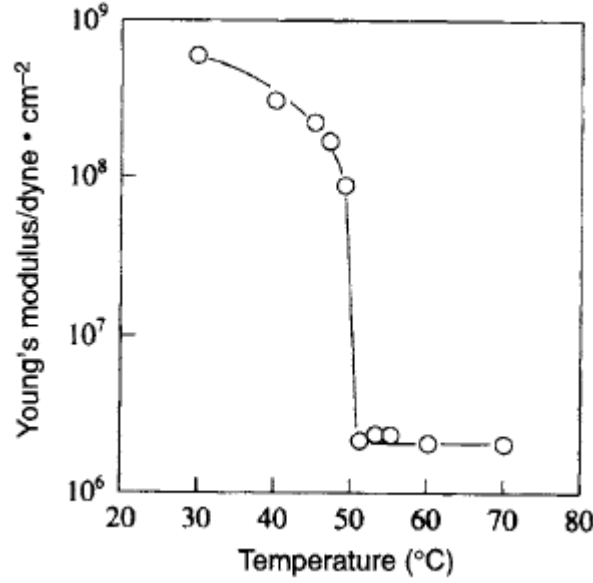
Sıcaklık ile aktive olan şekil hafızalı polimerler genellikle yarı kristalin yapıdadırlar. Bu polimerler için $T_{geçiş}$ genellikle erime sıcaklığı (T_m) seçilir. Kristalin faz, sıcaklığın T_m üzerine çıkması sonucu erir ve amorf faz'a geçiş yapar. Polimer bu sırada, dışarıdan uygulanan kuvveti, enerji olarak absorbe eder. T_m 'in altındaki bir sıcaklığa inildiğinde, kristaller tekrar oluşarak geçici şekil sabitlenir ve orijinal şekil hafızaya kaydedilir. Polimere geçici şekil verilmesi için uygulanan kuvvetin kaldırılmasından sonra, zincir içerisinde kalan amorf yapılar, polimer orijinal şekline dönecekmiş gibi davranmasına sebep olmaktadır. Polimer tekrar T_m üzerine ısıtıldığında absorbe edilmiş olan enerji açığa çıkar ve polimer orijinal şekline geri döner. Bu sistematik şekil 2.11'de gösterilmiştir [52].



Şekil 2.11 : Şekil hafıza mekanizmasının termomekanik döngüsünün şematik gösterimleri [38].

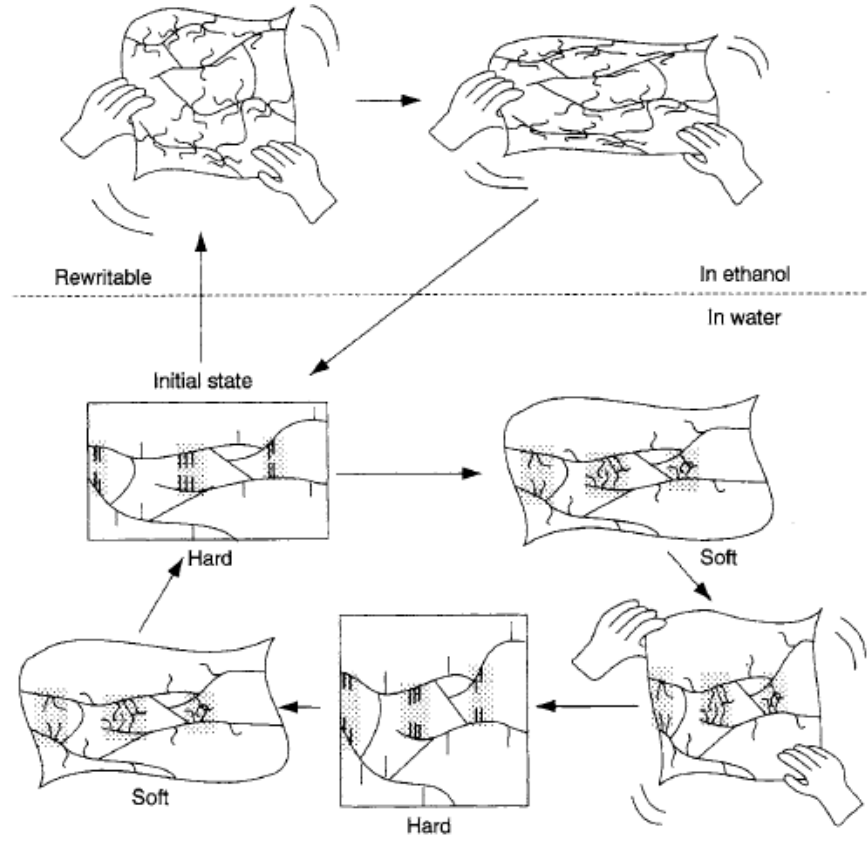
2.5.2 Şekil Hafızalı Polimerik Jeller

Jelin makroskopik boyuttaki morfolojik değişimleri, tersinir şişme ve büzülme değişimlerine benzerdir. Çözücünün ağ yapı içine difüzyonu sınırlayıcı bir adım olduğundan dolayı dış uyaranların sebep olduğu deformasyon oranı düşük olur. Son zamanlarda moleküler seviyede düzenli yapıya sahip şekil hafızalı jeller ve onların dış uyaranlara verdiği cevap hızları geliştirilmiştir. Hidrofilik akrilik asit (AAc) ile hidrofobik oktadesil akrilat (C18A)'ın çapraz bağlı kopolimerizasyonu ile oluşan C18A-AAc jeli, düzenli yapıda bulunan şekil hafızalı polimerik jellerin bir örneğidir. C18A-AAc jeli sulu yapıda olmasına rağmen, hidrofobik etkileşimler nedeniyle hidrofobik yan zincirleri düzenli bir yapı oluşturur [25,54]. Bu jel, 49 °C'de kristalin-amorf geçişi gösterir ve bu geçiş sırasında jelin mekanik özellikleri değişir. Şekil 2.12'de şişmiş jelin sıcaklığa bağlı modül değişimi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, C18A yan zincirleri erir ve jelin Young modülü aniden düşer ve jel yumuşar. Modülün bu düzenli-düzensiz geçişi tersinir bir şekilde gerçekleşir.



Şekil 2.12 : C18A-AAC jelinin sıcaklığa bağlı young modülü [49].

Suda şişmiş jelin ana zincirinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $-68\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir, kuru durumdaki jelin T_g 'si ise $108\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Jel suda şiştikçe T_g değeri düşer yani ana zincirin hareketi kolaylaşır. Ana zincirin esnek olmasından dolayı $T_{geçiş}$ altında, C18A yan zincirleri rahat bir şekilde düzenlenir ve kristalin bölgeler oluşturur. Kristalin bölgeler içeren jelin mekanik özelliği C18A yan zincirleri belirler. Ancak jel $T_{geçiş}$ üstünde ısıtıldığında, yan zincir kristalleri erir ve ana zincir hareket etmeye başlar. Dışardan bir kuvvet uygulandığında, jel kolayca deforme olur. Bu arada, jelin geçiş sıcaklığı altında geçici bir şekil kodlanırsa, yan zincirler kristallenir ve fiziksel çapraz bağ oluşur. Ana zincirler kendi konformasyonlarında kısıtlanır ve indirgenmiş entropik durumda sabitlenir. Bu şartlar altında jel geçiş sıcaklığı üstünde yeniden ısıtıldığında, C18A yan zincir kristalleri erir ve ana zincirin entropisi artar. Bütün ana zincirlerin hareketlerinin toplamı makroskopik şeklin geri dönmesi için itici bir kuvvet olur. Jelin C18A yan zincirleri, suyu sevmeyen kristalin bölgeler oluşturur. Bundan dolayı, $T_{geçiş}$ üstünde bile, jelin mekanik bütünlüğü hidrofobik etkileşimlerden dolayı devam eder. Buna rağmen oda sıcaklığında amfoterik etanol içerisinde şişirildiğinde, C18A bölgeleri kolayca ayrışır. Bu durumda suya konulan jellerin C18A bölgeleri yeniden düzenlenir ve böylece jelin yeni bir hafızası olur. Bu sebeple C18A-AAC jeline yenilenebilir şekil hafıza malzeme denilebilmektedir. Jelin kuru durumunda, şekil hafıza etkisi ortaya çıkmaz [49].



Şekil 2.13 : Etanol ve su içerisinde C18A-AAc jelinin yan zincir gruplarının davranışı [49].

Yukarıdaki paragraflarda bahsedilen ve Osada tarafından geliştirilen şekil hafızalı jeller organik ortamda C18A ile AAc monomerlerin rastgele kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Dolayısıyla, C18A hidrofobik uniteleri polimer ağ yapı boyunca rastgele dağılmış bir durumdadır. Bu tez çalışması kapsamında ise, kristalin bölgeler içeren şekil hafızalı hidrojjeller literatürde ilk olarak miseller polimerizasyonu tekniği uygulanarak elde edilmiştir. Miseller polimerizasyonu tekniği sayesinde, hidrofobik gruplar polimer yapısına bloklar halinde girmiş ve çok güçlü şekil hafızalı jeller ortaya çıkmıştır.

3 DENEYSEL KISIM

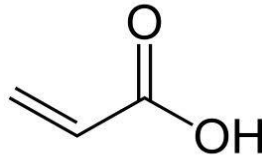
3.1 Kimyasal Malzemeler

Hidrojel sentezlerinde kullanılan hidrofobik ve hidrofilik monomerler, başlatıcılar, ve surfaktan aşağıdaki bölümlerde belirtilmiştir.

3.1.1 Hidrofilik Monomerler

Akrilik Asit

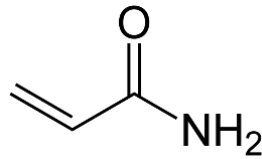
Molekül ağırlığı 72,06 g/mol ve yoğunluğu 1,05 g/ml olan akrilik asit (AAc, Merck) hidrojel sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Akrilik asidin (AAc) yapısı

Akrilamid

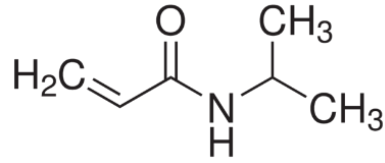
Molekül ağırlığı 71,07 g/mol ve yoğunluğu 1,13 g/ml olan akrilik asit (AAM, Merck) hidrojel sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2 : Akrilamidin (AAM) yapısı

N-izopropil Akrilamid

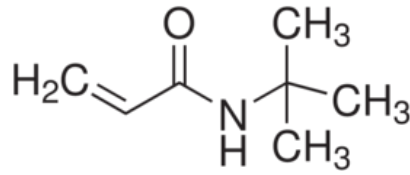
Molekül ağırlığı 113,16 g/mol olan %97 saflıktaki N-izopropil akrilamid (NIPA, Sigma Aldrich) hidrojel sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : N-izopropil Akrilamidin (NIPA) yapısı

Tert-butil akrilamid

Molekül ağırlığı 127,18 g/mol olan %97 saflıktaki N-tert-butil akrilamid (TBA, Sigma Aldrich) hidrojel sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.

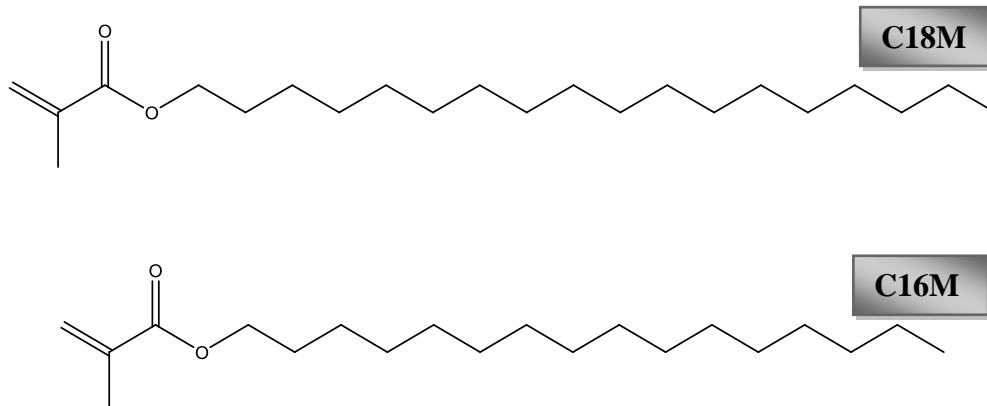


Şekil 3.4 : N-tert-butil akrilamidin (TBA) yapısı

3.1.2 Hidrofobik Monomerler

Stearil metakrilat

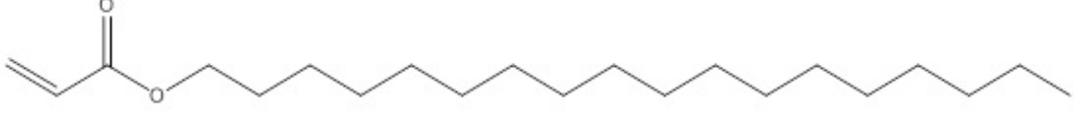
Çözünürlük denemelerinde ve hidrojel sentezinde hidrofobik monomer olarak kullanılan teknik seviye stearil metakrilat (C17.3M, Aldrich), molce % 65 *n*-oktadesil metakrilat (C18M, $M_A = 338,57$ g/mol) ve % 35 *n*-hekzadesil metakrilat (C16M, $M_A = 310,287$ g/mol) içerir. Moleküllerin zincir uzunluklarının ortalaması olan 17.3, monomerin karbon sayısını tanımlayan sayı olarak kullanılmıştır. Erime noktası 18-20 °C'dir.



Şekil 3.5 : Stearil metakrilatın (C17,3M) yapısı

N-Oktadesil akrilat

Çözünürlük denemelerinde ve hidrojel sentezinde hidrofobik monomer olarak kullanılan n-oktadesil akrilat (C18A, Aldrich) molekül ağırlığı 324,54 g/mol'dür. Erime noktası 32-34 °C'dir.

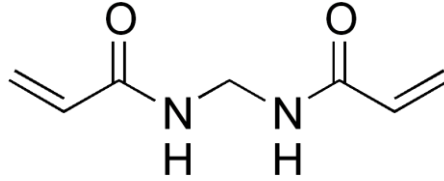


Şekil 3.6 : Oktadesil akrilatın (C18A) yapısı

3.1.3 Jel Sentezinde Kullanılan Diğer Kimyasallar

Çapraz Bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid)

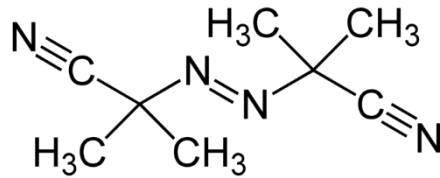
Rastgele ve miseller yöntemiyle sentezlenen jellerde çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (BAAm, Merck) kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 154,17 g/mol'dür.



Şekil 3.7 : N,N'-metilenbisakrilamid'in (BAAm) yapısı

Başlatıcı 1 (Azobisisobutironitril)

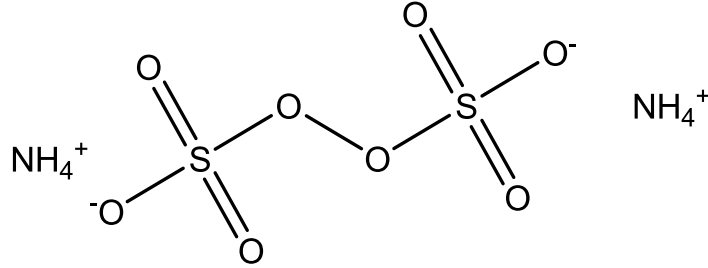
Molekül ağırlığı 164,21 g/mol olan azobisisobutironitril ($[(CH_3)_2C(CN)]_2N_2$, Merck) rastgele kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen jellerde başlatıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.8 : Azobisisobutironitril'in (AIBN) yapısı

Başlatıcı 2 (Amonyum persülfat)

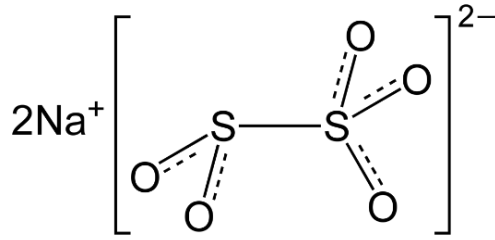
Molekül ağırlığı 228,20 g/mol olan amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈, Merck) miseller kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen jellerde başlatıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.9 : Amonyum persülfatın (APS) yapısı

Hızlandırıcı (Sodyum metabisülfid)

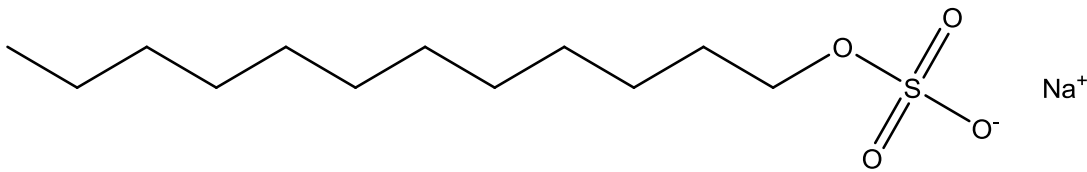
Molekül ağırlığı 190,01 g/mol olan sodyum bisülfid (Na₂S₂O₅, Merck), miseller kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen jellerde hızlandırıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.10 : Sodyum metabisülfidin yapısı

Yüzey aktif madde (Sodyum dodesil sülfat)

Molekül ağırlığı 288,38 g/mol olan sodyum dodesil sülfat (SDS, Merck), miseller kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen jellerde anyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.11 : Sodyum dodesil sülfatın (SDS) yapısı

3.2 Hidrojellerin Sentezi

3.2.1 Rastgele Kopolimerizasyon ile Hidrojel Sentezleri

Rastgele kopolimerizasyonda kristalin bölgeler içeren hidrojeller, BAAM çapraz bağlayıcısı ve AIBN başlatıcısı kullanılarak, hidrofobik monomerin organik ortamda (etanol) gelişi güzel bir şekilde polimer zincirine katılmasıyla elde edilmiştir. İlk aşamada, 17,3 ve 18 karbonlu uzun alkil yan gruplarına sahip hidrofobik monomerler ile akrilik asidin (AAc) kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek suda şişen hidrojeller sentezlenmiştir. İkinci aşamada yan gruplardan 18 karbonlu monomer (C18A) miktarı sabit tutularak ana zincirde AAc dışında akrilamid (AAm), tert-butil akrilamid (TBA), N-izopropil akrilamid (NIPAAm) gibi farklı monomerler kullanılmıştır. Rastgele kopolimerizasyon ile hidrojel sentezleri aşağıdaki reaksiyon şartlarında yapılmıştır;

Toplam monomer konsantrasyonu	= 3 M
Çapraz bağ konsantrasyonu	= $3 \cdot 10^{-2}$ mol / Litre
Başlatıcı (AIBN) konsantrasyonu	= $3 \cdot 10^{-2}$ mol / Litre
Reaksiyon çözücüsü	= Etanol
Reaksiyon süresi	= 48 saat
Reaksiyon sıcaklığı	= 50 °C

Rastgele kopolimerizasyon çalışmasında, çeşitli hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin katılımıyla elde edilmek istenilen jellerin sentezinde öncelikle, kullanılacak olan hidrofilik ve hidrofobik monomerler seçilmiştir. Belirlenen monomerler, çapraz bağlayıcı (BAAM), başlatıcı (AIBN) ve etanol çözücüsü bir balonjojeye konulmuş ve karıştırıcı ünitesi yardımı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan homojen çözelti, reometrede yapılacak ölçümler için 0.5x8x8 mm boyutlarındaki cam plakalar arasına, şişme davranışları ve diğer ölçümler için plastik şırıngalara aktarılmış ve 50 °C'deki etüvde 2 gün süresince polimerleşmeye bırakılmıştır. 2 günün sonunda etüvden dışarı alınan jeller şırıngadan ve plakadan çıkartılıp istenilen boyutta kesilmiştir. Jel içerisinde reaksiyona girmemiş monomerlerin çıkması için, kesilen jeller etanol çözeltisinde 5 gün bekletilmiş, ardından yaklaşık 10 gün su içerisinde tutularak şişme dengesine ulaşması sağlanmıştır. Çizelge 3.1'de rastgele kopolimerizasyon ile C18A-AAc jelinin sentezinde 10ml'lik monomer-başlatıcı

çözeltisinde bulunan kimyasal malzemelerin mol ve ağırlık cinsinden miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Rastgele polimerizasyonu ile hazırlanan C18A-AAc jelinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin miktarı. $C_o = 3 \text{ mol / Litre}$, $C_{C18A} = \%35 \text{ mol}$, polimer çözeltisi hacmi = 10 ml.

	Mol	Ağırlık
Toplam monomer (C18A + AAc)	0,03 mol	4,81294 g
Hidrofobik monomer: C18A	0,0105 mol	3,40777 g
Hidrofilik monomer: AAc	0.0195 mol	1,40517 g
Çapraz bağlayıcı: BAAm	3×10^{-4} mol	0,0463 g
Başlatıcı: AIBN	3×10^{-4} mol	0,0493 g

- Rastgele polimerizasyon çalışmasında ortaya çıkan sonuçlar temel alınarak (bakınız Bölüm 5.1), hidrofobik monomer olarak N-oktadesil Akrilat (C18A) ve hidrofilik monomer olarak Akrilik Asit (AAc) uygun bulunmuş, bir sonraki miseller kopolimerizasyon sentezinde sadece bu monomerler kullanılmıştır.

3.2.2 Miseller Kopolimerizasyonu ile Hidrojel Sentezleri

BAAm çapraz bağlayıcısı ve APS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ başlatıcı sistemi kullanılarak oktadesil akrilat (C18A) ve akrilik asidin (AAc) sulu solucan-tipi misel çözeltilerinde

kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalin bölgeler içeren hidrojeller elde edilmiştir. Reaksiyon şartları aşağıdadır;

Toplam monomer konsantrasyonu	= 0.75 M ve 1M
Çapraz bağ konsantrasyonu	= $1 \cdot 10^{-3}$ M
Başlatıcı (APS) konsantrasyonu	= $0,79 \cdot 10^{-3}$ M
Hızlandırıcı (S_2O_5)	= 1×10^{-3} M
Tuz (NaCl)	= 1,5 M
SDS	= %22 ağı./hac.
Reaksiyon çözücüsü	= Su
Reaksiyon süresi	= 24 saat
Reaksiyon sıcaklığı	= 55 °C

Miseller yöntemi ile kristalin bölgeler içeren jel eldesinde ilk olarak, miselleri oluşturan surfaktan madde (SDS) su içinde çözülmüş, akabinde tuz (NaCl) eklenerek SDS-NaCl çözeltisi oluşturulmuştur. Bu SDS-NaCl çözeltisine belirlenen konsantrasyonlarda C18A monomeri ilave edilmiş ve çözünmesi için yaklaşık 1,5 saat karıştırılmıştır. Çözelti homojen olduktan sonra, çözeltiye AAc monomeri de katılıp yarım saat daha karıştırılmıştır. Son olarak çözelti içerisine APS ve $Na_2S_2O_5$ (başlatıcı ve hızlandırıcı) eklenmiş ve homojen çözeltinin bir kısmı, hızlı bir şekilde, çapı 4,7 mm olan 1ml'lik şırıngalara çekilmiş, diğer bir kısmı ise reometre ölçümleri için 0,5x8x8mm boyutlarındaki plakalara dökülmüştür. SDS-NaCl çözeltisinin hazırlanmasından, çözeltiye başlatıcı ve hızlandırıcı eklenmesine kadar ilerleyen tüm sentez hazırlık süreci, 55 °C'de su banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan reaksiyon çözeltileri, yaklaşık yarım saat içinde jelleşmesine rağmen 1 gün boyunca 55°C'deki etüvde bekletilerek reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Son olarak, şırıngadan ve plakadan çıkarılan jeller sürekli tazelenen su içerisine konulmuş ve SDS molekülleri jel yapısından tamamen uzaklaştırılmıştır. SDS moleküllerini ekstrakte etme işlemi yaklaşık 2 ay sürmüştür. Çizelge 3.2'de miseller yöntemiyle C18A-AAc jelinin sentezinde 10ml'lik monomer çözeltisinde bulunan kimyasal malzemelerin mol ve ağırlık cinsinden miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Miseller polimerizasyonu ile hazırlanan C18A-AAc jelinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin miktarı. $C_0 = 1 \text{ mol / Litre}$, $C_{C18A} = \%35 \text{ mol}$, polimer çözeltisi hacmi = 10 ml.

	Molarite	Ağırlık
Toplam monomer (C18A + AAc)	1 M	1,6043 g
Hidrofobik monomer: C18A	0,35 M	1,1359 g
Hidrofilik monomer: AAc	0,65 M	0,4684 g
Çapraz bağlayıcı: BAAm	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,015417 g
Başlatıcı: APS	$0,79 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,0018 g
Hızlandırıcı: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,0019 g
Surfaktan: SDS	$\%22 \text{ w / v}$	2.2 g
Elektrolit: NaCl	1.5 M	0.8766 g

4 KARAKTERİZASYON

4.1 Jel Fraksiyonu ve Şişme Ölçümleri

Hidrojel örnekleri, SDS moleküllerini uzaklaştırmak için 24 °C'deki su içinde en az bir ay bekletilmiştir. SDS'yi tamamen ekstrakte edebilmek için su her gün tazelenmiştir. Dengeye gelen şişmiş jel örnekleri, sudan çıkartılmış ve 55 °C'deki etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulma sürecinde jellerin ağırlıkları takip edilmiş ve sabitleşince etüvden çıkarılmıştır. Sentezlenen tüm jellerin;

- Şişmiş jel içindeki su miktarı yüzdeleri

$$\% H_2O = \left(1 - \frac{m_{kuru}}{m_{şişmiş}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

- Jel kesirleri

$$W_g = \frac{m_{kuru}}{m_o c_o / 100} \quad (4.2)$$

- Şişme oranı

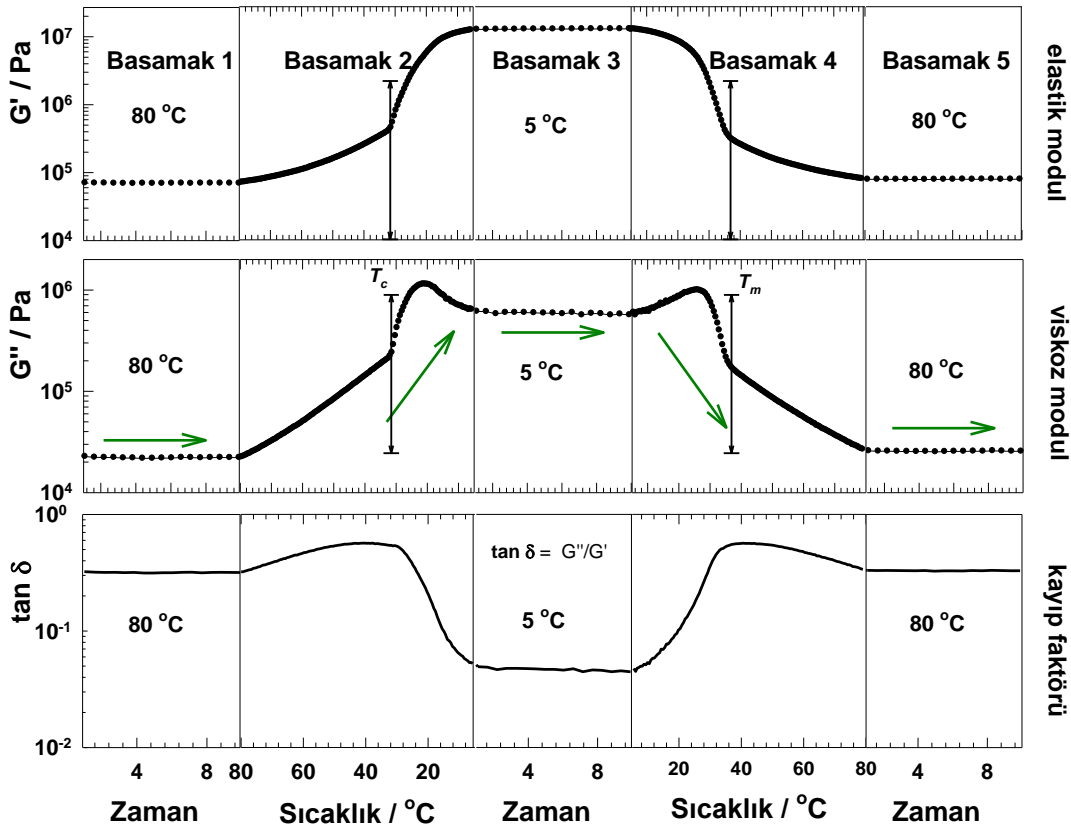
$$q_{w,su} = \frac{m_{şişmiş}}{m_{kuru}} \quad (4.3)$$

bağıntıları yardımıyla hesaplanmıştır. (m_{kuru} : kuru jelin ağırlığı, $m_{şişmiş}$: şişmiş jelin ağırlığı, m_o : jelin sentez sonrası ağırlığı, C_o : ağırlık/ağırlık cinsinden toplam monomer konsantrasyonu)

4.2 Reolojik Ölçümler

Hidrojellerin viskoelastik davranışları sıcaklığa bağlı olarak reometre cihazında (Bohlin Gemini 150 modeli) incelenmiştir. Reometrenin iki plakası arasında

ölçümler yapıldığı için, jeller plaka formunda hazırlanmıştır. İki plaka arasındaki mesafe, jellerin şişme derecelerine bağlı olarak 500-700 µm arasında değişmektedir. 40 mm çapındaki paralel plakalar arasına yerleştirilen jellerde sıcaklık kontrolü, Peltier sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla sağlanmıştır. Ölçümler sırasında reometre plakaları arasındaki jellerden buharlaşma yolu ile gerçekleşen su kaybını önlemek amacıyla sistem, koruyucu bir kapak yardımıyla kapatılmış ve kapalı bölme içerisinde su kullanılmıştır. Bunun yanında plakalar etrafına viskozitesi düşük silikon yağı konularak buharlaşmanın minimum olması sağlanmıştır. Salınım deformasyonunun lineer bölgede olmasını sağlamak için frekans $\omega = 6,28$ rad / sn ve deformasyon genliği $\gamma_0 = 0,01$ olarak seçilmiştir. Jellerin sıcaklığa bağlı elastik modül (G'), viskoz modül (G'') ve kayıp faktörü olan $\tan \delta$ (G''/G') değerlerinin değişimleri izlenmiş ve bu kapsamda aşağıdaki ısıtma – soğutma çevrimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 : Rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenen C17,3M-AAc hidrojenlerin elastik modül G' , viskoz modül G'' ve kayıp faktör $\tan \delta$ değerlerinin 5 ile 80 °C arasında ısıtma-soğutma çevrimi sırasında sıcaklığa bağlı değişimi. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C17,3M} = \%35$ mol.

Şekil 4.1’de reometre cihazında uygulanan ısıtma – soğutma çevriminin daha iyi anlaşılması için rastgele polimerizasyon ile sentezlenen C17,3M-AAc jelinin sıcaklığa bağlı dinamik modüllerindeki değişim örnek olarak verilmiştir.

Basamak 1 : 80 °C’de izotermal şartlarda 10 dak. bekletme

Basamak 2 : 80 °C’den 5 °C’ye 1 °C/dak. hızıyla soğutma

Basamak 3 : 5 °C’de izotermal şartlarda 10 dak. bekletme

Basamak 4 : 5 °C’den 80 °C’ye 1 °C/dak. hızıyla ısıtma

Basamak 5 : 80 °C’de izotermal şartlarda 10 dak. bekletme

Çevrimin birinci basamağında jel örnekleri 80 °C’de 10dk sabit tutularak jelin kristalin bölgeleri erimiş ve jel amorf hale gelmiştir. İkinci basamakta amorf yapıdaki jel, sıcaklık 80 °C den 5 °C’ye doğru ilerledikçe kristalin yapıya geçiş yapmıştır. Üçüncü basamakta kristalin yapıya sahip jel 5 °C’de 10dk boyunca bekletilmiştir. Dördüncü basamakta ise sıcaklık 5 °C’den 80 °C’ye çıkartılarak jelin içindeki kristalin bölgeler erimiş ve tekrar amorf hale geri dönmüştür. Son olarak beşinci basamakta amorf yapıda 80 °C’de 10 dk sabit tutulmuştur.

4.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

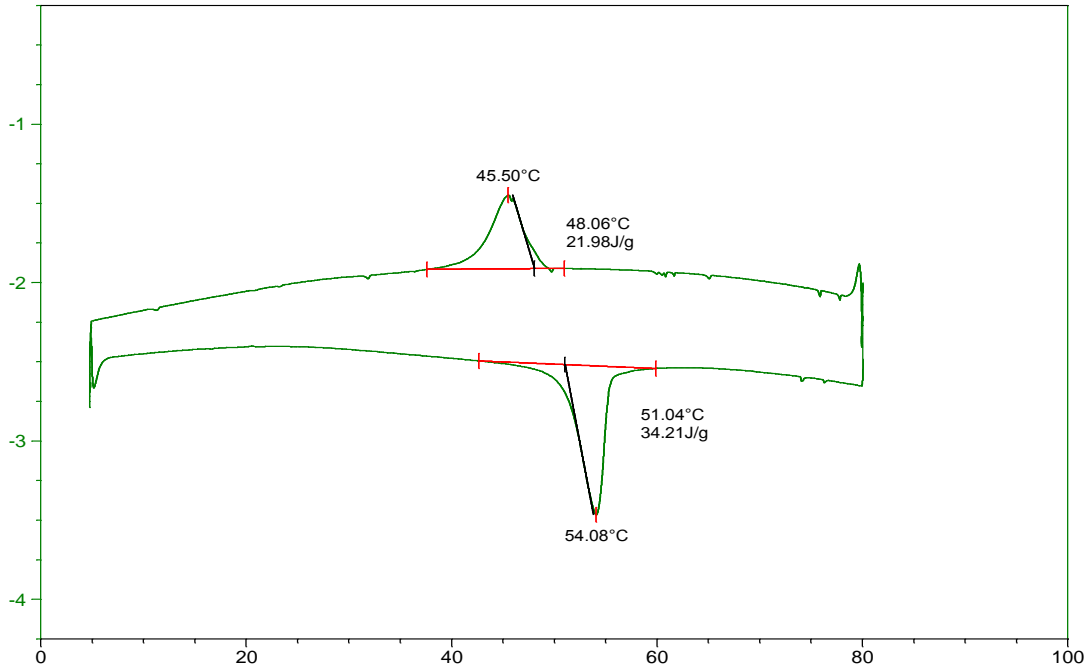
Kristalin bölgeler içeren jellerin termal özelliklerini aydınlatmak amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Perkin Elmer Diamond DSC) kullanılmıştır. DSC ölçümlerinde sentezlenen jeller için uygulanan ısıtma soğutma çevrimi aşağıda verilmiştir;

- 1) 30 °C’den 80 °C’ye 10 °C/dak hızla ısıtma (5dk)
- 2) 80 °C’den 5 °C’ye 5 °C/dak. hızıyla soğutma (15dk)
- 3) 5 °C’den 80 °C’ye 5 °C/dak. hızıyla ısıtma (15dk)
- 4) 80 °C’den 5 °C’ye 5 °C/dak. hızıyla soğutma (15dk)

Bir numune için DSC ölçümü süresi toplam 50 dk’dır. Ölçümler sırasında alüminyum panlar kullanılmış ve örneklerde su kaybı yaşanmamıştır. Tüm sentezlenen jellerin kristalinite dereceleri X_c DSC grafiğinden yararlanılarak aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Kristalinite Derecesi } X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \quad (4.4)$$

Denklemden ΔH_m^o , 1 gram kristalin hidrofobik ünitelerin erimesi sırasındaki entalpi değişimi, ΔH_m ise sentezlenen jellerin hidrofobik ünitelerinin erimeleri sırasında ölçülen entalpi değişimidir. ΔH_m^o , semi-kristalin polimerler için 219,5 j /g olarak literatürde verilmektedir [53]. Şekil 4.2’de kristalinite derecesinin hesaplanmasını açıklamak için örnek olarak rastgele kopolimerizasyon ile sentezlenmiş C18A-AAc jelinin DSC termogramı verilmektedir. Cihaz tarafından hesaplanan değerler; erime pikinin alanı 34,21 J / g, erime sıcaklığı 54,08 °C’dir.



Şekil 4.2 : Rastgele polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jelinin DSC termogramı. $C_o = 3$ M. $C_{18A} = \%35$ mol. Su yüzdesi = %46. Hızı: 5 °C / dk.

Şekil 4.2’de jellerin erime ve kristallenme piklerinin görüldüğü DSC termogramında erime ve kristallenme entalpileri verilmiştir. Cihaz tarafından hesaplanan erime entalpisi, hidrofobik monomer konsantrasyonuna bölünerek kristalin bölgeyi oluşturan hidrofobların miktarı başına düşen erime entalpisi bulunmaktadır. Bulunan değer, ΔH_m^o (219,5 J/g) değerine bölündüğünde ise jelin hidrofobik birimlerinin oluşturduğu kristalinite derecesi hesaplanmış olur. Yukarıda DSC termogramı verilen C18A-AAc jelinin kristalinite hesabı aşağıda verilmiştir;

- Jelleşme öncesi, toplam polimer çözeltisinde bulunan hidrofobik monomer miktarının yüzdesi = % 40,9 ağı./ağı.
- Jelin erime entalpisi (ΔH_m) = 34,21 J / g (Bakınız: Şekil 4.2)
- 1 gram hidrofob (oktadesil akrilat) başına düşen erime entalpisi

$$\Delta H_{m_{C18A}} = \frac{34,21 \text{ J / g}}{0,409475 \text{ g / g}} = 83,55 \text{ J / g}$$

- Kristalinite derecesi = $\frac{\Delta H_{m_{C18A}}}{\Delta H_m^o} = \frac{83,55 \text{ J / g}}{219,5 \text{ J / g}} = \% 38$

4.4 X-ışınları Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Rigaku Miniflex Marka X-ışınları difraktometre cihazı ile miseller yöntemiyle sentezlenen şişmiş jellerin kristalin yapısı aydınlatılmıştır. Ölçümde, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 15 mA akım uygulanarak elde edilen $CuK\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Ölçüm şartları; 2θ aralığı $1^\circ - 50^\circ$, tarama hızı $1^\circ/\text{dk}$ ve $0,5^\circ/\text{dk}$ 'dir. Ölçüm sonrası jellerin X ışınları difraksiyon paterni elde edilmektedir. X ışınları difraksiyon paternindeki 2θ açılara karşılık gelen d-Bragg aralıkları, aşağıdaki Bragg denkleminde hesaplanmıştır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.5)$$

d-Bragg aralıkları bulunması ile jellerin kristalin yapılarının tipi hakkında bilgi edinilmiştir.

4.5 Dinamik Işık Saçılımı (DLS) Ölçümleri

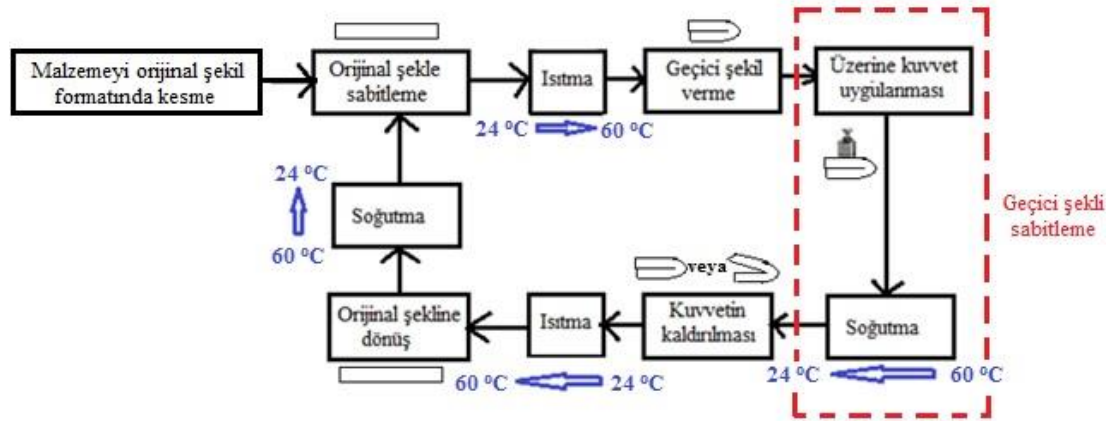
Miseller polimerizasyonu çalışmasında, SDS-NaCl çözeltilerindeki misellerin boyutunu incelemek için Nano S ZetaSizer (Malvern) cihazı kullanılmıştır. 633 nm dalga boyunda 4 mW'lık lazer ve 173° 'lik dedektör açısı ile ölçüm yapılmıştır. Cihazın uygulama programından alınan datalar yardımıyla hidrodinamik korelasyon uzunluğu, ξ_H tespit edilmiştir. Ölçümler sırasında değişen hidrodinamik korelasyon uzunluğuna bağlı olarak, jellerin misel boyutları hakkında yorum yapılmıştır.

4.6 UV-Vis Spektrofotometre Ölçümleri

Miseller polimerizasyonu çalışmasında, T80 UV-Vis spektrofotometresi ile hidrofobik monomerlerin SDS-NaCl çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü belirlenmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda hidrofob içeren 55 °C'deki SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değerleri ölçülmüştür.

4.7 Şekil Hafıza Ölçümleri

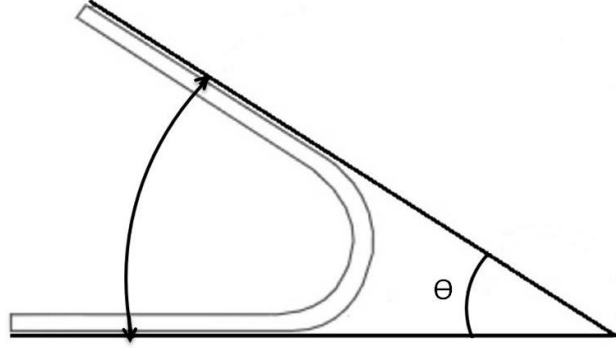
Miseller polimerizasyon ile sentezlenen jellerde şekil hafıza özelliğinin ortaya çıkmasından dolayı, bu jeller için şekil hafıza testleri uygulanmıştır. Bükme testi ile, farklı hidrofob konsantrasyonlarındaki jellerin şekil kurtarma oranları (% R) bulunmuştur. Ayrıca jellere manuel deformasyonlar uygulanarak ikinci bir şekil kazandırılmış ve sonra jellerin eski şekline geri dönüş süreleri incelenmiştir. Bükme testinde, orijinal şekli çubuk olan malzeme $T_{geçiş}$ sıcaklığı üstünde ısıtılır ve ortasından 180° derece bükülerek ikiye katlanır. Bükme için uygulanan kuvvet kaldırılmadan malzeme soğutulur ve malzemenin bükülmüş hali sabitlenir. Kuvvet kaldırıldığında, malzeme %100 katlanmış şekilde kalabilir yada katlanma noktasında açılı olabilir. Bükme testinin aşamaları şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3 : Bükme testi aşamalarının blok diyagramı [55].

Bükme testleri sonucundan şekil geri kazanım oranı, R_r (shape recovery ratio) hesaplanmaktadır. 4.6 bağıntısında verilen şekil kazanım oranında θ_T , herhangi bir T sıcaklığında bükülmüş jel arasındaki kalıcı açığı göstermektedir (Şekil 4.4).

$$R_r = \frac{\theta_T}{180} \quad (4.5)$$



Şekil 4.4 : Bükülmüş malzeme arasındaki θ_T açısının şematik gösterimi
 Q_T açıları, Image-Pro Plus Version 6.0 yazılımı ile PC'ye bağlanabilen
MicroPublisher 3.3 RTV (Q Imaging Camera) model görüntüleme cihazı yardımıyla
ölçülmüştür.

5 BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, miseller polimerizasyonu tekniği uygulayarak kristalin bölgeler içeren hidrojeller elde etmektir. Miseller polimerizasyonu tekniğinde, suda çözünmeyen hidrofobik bir monomer önce surfaktan miselleri içinde çözündürülür ve ardından sulu ortamda çözünmüş hidrofilik bir monomer ile kopolimerleştirilerek bloklar halinde hidrofobik uniteler içeren hidrojeller elde edilir. Tez kapsamında uygulanan bu teknik sayesinde dayanıklı kristalin bölgeler içeren hidrojellerin sentezi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, rastgele kopolimerizasyon yöntemi ile kristalin bölgeler içeren hidrojeller sentezlenmiştir. Dolayısıyla jeldeki hidrofobik uniteler ana zincire rastgele dağılmış vaziyettedir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise literatürde ilk kez olarak, n-oktadesil akrilat (C18A) ile akrilik asidin (AAc) kopolimerizasyonu sulu solucan-tipi misel çözeltilerinde gerçekleştirilerek kristalin bölgeler içeren hidrojeller elde edilmiştir. Bu polimerizasyon tekniği ile fazla miktarlarda hidrofobik gruplar miseller içine bloklar halinde sokularak hidrofilik polimer zincirine bağlanması sağlanmıştır. Ayrıca miseller kopolimerizasyonu yöntemiyle hazırlanan hidrojellerde üstün nitelikte şekil hafıza özelliği ortaya çıkmıştır.

5.1 Rastgele Polimerizasyon ile Sentezlenen Hidrojeller

Çalışmanın ilk aşamasında, bir seri hidrofobik ve hidrofilik monomer çiftlerinin rastgele kopolimerizasyonu ile kristalin bölgeler içeren hidrojeller hazırlanmıştır. Bu malzemelerin hidrofobik monomer konsantrasyonu, hidrofobik monomer türü, hidrofilik monomer türü ve jel yapısındaki suyun varlığı gibi etkenlere bağlı değişen viskoelastik ve termal davranışları incelenmiş ve kristalinite dereceleri hesaplanmıştır. Ayrıca jellerin şişme davranışları da izlenmiştir. Tüm jel sentezlerinde başlangıç monomer konsantrasyonu 3 M olarak sabit tutulmuş ve jelleşme reaksiyonları AIBN başlatıcısı yardımıyla (0,03 M) etanol içinde 50 °C yapılmıştır.

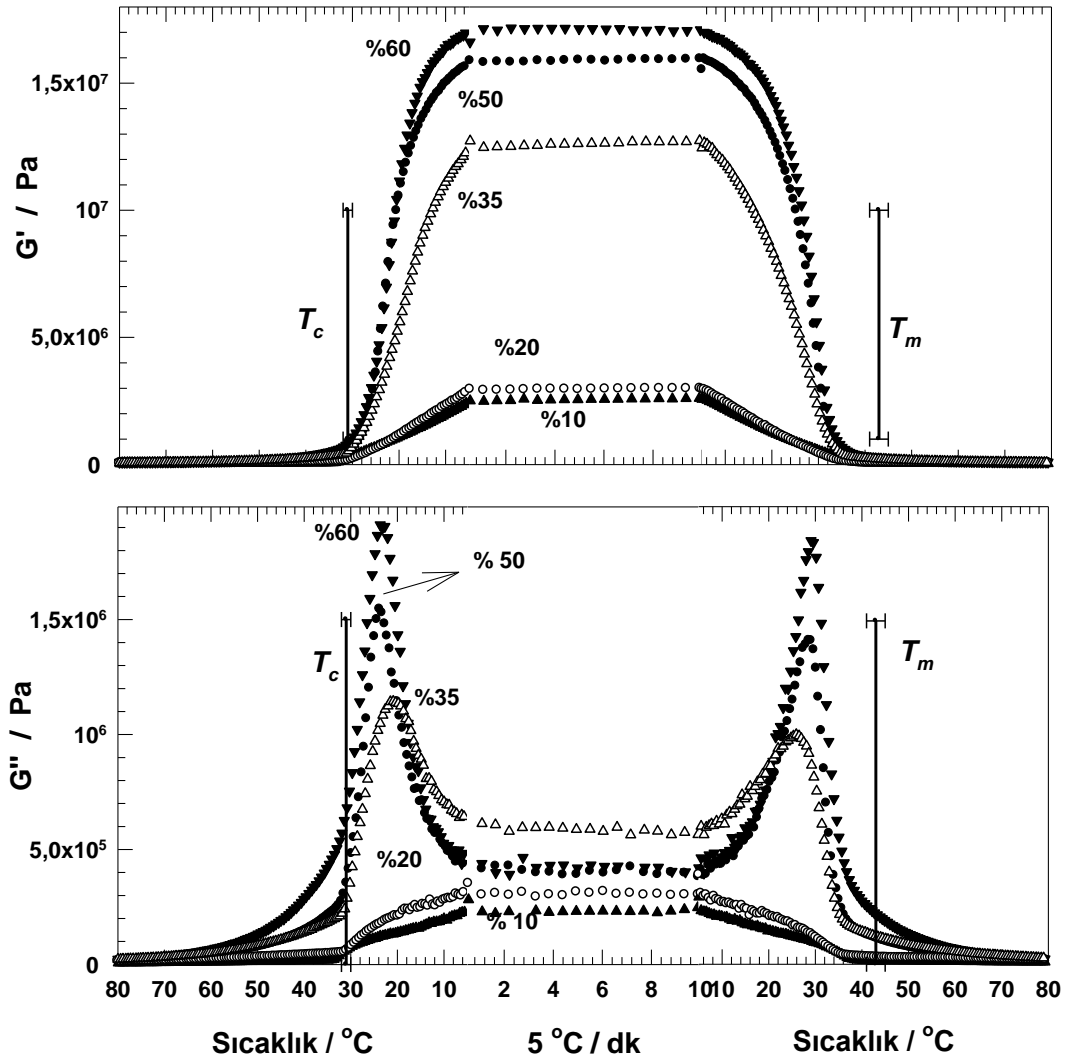
Hidrofobların ana zincir üzerine rastgele dağılmasıyla oluşan kristalin bölgeler içeren hidrojelilerin viskoelastik ve termal davranışları ile kristalinite dereceleri, aşağıdaki etkilere bağlı olarak incelenmiştir.

- 1) Hidrofobik monomer konsantrasyonu
- 2) Jel yapısındaki suyun varlığı
- 3) Hidrofobik monomer tipi
- 4) Hidrofilik monomer tipi

5.1.1 Hidrofobik Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Bu bölümdeki çalışmalarda n-oktadesilakrilat (C18A) hidrofobik monomer, akrilik asit (AAc) ise hidrofilik monomer olarak kullanılmış, kristalin bölgelerin oluşumunu sağlayan uzun alkil yan zincirli hidrofobik monomer miktarının jelin viskoelastik ve termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hidrofobik monomer konsantrasyonunun artışıyla daha dayanıklı kristalin bölgeler elde edileceği düşünülmektedir. İlk olarak, AAc ile değişik konsantrasyonlardaki C18A'nın rastgele kopolimerizasyonu sonucu elde edilen hidrojelilerin viskoelastik davranışları kıyaslanmıştır. Şekil 5.1'de, farklı konsantrasyonlarda hidrofobik monomer içeren C18A-AAc jellerinin ısıtma – soğutma çevrimi boyunca viskoelastik davranışları görülmekte olup jellerin elastik G' ve viskoz modül G'' değerlerinin 80 °C ile 5 °C arasında ısıtma ve soğutma sırasında değişimi verilmiştir. 50 °C ile 80 °C arasında jellerin modül değerleri çok düşük olup sıcaklığın 50 °C'nin altına inmesi ile her iki modülde hızla artmaktadır ve 5 °C'de maksimum değerlere ulaşmaktadır. Örneğin, 80 °C'de elastik modülü 80 kPa olan %60 C18A içeren jelin modülü 5 °C'de 17000 kPa'a ulaşmaktadır, yani yaklaşık 180 misli artmaktadır. Sıcaklığa bağlı modül değişimleri tamamen tersinir olup ısıtma-soğutma çevrimleri sonucunda başlangıç değerlerine geri dönmektedir. Diğer yandan, yüksek sıcaklıklarda jellerin modül değerleri birbirlerine yakınken, düşük sıcaklıklarda modül değerleri büyük farklılıklar göstermektedir. Jeldeki hidrofobik monomer C18A konsantrasyonu arttıkça, 5 °C'deki elastik modülleri ciddi derecede artmaktadır. Örneğin monomer karışımındaki C18A miktarının % 10'dan % 60'a artışı ile jellerin 5 °C'deki elastik modülü 2500 kPa'dan 17000 kPa'a çıkmaktadır. Deneysel kısımda ayrıntılı olarak verilen DSC ölçümlerinden, sıcaklığa bağlı olarak gözlenen modül değişimlerinin jellerin içerisindeki kristalin bölgelerin erime ve tekrar kristallenmeleri nedeniyle ortaya çıktığı saptanmıştır. Şekil 5.1'de DSC ölçümleri sonucu bulunan erime (T_m) ve kristallenme sıcaklıkları (T_c) çizgilerle

gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, ısıtma - soğutma çevrimi sırasında jellerin kristalin bölgelerinin erimesi ve tekrar oluşumuna bağlı olarak açığa çıkan enerjinin bir yansıması olarak viskoz modül artmakta ve bir pik vermektedir. Soğutma sırasında 24 °C’de, ısıtma sırasında ise 29 °C’de gözlenen bu pikler, hidrofobik monomer C18A konsantrasyonuna bağlı olarak değişmemektedir. Benzer şekilde, DSC ölçüm sonuçlarından, gerek T_m ve gerekse T_c ’nin % 20 ile % 60 arasında değişen hidrofob miktarından bağımsız olduğu saptanmıştır.

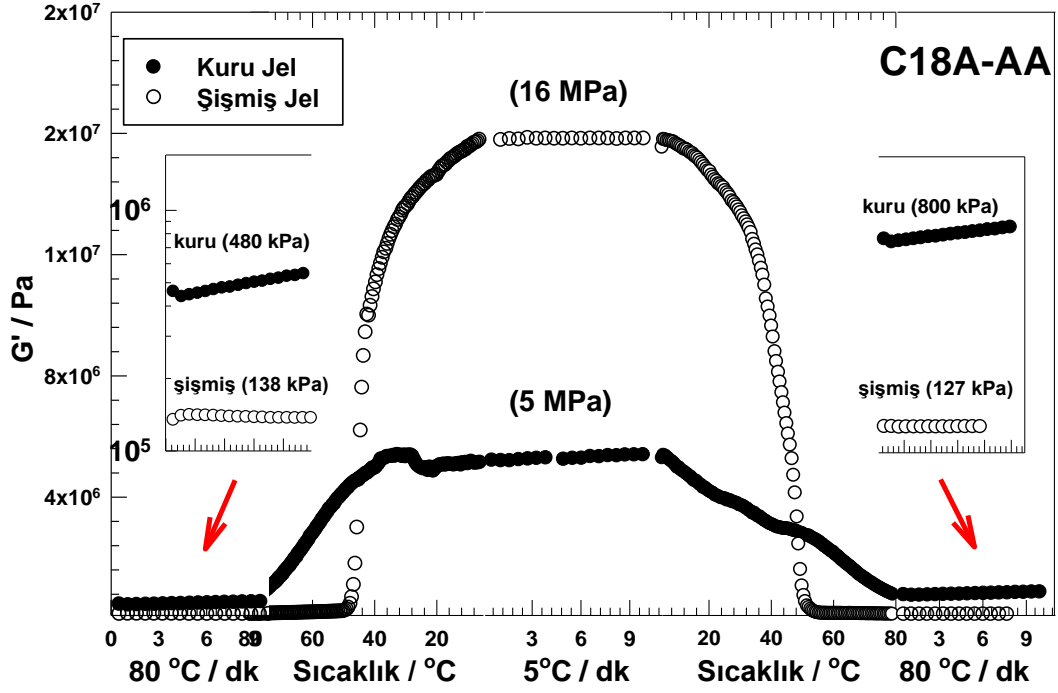


Şekil 5.1 : C18A ile AAC'nin rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenen hidrojel­lerin elastik modül G' ve viskoz modül G'' değerlerinin 5 ile 80 °C arasında ısıtma-soğutma çevrimi sırasında sıcaklığa bağlı değişimi. Hidrojellerdeki C18A mol yüzdesi şekilde verilmiştir. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M.

Sonuç olarak, artan hidrofobik monomer konsantrasyonuna bağı olarak jellerin elastik modülünün düşük sıcaklıklarda artması, ana zincir üzerindeki hidrofob grupların çoğalmasıyla daha dayanıklı kristalin bölgeler oluşturduğu düşüncemizin doğruluğunu kanıtlamıştır. Hidrofobik monomer konsantrasyonun artmasıyla beraber modül değişim aralığı genişlemiştir. Örneğin % 10 mol C18A içeren jelin elastik modülü ısıtma-soğutma çevrimi sırasında 78 misli değişmişken, % 60 olan jelin elastik modülü 180 misli değişmiştir. Jellerin viskoz modülünde, hidrofob miktarı arttıkça piklerin şiddeti de büyümüştür, yani kristalin bölgelerin erimesi için gerekli olan ve oluşması sırasında açığa çıkan enerjinin miktarı da artmıştır. Ayrıca erime ve kristallenme noktalarının hidrofobik monomer miktarı ile değişmediği görülmüştür.

5.1.2 Hidrojel Yapısındaki Suyun Etkisi

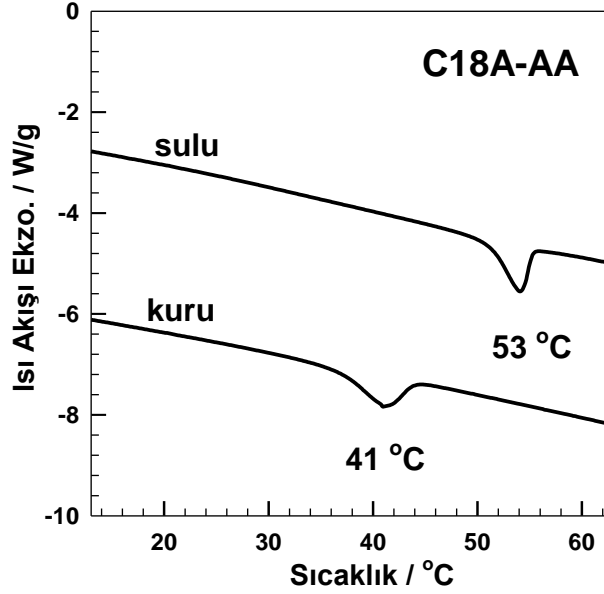
Hidrojin ağ yapısı içindeki suyun varlığının kristalin bölgelere etkisini anlamak için suda denge durumuna gelmiş ve tamamen kurutulmuş, aynı hidrofobik monomer konsantrasyonundaki jellerin elastik modülleri ısıtma - soğutma çevriminde kıyaslanılmıştır. Şekil 5.2’de, %35 mol C18A içeren C18A-AAc hidrojinin ısıtma – soğutma çevrimi sırasında elastik modül G' değerinin değişimi verilmiştir. Ölçümler, gerek su içerisinde denge konumuna kadar şişmiş ve gerekse kuru durumdaki jellerle yapılmış olup şekilde sonuçlar, sırasıyla, içi boş ve içi dolu semboller ile görülmektedir. Su içinde şişme dengesine ulaşmış bir hidrojin mekanik dayanımının kuru halinden daha düşük olması beklenilir. Gerçekten de şekil 5.2 içindeki küçük şekillerden görüleceği üzere, 80 °C’deki jelin kuru hali suda şişmiş halinden daha yüksek bir elastik modüle sahiptir. Ancak sıcaklığın düşürülmesi ile durum tamamen değişmektedir. Soğutma basamağında her iki durumdaki jelin elastik modülü artmakta ancak düşük sıcaklıklara yaklaşıldığında suda şişmiş durumdaki jel, kuru durumdaki jelin elastik modülünü geçmekte ve 5 °C’de şişmiş jel, kuru jelin 3 mislinden daha yüksek elastik modüle ulaşmaktadır. Bu durum beklenilenin dışında bir davranıştır. Isıtma basamağına geçildiğinde ise, yüksek sıcaklıklara doğru ilerlendikçe tekrar kuru jelin elastik modülü, şişmiş jelin elastik modülünden yüksek olmaktadır. Isıtma – soğutma çevrimi boyunca yüksek sıcaklıktaki G' ile düşük sıcaklıktaki G' arasındaki değişim, kuru jelde 10 misli iken şişmiş jelde 100 misli olmaktadır.



Şekil 5.2 : Kuru ve şişmiş durumdaki C18A-AAc jelinin sıcaklığa bağlı olarak elastik modül değişimi. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. CC18A = %35 mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarı = % 46. Kuru jel (●), Sulu jel (○).

Suda şişme dengesine ulaşmış jelin düşük sıcaklıklarda kuru jelden daha yüksek elastik modüle sahip olmasının nedeni, sulu durumda kristalin bölge oluşumunun daha kolay olmasındandır. Jel içindeki su, hidrofilik ana zincirin esnekliğini arttırarak hidrofobik segmentlerin düzenlenmesini kolaylaştırmıştır. Ayrıca hidrofobik zincirlerin etrafındaki su molekülleri bu bölgedeki hidrofobik etkileşimleri arttırmıştır. Sulu jeldeki bu hidrofobik etkileşimler, kristalin bölgelerin kararlılığını güçlendirmiştir. Kısaca kristalin bölgeler içeren hidrojellerde suyun varlığı mekanik üstünlük kazandırmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise kristalin bölgeler erimiş durumda olduğundan hidrojel, klasik amorf bir jel gibi davranmış ve sulu jel, kuru haline nazaran daha yumuşak olup elastik modülü düşük çıkmıştır.

Şekil 5.3’de rastgele polimerizasyon ile sentezlenmiş şişmiş ve kuru durumdaki C18A-AAc jelinin DSC termogramları görülmektedir. Jeller DSC cihazında sıcaklığın dakikada 5 °C hızla artmasıyla 5 °C’den 80 °C’ye kadar taranmıştır. % 35 mol C18A içeren C18A-AAc jelinin kuru ve şişmiş jellerin (su yüzdesi = %46) erime sıcaklıklarını veren ekzotermik pikler sırasıyla, 41 ve 53 °C’de çıkmaktadır.



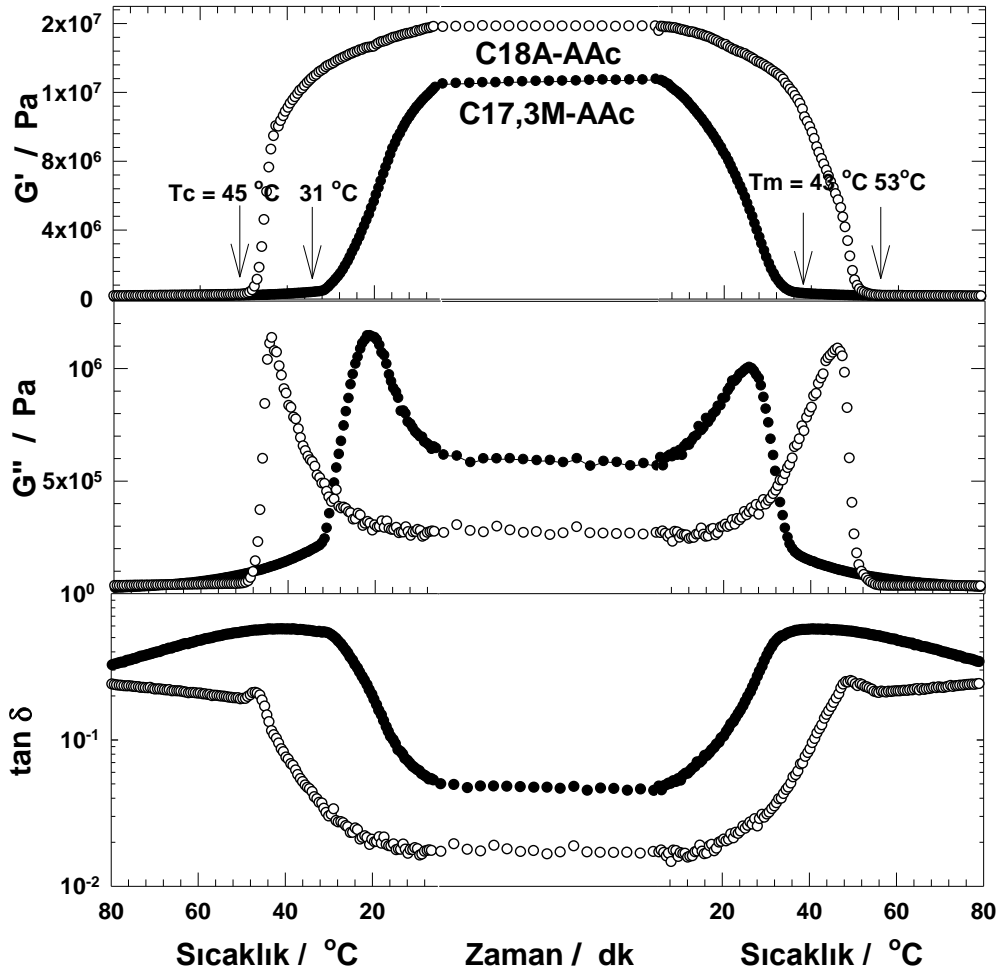
Şekil 5.3 : Şişmiş ve kuru hallerdeki C18A-AAC jellerin DSC eğrileri. Hız : 5 °C/dk. $C_o = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarı = % 46.

Jeldeki suyun varlığı, jelin viskoelastik davranışlarını etkilediği gibi termal özelliklerini de aynı sebeple etkilemektedir. Jelin içindeki su, ana zincirin esnekliğini arttırarak hidrofobik yan zincirlerin düzenlenmesini kolaylaştırmış ve jelin kristal yapısının kararlılığı artmıştır. Böylece sulu jelin kristalin bölgelerinin erimesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyularak erime sıcaklığı yükselmiştir. C17,3M-AAc jelinin kuru halinde hiç bir pik saptanmamıştır.

5.1.3 Hidrofobik Monomer Türünün Etkisi

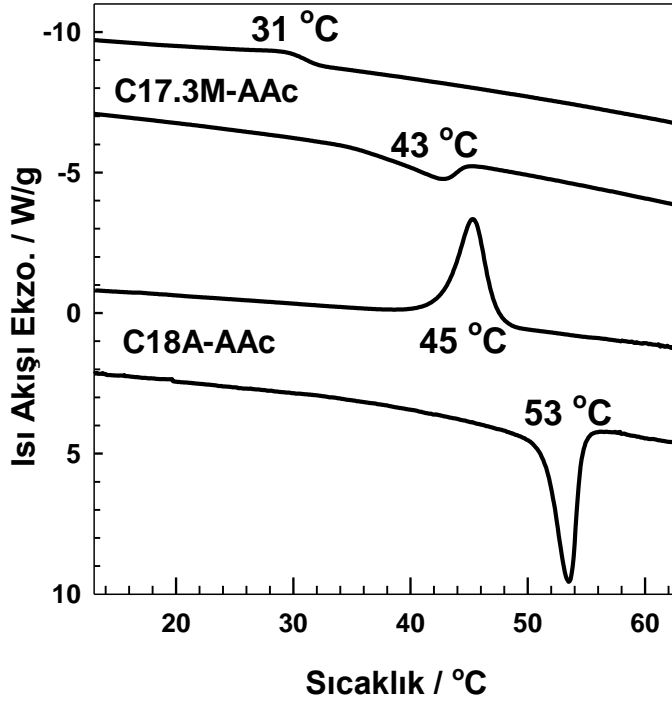
Farklı yan zincir uzunluklarına sahip hidrofobların kristalin bölge oluşumuna katkısını incelemek amacıyla stearil metakrilat (C17,3M) ve oktadesil akrilat (C18A) ile akrilik asitin (AAc) rastgele kopolimerizasyonu sonucu iki farklı jel elde edilmiş ve reometrede viskoelastik davranışları kıyaslanılmıştır. Yan zincir uzunluğu fazla olan oktadesil akrilat üniteleri içeren jelin, diğer jele nazaran daha yüksek modül değerlerine sahip olması beklenmektedir. Şekil 5.4'te, ısıtma - soğutma prosesi boyunca C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerinin elastik modül G' , viskoz modül G'' ve kayıp faktör $\tan \delta (=G''/G')$ değişimleri görülmektedir. DSC ölçümleri sonucu bulunan erime T_m ve kristallenme T_c sıcaklıkları şekilde oklarla gösterilmiştir. Soğutma periyodunda kristallenme sıcaklığı geçildikten hemen sonra, viskoz modülün maksimumuna ulaştığı sıcaklığa kadar G' ve G'' hızlı bir şekilde artmaktadır. 5 °C'ye doğru, G' ivmesini düşürerek artmaya devam ederken, G'' değeri biraz düşmektedir. Sıcaklık 5 °C'ye vardığında her iki jelin elastik modülleri 80 °C'deki

değerinden yaklaşık olarak 100 misli daha yüksektir. Diğer yandan 80°C’de 0,2 olan kayıp faktör $\tan \delta$ değeri 5°C’de 0,02’ye düşmektedir. Soğutma sırasında gözlenen viskoelastik özelliklerdeki değişim tamamen tersinir olup jelin tekrar ısıtılması ile başlangıç değerlerine dönülmektedir. Ancak tüm jellerde histeresis davranışı gözlenmiş olup ısıtma sırasında modül değerlerindeki artış soğutmaya oranla daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Örneğin, ısıtma ve soğutma sırasında G'' pik değerleri sırasıyla C18A hidrofobu için, 45 ve 43 °C, C17,3M hidrofobu için ise 25 ve 21 °C sıcaklıklarda gözlenmektedir. Diğer yandan C18A içeren jelin, C17,3M içeren jele oranla düşük sıcaklıklarda daha yüksek elastik modül değerine ulaştığı ve viskoz modülün pik sıcaklıklarında daha yüksek olduğu şekil 5,4’de görülmektedir. Bu sonuçlar, jellerin termal davranışları ile beraber aşağıdaki bölümde tartışılacaktır.



Şekil 5.4 : Aynı hidrofobik konsantrasyonda suda şişerek dengeye gelmiş C17,3M-AAC ve C18A-AAC jellerinin ısıtma – soğutma çevrimindeki elastik modül G' , viskoz modül G'' ve $\tan \delta$ davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \%35$ mol. C17,3M-AAC jeli (●), C18A-AAC jeli (○). C17,3M-AAC jelinin yapısındaki su miktarı = %42. C18M-AAC jelinin yapısındaki su miktarı = %46.

Yukarıda sıcaklığa bağlı viskoelastik özelliklerindeki değişimler verilen şişmiş durumdaki C17,3M-AAc ve C18A-AAc hidrojellerinin başlangıç monomer konsantrasyonu 3 M, hidrofobik monomer konsantrasyonu ise toplam monomer konsantrasyonun %35'i kadardır. Böylece jel sentezlerinde hidrofob monomer tipi dışında tüm parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 5.5'de yukarıda viskoelastik davranışları verilmiş C17,3M-AAc ve C18A-AAc jel örneklerinin ısıtma-soğutma çevrimi boyunca DSC termogramı verilmiştir. Sıcaklığın dakikada 5 °C hızla, 5 °C den 80 °C ye çıkartılıp tekrar 5 °C ye düşürülmesi sonucu elde edilen DSC grafiğinde erime ve kristallenme pikleri görülmektedir. Jelin yapısında hidrofobik yan zincir uzunluğu arttıkça daha güçlü kristalin bölgeler oluşarak jellerin erime sıcaklıkları (T_m) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) yükselmiştir. C17,3M ve C18A uniteleri içeren jellerin sırasıyla T_m değerleri 43 °C ve 53 °C iken T_c değerleri 31 °C ve 45 °C'dir. Ayrıca, stearyl metakrilat 16 ve 18 karbon atom uzunluğunda iki tip yan zincirlere sahip olmasına rağmen DSC termogramında tek pikinin varlığı görülmektedir, bu durum 16 ve 18 karbon atom uzunluğundaki yan zincirlerin kimyasal yapılarının birbirine benzemesinden dolayı moleküler düzeyde bir kristalin bölge oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 5.5 : Suda dengeye gelmiş C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerin DSC eğrileri. Hız : 5 °C/dk. $C_o = 3$ M. $C_{C18A} = \% 35$ mol. Şişmiş jelin içindeki su miktarları C18A-AAc jeli için % 46 ve C17,3M-AAc jeli için %42'dir.

Şekil 5.5’de görüldüğü üzere, C18A-AAc jelinin T_m ve T_c değerleri, C17,3M-AAc jelinin T_m ve T_c değerlerinden daha yüksektir. Yani C18A içeren jelin termal kararlılığı daha güçlüdür. Yukarıda DSC termogramları verilmiş C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerinin hidrofob başına düşen erime entalpisi (ΔH_m) ve 4,4 nolu bağıntıyla hesaplanan kristalizasyon derecesi (X_c) değerleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Farklı hidrofobik monomer üniteleri içeren rastgele polimerizasyon ile sentezlenmiş jellerin hidrofob miktarı başına düşen erime entalpileri ΔH_m ve kristalinite dereceleri X_c . $C_0 = 3 M$ $C_{C18A} = \% 35$ mol.

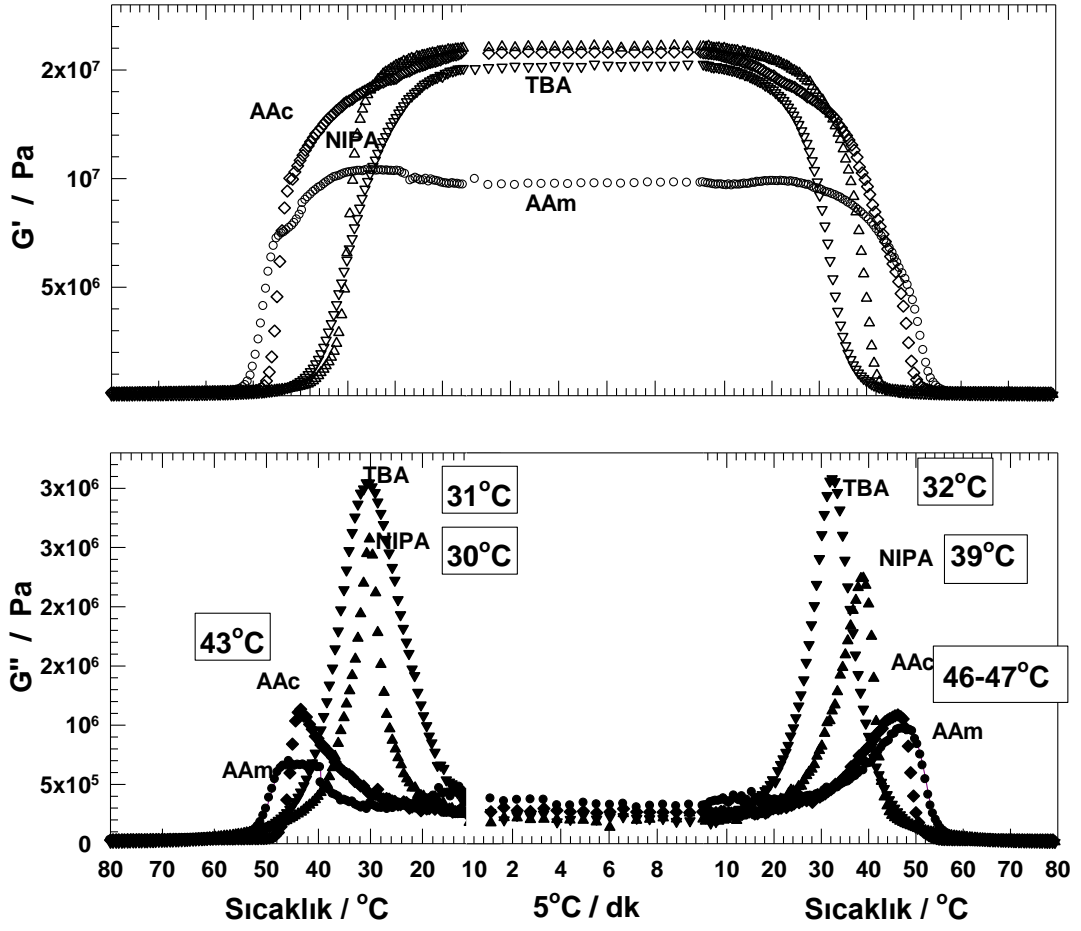
	C17,3M-AAc	C18A-AAc
ΔH_m	15 kJ/mol	26 kJ/mol
X_c	%25	%38

Hidrofobik monomer türünün etkisini anlamak için C17,3M-AAc ve C18A-AAc jellerinin viskoelastik özellikleri, termal davranışları ve kristalinite dereceleri beraber değerlendirilmiştir. Akrilik asitten oluşan ana zincir üzerindeki alkil yan zincirlerin uzunluklarının artmasıyla birlikte, yani C17,3M yerine C18A kullanımı ile, elastik ve viskoz modüllerin arttığı görülmüştür (Şekil 5.4). Bu durum, yan zincir uzunluğu yüksek olan hidrofobik ünitelerin jel içinde daha dayanıklı kristalin yapılar oluşturduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca yan zincir uzunluğunun artmasına bağlı olarak, viskoz modüldeki piklerin şiddetinden anlaşıldığı üzere kristalin bölgelerin kristalleşmesi sırasında açığa çıkan ve erimesi için gerekli olan enerji artmış ve T_c ve T_m sıcaklıkları yükselmiştir (Şekil 5.5). Yani C18A üniteli jelin termal kararlılığı daha yüksektir. Ayrıca jellerin termal kararlılığı, yan alkil zincirlerin uzunluğuna bağlı olduğu gibi, hidrofobun ana zincire bağlandığı uç kısmının akrilat yada metakrilat yapıda olmasına da bağlıdır. Akrilat grubundan daha hidrofobik olan metakrilat grupları ana zincirin esnekliğini azaltarak yan grupların kristalin bölge oluşturmasını zorlaştırmıştır. C17,3M-AAc jelinin termal kararlılığının daha düşük

çıkmasının nedenlerinden biri de budur. Kristalinite derecelerini hesaplamak için erime piklerin altındaki alandan bulunan ΔH_m değerleri, C17,3M-AAc jeli için 15 kJ/mol ve C18A-AAc jeli için 26 kJ/mol'dür. Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere C17,3M-AAc ile C18A-AAc jellerinin kristalinite dereceleri (X_c) mukayese edildiğinde, C18A-AAc jelinin X_c değeri daha büyüktür. Dolayısıyla, DSC ölçüm sonuçları ile reometre sonuçları tam bir uyum halinde olup sıcaklığa bağlı elastik ve viskoz modül değişim boyutlarının artmasına paralel olarak jellerin kristalinite dereceleri de artmaktadır. Bu bölümdeki incelemelerden yola çıkılarak çalışmanın ikinci kısmında, hidrofobik monomer türü olarak uygun bulunan oktadesil akrilat (C18A) kullanılmıştır.

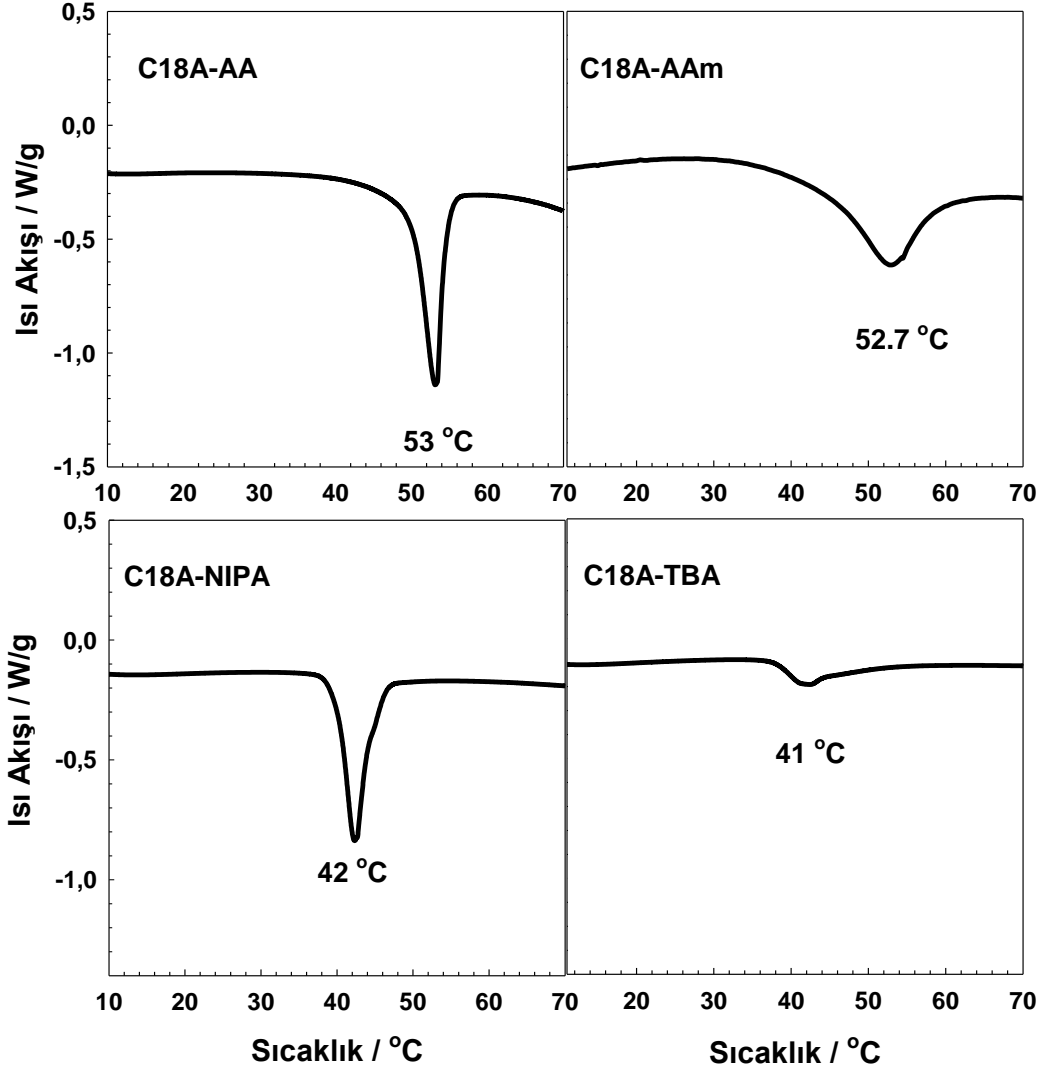
5.1.4 Hidrofilik Monomer Türünün Etkisi

Hidrofob yan zincir uzunluklarının kristalin bölgelere olan etkisi incelendikten sonra, ana zinciri oluşturan hidrofilik monomer tipinin kristalin yapıya etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, C18A hidrofobik monomer olarak, akrilik asit (AAc), akrilamid (AAM), N-izopropil akrilamid (NIPA) ve tert-butil akrilamid (TBA) ise 4 farklı hidrofilik monomer olarak jel sentezlerinde kullanılmıştır. Tüm denemelerde molce % 35 C18A kullanılmış olup sentez sonrası suda şişirilen jellerin viskoelastik davranışları reometrede karşılaştırılmıştır. Şekil 5.6'da, C18A-AAc, C18A-AAM, C18A-NIPA ve C18A-TBA hidrojellerin ısıtma – soğutma çevrimi sırasında G' ve G'' değerlerinin değişimleri verilmektedir. Jellerin mukayesesinden, AAM ünitesi içeren jellerde modül değişim boyutlarının daha az olduğu görülüyor. AAc, NIPA ve TBA ile elde edilen jellerde ise 80 ve 5 °C sıcaklıklar arasında elastik modül değişim boyutları hemen hemen aynıdır. Buna karşılık viskoz modülde gözlenen pikler NIPA ve TBA jellerinde daha şiddetlidir. Diğer yandan, AAc ve AAM ile elde edilen jellerin viskoz modüllerinin maksimuma ulaştığı sıcaklık 40 °C civarlarında iken, NIPA ve TBA ile elde edilen jellerde bu sıcaklık 30 °C'lere düşmektedir. TBA ve NIPA hidrofilik uniteleri, AAc ve AAM unitelerine nazaran daha dallı bir kimyasal yapıya sahiptir ve bu monomerlerin dallı yapılarının kristalin bölgelere etkisi viskoelastik ölçümlerde gözlenmektedir. Jellerin viskoz modüllerindeki pikler bu konu ile ilgili bilgi vermektedir. Genel olarak ısıtma soğutma çevrimi sırasında jellerin modülleri tersinir bir histeresis davranış sergilemektedir.



Şekil 5.6 : Oktadesil akrilat (C18A) ile farklı hidrofilik monomerleri (AA, AAm, NIPA, TBA) içeren hidrojelilerin ısıtma-soğutma çevrimi boyunca viskoelastik davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn. $\gamma = 0,001$. $C_0 = 3$ M. $C_{C18A} = \% 35$ mol. Elastik modül için C18A-AAc (\diamond), C18A-AAm (\circ), C18A-TBA (∇), C18A-NIPA (\triangle). Viskoz modül için C18A-AAc (\blacklozenge), C18A-AAm (\bullet), C18A-TBA (\blacktriangledown), C18A-NIPA (\blacktriangle).

Yukarıda viskoelastik davranışları incelenmiş jellerin termal özellikleri DSC ile araştırılmıştır. Şekil 5.7’de ısıtma çevrimi sırasında C18A-AAc, C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin DSC eğrileri bulunmaktadır. Isıtma çevriminde jeller, 5 °C’den 80 °C’ye kadar taranmakta ve taranan aralıklarda jellerin erime pikleri görülmektedir. AAc, AAm, NIPA, TBA ünitelerinden oluşan jellerin erime sıcaklıkları sırasıyla (T_m) 53, 52,7, 42 ve 41 °C’dir. En yüksek erime sıcaklığına C18A-AAc jeli sahip iken en düşük erime sıcaklığına C18A-TBA jeli sahiptir. Yani hidrofilik anazincir ünitelerinin yapısındaki dallı gruplar arttıkça jellerin erime sıcaklığının düştüğü yani daha zayıf kristalin bölgeler oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.7 : Rastgele polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc, C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin DSC eğrisi. Hız : 5 °C/dk.

Şekil 5.7’deki DSC termogramlarında bulunan piklerin altındaki alandan hidrofobik birimlerin erime entalpi değişimleri (ΔH_m) bulunmuş ve kristalinite dereceleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.2’de rastgele polimerizasyon ile aynı hidrofobik monomer tipinde (oktadesil akrilat, C18A) ve konsantrasyonunda (%35 mol) sentezlenen ancak hidrofilik monomer üniteleri farklı olan jellerin erime sıcaklıkları T_m , erime entalpileri ΔH_m ve kristalinite dereceleri X_c görülmektedir. Kristalinite derecesi hesabında kullanılan hidrofobik birimlerin erime entalpi değişimleri (ΔH_m) AAc, AAm, NIPA, TBA ünitelerini içeren jeller için sırasıyla 26, 25,3, 23, 11,5 kJ/mol olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, 4.4 bağıntısına göre hesaplanan kristalinite dereceleri X_c (AAm) > X_c (AAc) > X_c (NIPA) > X_c (TBA) sırasıyla azalmaktadır.

Çizelge 5.2 : Rastgele kopolimerizasyon ile sentezlenmiş jellerin erime sıcaklıkları, erime entalpileri ve kristalinite dereceleri $C_0 = 3M$ $C_{C18A} = \%35$ mol.

	C18A-AAc	C18A-AAm	C18A-NIPA	C18A-TBA
$\Delta H_m (C18A)$	26 kJ/mol	25,3 kJ/mol	23 kJ/mol	15 kJ/mol
X_c	%38	%41.3	%32.28	%16

Jellerin yapısındaki hidrofilik monomer türünün etkisini anlamak için C18A-AAc, C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin viskoelastik özellikleri, termal davranışları ve kristalinite dereceleri beraber yorumlanmıştır. Jellerin kristalin bölgelerinin erime sıcaklıklarından ve modül değişimlerinin aniden gerçekleştiği sıcaklık aralıklarından anlaşılacağı üzere C18A-AAc > C18A-AAm > C18A-NIPA > C18A-TBA sırası ile kristalin bölgeler azalmakta ve zayıflamaktadır. NIPA ve TBA ünitelerinin dallı grupları polimer ana zincirinin düzenlenmesini zorlaştırarak kristalin yapı oluşumunu azaltmıştır. Bu nedenle bu üniteleri içeren jellerde kristalin bölgelerin erimesi için daha az enerji harcanmış ve T_m sıcaklıkları daha düşük çıkmıştır. AA ve AAm ünitelerinde ise zincirler arası hidrojen bağları nedeniyle yan zincir düzenlenmesi yani kristallenme daha kolay oluşmuştur. Bu sebeple, kristalin bölgelerin erimesi için daha fazla enerji harcanmış olup erime sıcaklıkları diğerlerine nazaran daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca çizelge 5.2’de görüldüğü üzere hidrofilik monomerlerin kimyasal yapısında dallanmalar arttıkça kristalinite dereceleri de düşmeye başlamıştır. Öte yandan, NIPA ve TBA ünitelerinde bulunan dallı grupların arasında oluşan asosiyasyonlar kristalin bölgelere ilave olarak çapraz bağ etkisi yaparak jellerin düşük sıcaklıklarda yüksek elastik modül değerlerine ulaşmasını sağlamıştır. Bu jellerin viskoz modüllerinde görülen yüksek piklerin varlığı, yine asosiyasyonların yarattığı enerjiden kaynaklıdır. Sonuç olarak, hidrofilik komonomer olarak AAc kullanımı ile en kararlı kristalin bölgeler içeren hidrojel elde edilebilmekte olup miseller yönteminin kullanıldığı ikinci bölümde, hidrofilik monomer türü için akrilik asit seçilmiştir.

5.1.5 Rastgele Polimerizasyon ile Sentezlenen Hidrojellerin Şişme Davranışları

Kristalin bölgeler içeren jellerin şişme davranışlarını incelemek için jelin sentez sonrası ağırlığı (m_o), suda şişmiş ağırlığı ($m_{\text{şiş.}}$) ve kuru ağırlığı (m_{kuru}) sırasıyla kaydedilmiştir. Bu değerlerden jel kesirleri, şişme oranları, şişmiş jel yapısındaki su miktarı hesaplanmıştır. Çizelge 5.3’de rastgele polimerizasyon ile sentezlenen jellerin şişme oranı, jel kesri (W_g), jellerin suda ağırlıkça şişme oranı ($q_{w,su}$) ve şişmiş jel içindeki su miktarı (% H_2O) verilmektedir. Şişme davranışları incelenmiş tüm jellerin toplam monomer konsantrasyonu 3M, hidrofobik monomer konsantrasyonu molce %35’dir. Rastgele polimerizasyonu ile sentezlenmiş kristalin bölgeler içeren hidrojeller çalışmasında ilk olarak C17,3M-AAc ve C18A-AAc jelleri karşılaştırıldığı için her iki jelin şişme davranışları çizelgede ilk iki kolonda görülmektedir. Daha sonraki kolonlarda ise hidrofobik monomer olarak uygun bulunan oktadesil akrilat ile farklı hidrofilik monomerler kullanılarak elde edilen jellerin şişme özellikleri verilmiştir. Tüm jeller için W_g 1 veya 1’in üzerinde bulunmuş olup sentez sırasında kullanılan tüm monomerlerin çapraz bağlı polimer ağ yapısına girdiğini ortaya koymaktadır. Diğer yandan $W_g > 1$ mümkün olmayacağından, özellikle C18A-Aam jelinin tam kuruyamadığı, bir miktar suyun polimer ağ yapısı içinde kaldığı ve bunun sonucu olarak jel kesirini 1’den büyük değerlere doğru gittiği düşünülmektedir.

Çizelge 5.3 : Rastgele kopolimerizasyonu ile sentezlenmiş C17,3M-AAc, C18A-AAc C18A-AAm, C18A-NIPA ve C18A-TBA jellerinin, jel kesirleri (W_g), şişme oranları ($q_{w,su}$) ve şişmiş durumdaki su miktarları (% H_2O). $C_o = 3$ M. $C_{C18A} = \% 35$ mol.

	C17,3M-AAc	C18A-AAc	C18A-AAm	C18A-NIPA	C18A-TBA
Jel kesri (W_g)	1,2	1,0	1,4	1,0	1,0
Şişme oranı ($q_{w,su}$)	1,73	1,84	1,33	1,37	1,45
% H_2O	42	46	25	27	31

Ana zincirde TBA veya NIPA üniteleri içeren jellerin suda şişme oranı ve dolayısıyla şişmiş jeldeki su yüzdesi daha düşüktür. TBA ve NIPA, yapısında hidrofobik yan grupları bulundurduğundan jelin ağyapısına fazla miktarda su girememiştir. AAc ünitelerinden oluşan jelin yapısında ise karboksil grupları olduğundan su içinde daha çok şişebilmiştir. Hidrofilik üniteleri AAc olan C17,3M ve C18A hidrofoblu jellerin şişme özellikleri kıyaslandığında ise C18A'lı jelin şişme oranı ve şişmiş jelin yapısındaki su miktarı daha yüksektir. İki jelin şişme değerleri arasındaki fark, hidrofobik yan zincirlerin uzunluklarının yanında, C17,3M monomerinin metakrilat grubuna sahip olmasından da kaynaklanır. Bu durum, DSC ölçümleri ile hidrofobik monomer türünün kristaliniteye etkisinin incelendiği bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır. (bakınız: Bölüm 5.1.3).

5.2 Miseller Polimerizasyon ile Kristalin Bölgeler İçeren Hidrojeller

Çalışmanın ikinci aşamasında, uzun zincirli hidrofobik monomer olan n-oktadesil akrilat (C18A) ile akrilik asidin (AAc), sulu solucan tipi misel çözeltisinde kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek kristalin bölgeler içeren hidrojellerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Tez kapsamında başlatılan bu çalışmanın öncesinde, literatürde bu konu ile ilgili bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Miseller polimerizasyonu ile kristalin bölgeler içeren hidrojel eldesinde misel oluşumu için anyonik bir surfaktan (sodyum dodesil sülfat, SDS) ve oluşan misel boyutunu büyütebilmek amacıyla elektrolit bir çözelti (sulu NaCl çözeltisi) kullanılmıştır. Tuz konsantrasyonuna bağlı misel boyutlarının değişimini incelemek amacıyla dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi uygulanmış ve jelin sentezinde kullanılacak olan en uygun tuz konsantrasyonu belirlenmiştir. UV-vis çözünürlük denemeleri ile de hidrofob ünitelerinin SDS-NaCl çözeltisi içinde çözünürlüğü incelenmiştir ve belirlenen tuz konsantrasyonundaki SDS-NaCl çözeltisi içinde çözünebilecek maksimum hidrofobik monomer konsantrasyonu tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucu hem SDS hem de NaCl konsantrasyonlarının arttırılması ile yüksek miktarda C18A çözüldürülmüş ve AAc ile kopolimerizasyonu sağlanmıştır. Böylece, miseller polimerizasyon yöntemi kullanılarak hidrofob ünitelerin hidrojel yapısına bloklar halinde katılması ile daha dayanıklı kristalin bölgeler içeren hidrojeller elde edilmiştir. Sentezlenen hidrojellerin karakterizasyonu aşamasında, viskoelastik

davranışları, termal analizleri ve kristalinite dereceleri aşağıdaki etkilere bağlı olarak incelenmiştir.

- a. Jelin yapısındaki SDS varlığı
- b. Hidrofobik monomer konsantrasyonu
- c. Jelin yapısındaki su miktarı

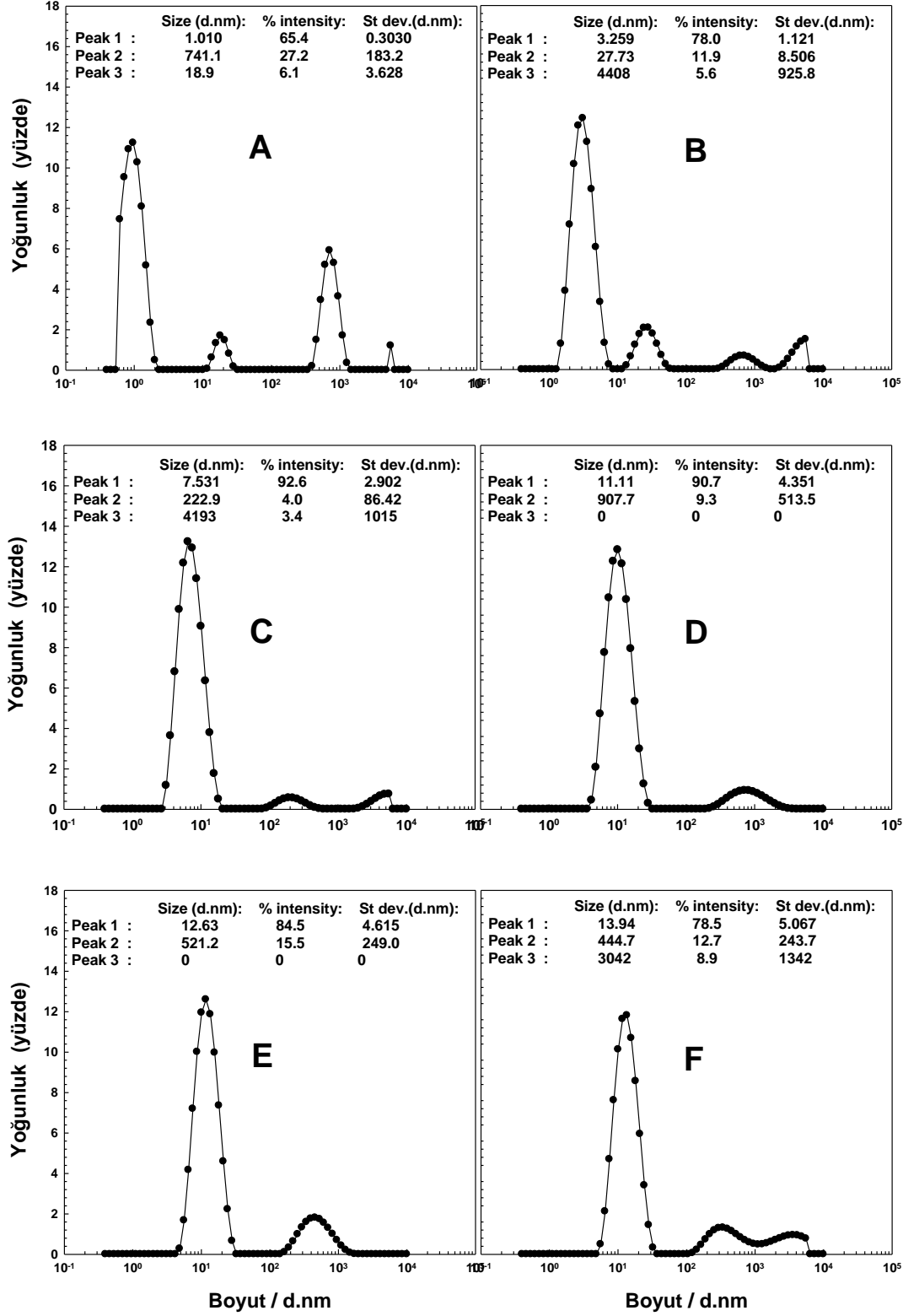
Bu incelemelerin yanı sıra, X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak jellerin üç boyutlu kristalin yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca, miseller polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen kristalin bölgeler içeren hidrojellerin şekil hafızasının varlığı ortaya çıkmış ve jelin hafıza özelliğini araştırmak amacıyla şekil hafıza testleri uygulanmıştır.

5.2.1 Misel Çözeltilerinde Hidrofobik Monomerin Çözündürülmesi

Misel boyutlarının uzun zincirli hidrofobları içine alabilecek kadar büyük olmaması ve kristalin bölgeler içeren hidrojel sentezi için çok fazla miktarda hidrofobik monomer kullanılması, C18A-AAc jelinin misel ortamındaki sentezi sırasında büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu nedenle miseller polimerizasyonu yöntemiyle kristalin bölgeler içeren jellerin eldesi çalışmasında ilk olarak, misel boyutunu büyütürken daha fazla hidrofobu misel içinde çözündürülebilmek ve böylece en iyi mekanik özelliklere sahip hidrojelleri elde etmek amaçlanmıştır. Grubumuzda daha önce yapılan araştırmalarda, tuzun elektrolit etkisini kullanarak misel boyutlarının büyütülebileceği saptanmıştır [21]. Örneğin, sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltilerine NaCl eklenmesi ile SDS miselleri arasındaki iyonik etkileşimler zayıflatılarak misel boyutunun büyümesi sağlanabilmektedir [21,22]. Aşağıdaki bölümde, dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ile farklı miktarlarda NaCl içeren SDS-NaCl çözeltilerindeki misellerin boyutları ölçülmüş ve jel sentezinde kullanılacak en uygun NaCl konsantrasyonu belirlenmiştir. Akabinde belirlenen tuz konsantrasyonundaki SDS-NaCl çözeltisi içerisinde maksimum çözünebilen hidrofob (C18A) miktarı, UV-vis yöntemi ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde kullanılan SDS konsantrasyonu % 22 ağırlık olarak sabit tutulmuş, NaCl konsantrasyonu ise 0,3-1,5 M arasında değiştirilmiştir. Gerek surfaktan (SDS) ve gerekse misel büyümesi amacıyla kullanılan NaCl konsantrasyonunun arttırılması ile yüksek miktarlarda C18 monomeri SDS miselleri içinde çözündürülmüş ve akrilik asit (AAc) ile sulu çözeltide kopolimerleşmesi sağlanmıştır.

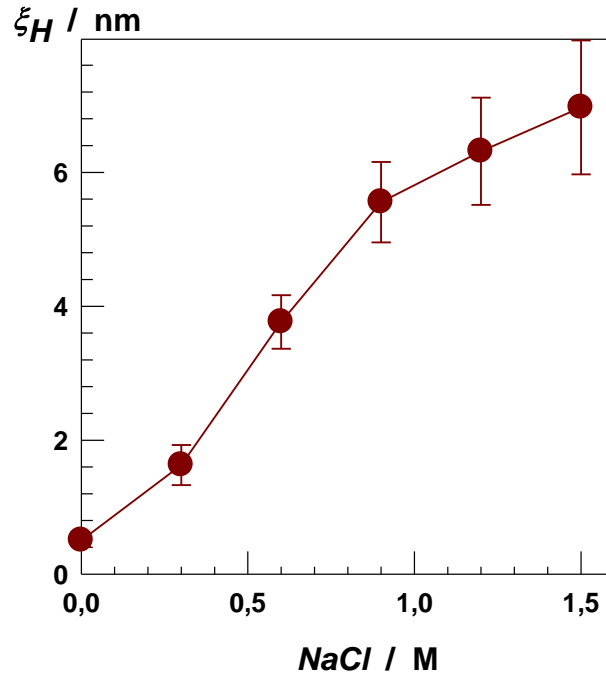
5.2.1.1 Dinamik Işık Saçılımı ile misel boyutunun incelenmesi

SDS moleküllerinin oluşturduğu misel çözeltisi içerisinde büyük miktarlarda hidrofobik monomer çözebilmek ve bu sayede daha güçlü kristalin yapılara sahip jeller elde etmek için yapılabilecek ilk adım misel boyutunu büyütme. Bu durum sulu SDS çözeltisine NaCl eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Tuzun misel boyutuna etkisini incelemek için dinamik ışık saçılımı (DLS) tekniği ile ölçümler yapılmıştır. Ancak DLS'te ölçülen boyut değerleri, miselin gerçek boyutundan ziyade içiçe geçmiş misellerin örtüşme noktaları arasında kalan boyutu yani hidrodinamik korelasyon uzunluğunu ($\xi_{H,nm}$) vermektedir. Bunun nedeni, SDS misellerinin yüksek konsantrasyondaki SDS çözeltisi içerisinde birbirine geçmiş vaziyette bulunmalarındandır. Misel boyutlarının artmasına bağlı olarak misellerin örtüşme noktaları arasındaki mesafenin de artacağı düşünülürse, hidrodinamik korelasyon uzunluğu, misel boyutu ile ilgili ölçümlerde önemli bir bilgi referansıdır. Şekil 5.8'de görülen A grafiği tuzsuz SDS çözeltisindeki misellerin boyut dağılım eğrisini vermektedir. B'den F'e kadar olan diğer grafikler ise sırasıyla 0,3 M, 0,6 M, 0,9 M, 1,2 M ve 1,5 M tuz konsantrasyonlarında SDS-NaCl çözeltilerindeki misellerin boyut dağılım eğrilerini göstermektedir. SDS moleküllerinin oluşturduğu çözeltide çeşitli boyutlara sahip miseller bulunmaktadır. Boyut dağılım eğrileri, bu misellerin SDS çözeltisi içerisindeki intensitesine bağlı olarak farklı misel boyut değerlerinde pikler vermektedir ve intensitesi fazla olan miselin boyutu en büyük piki oluşturmaktadır. Örneğin şekil 5.8'deki A grafiğine bakılırsa, tuzun eklenmediği %22 ağırlıkta SDS çözeltisinde 1,01 nm, 18,9 nm ve 741,4 nm misel çaplarına karşılık gelen 3 pik görülmektedir ve bu piklerin intensiteleri sırasıyla % 65,4, 6,1 ve 27,2'dir. Yani bu çözeltide en çok 1,01 nm çapında misel bulunmaktadır. Misel çap değerlerinin ikiye bölünmesi ile misellerin hidrodinamik korelasyon uzunlukları $\xi_{H,nm}$ hesaplandığından dolayı, % 22 ağırlıkta SDS çözeltisi için $\xi_{H,nm}$ değeri 0,505 nm olmaktadır. Şekil 5.8'deki tüm grafiklere bakıldığında artan tuz konsantrasyonu ile SDS-NaCl çözeltilerindeki misel boyut dağılımının daraldığı görülmektedir. Diğer yandan en büyük pik'e karşılık gelen boyut değeri artan tuz miktarı ile büyümektedir. Yani SDS çözeltisine NaCl eklenmesiyle, misellerin ξ_H değerleri artmaktadır.



Şekil 5.8 : Farklı tuz konsantrasyonlarındaki NaCl-SDS çözeltilerinin, misel yoğunluğuna karşı hidrodinamik uzunlukları. Sıcaklık : 55 °C. SDS : %22 ağırlık / hacim. NaCl : 0 M (A), 0,3 M (B), 0,6 M (C), 0,9 M (D), 1,2 M (E), 1,5 M (F).

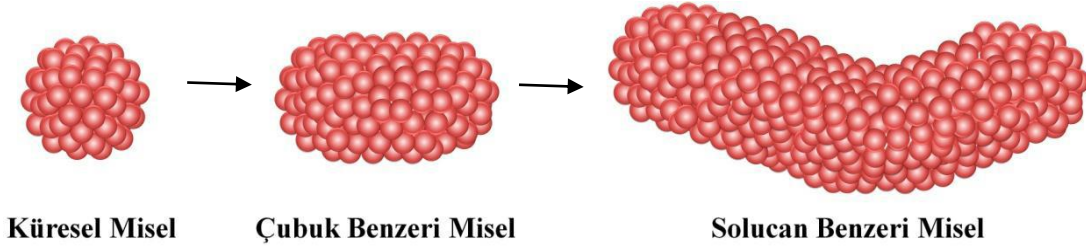
Şekil 5.8'deki veriler kullanılarak, Şekil 5.9'da SDS-NaCl çözeltisindeki misellerin hidrodinamik korelasyon uzunluklarının (ξ_H) tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Ayrıca şekilde, ξ_H değerlerinde oluşan standart sapma aralıkları da verilmektedir. SDS çözeltisinde NaCl miktarı arttıkça ξ_H değerlerinin arttığı görülmektedir. Tuzsuz SDS çözeltisinin ξ_H değeri 0,505 nm iken 1,5 M NaCl'nin eklenmesiyle ξ_H değeri 6,97 nm'ye çıkmaktadır, yani ξ_H değeri yaklaşık olarak 14 misli artmaktadır. Hidrodinamik korelasyon uzunluğunun artması, misel boyutu artışının bir göstergesidir.



Şekil 5.9 : SDS-NaCl çözeltisindeki misellerin tuz konsantrasyonuna bağlı hidrodinamik korelasyon uzunluğunun (ξ_H) değişimi. SDS : %22 ağırlık/hac. Sıcaklık: 55 °C.

Sonuç olarak, artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak SDS moleküllerinin oluşturduğu misellerin hidrodinamik korelasyon uzunlukları artmıştır. Tuz konsantrasyonu arttıkça SDS-NaCl çözeltisinin viskozitesi artmış ve hidrodinamik korelasyon uzunluğunun standart sapma aralığı büyümüştür. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde sulu SDS çözeltilerindeki misellerin şekli küreseldir. Çözeltiye tuz eklenmesiyle SDS moleküllerinin hidrofilik ucundaki (sülfat ucu) iyonik etkileşimler azalmakta, bir miseli oluşturan SDS moleküllerinin sayısı artarak miselin boyutu artmaktadır [21-23]. Bu sırada miselin şekli küresel biçimden çubuk biçimine dönüştüğü literatürde belirtilmektedir. Tuzun eklenmesi devam edildikçe

miselin şekli, daha hareketli bir forma sahip solucan benzeri misel tipine geçmektedir. Şekil 5.10'da tuzun eklenmesi ile misel şeklinin değişimi şematik olarak görülmektedir.



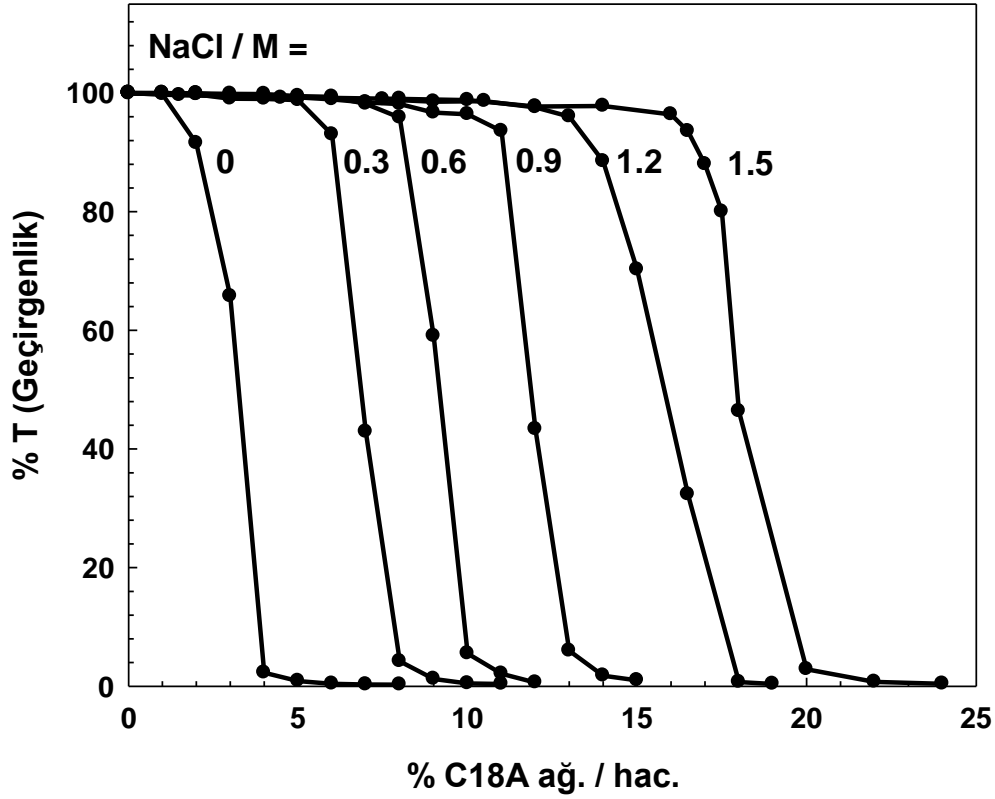
Şekil 5.10 : SDS çözeltisine NaCl eklenmesiyle değişen misel şekillerinin şematik gösterimi.

Kısaca bu ölçümler, jel sentezi sırasında kullanılacak olan NaCl miktarını belirlemek amacıyla önemli sonuçlar vermiştir. Miseller yöntemiyle kristalin bölgeler içeren jellerin sentezinde, misel boyutunu en fazla 1,5 M NaCl arttırmaktadır. Daha yüksek tuz konsantrasyonlarında ise, çözelti çok viskoz olduğundan, hidrofobların çözündürülmesi için uygun olmadığı saptanmıştır.

5.2.1.2 Hidrofobik Monomerin SDS-NaCl Çözeltisindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi

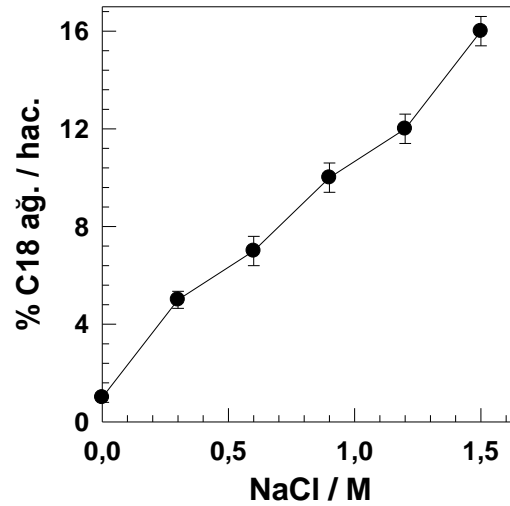
UV-Vis spektrofotometresi yardımıyla, farklı tuz konsantrasyonlarındaki SDS-NaCl çözeltilerinin oluşturduğu misellerin içine girebilecek maksimum hidrofobik monomer miktarı belirlenmiştir. Hidrofobik monomer olarak oktadesil akrilat (C18A) kullanılmıştır. SDS çözeltisinin konsantrasyonu %22 ağırlık/hac.'dir. SDS-NaCl çözeltilerine 500 nm'de çözünürlük testi uygulanmıştır. Hazırlanan SDS-NaCl çözeltileri içine giderek artan miktarlarda hidrofobik monomer eklenmiştir. Hidrofobik monomer çözündüğü müddetçe çözelti berraklığını koruduğu, çözünmediğinde ise çözeltinin bulanıklaştığı ve UV-vis cihazında ölçülen geçirgenlik (transmittance T) değerinin düşmeye başladığı gözlenmiştir. SDS çözeltisine eklenen hidrofobik miktarına karşı geçirgenlik T değerleri grafiğe aktarıldığında eğrinin % 100 T değerinden azalmaya başladığı nokta monomerin çözünürlük değeri olarak kaydedilmiştir. Şekil 5.11'de farklı tuz konsantrasyonlarındaki NaCl-SDS çözeltilerinin 500 nm'deki geçirgenlik T değerinin çözeltiliye eklenen hidrofobik monomer C18A miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. SDS-NaCl çözeltileri, eklenen hidrofobik monomerle bulanıklaşmadığı müddetçe geçirgenlik %'si 100 dolaylarındadır. Bulanıklaşmaya

başladığı hidrofobik monomer miktarında eğride dönüm noktası oluşur ve bundan sonraki artan hidrofob miktarları ile geçirgenlik % 0 değerine kadar düşer. Örneğin 1,5 M tuz içeren SDS çözeltisinin, % 16,5 C18A miktarına kadar geçirgenlik değeri % 99 civarlarında olup % 16,5'ta düşmeye başlamakta ve C18A eklenmesinin devamı ile çözeltinin geçirgenliği % 0'a kadar inmektedir. SDS-NaCl çözeltisindeki tuz konsantrasyonu arttıkça eğrilerin dönüm noktası yüksek hidrofob miktarlarına kaymaktadır, yani çözünürlük değerleri artmaktadır.



Şekil 5.11 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500nm'de % geçirgenliklerinin Oktadesil akrilat (C18A) miktarları ile değişimi. SDS: %22 ağ./hac. NaCl : 0-1,5 M arasında, Sıcaklık: 55 °C.

Şekil 5.12'de ise SDS-NaCl çözeltisinin tuz konsantrasyonu değişimi ile çözebileceği hidrofobik monomerin miktarı görülmektedir. SDS-NaCl çözeltisindeki tuz konsantrasyonu arttıkça, çözünen hidrofobik monomerin miktarı da artmaktadır. Tuzsuz %22 ağ./ hac. SDS çözeltisi yaklaşık % 1 ağ./hac. C18A çözebilirken, SDS çözeltisine 1,5 M tuzun eklenmesiyle C18A çözünürlüğü % 16,5 ağ./hac.'a çıkmaktadır.



Şekil 5.12 : SDS-NaCl çözeltisi içinde NaCl konsantrasyonu değişimi ile hidrofobik monomerin çözünürlüğü. Hidrofobik monomer : C18A, SDS = % 22 ağı/hac. Sıcaklık: 55 °C.

SDS çözeltisinde tuz konsantrasyonu arttıkça misel boyutu büyümüş ve büyüyen misel içine giren hidrofobik monomer miktarı artmıştır. SDS çözeltisi içindeki miseller, NaCl eklenmesi ile küresel şeklinden solucan benzeri şekline dönüşerek çapını büyütülmüştür, misel içine hidrofobun girmesi sonucu büyümüş haliyle tekrar küresel şekline geri dönmüştür [42,68].



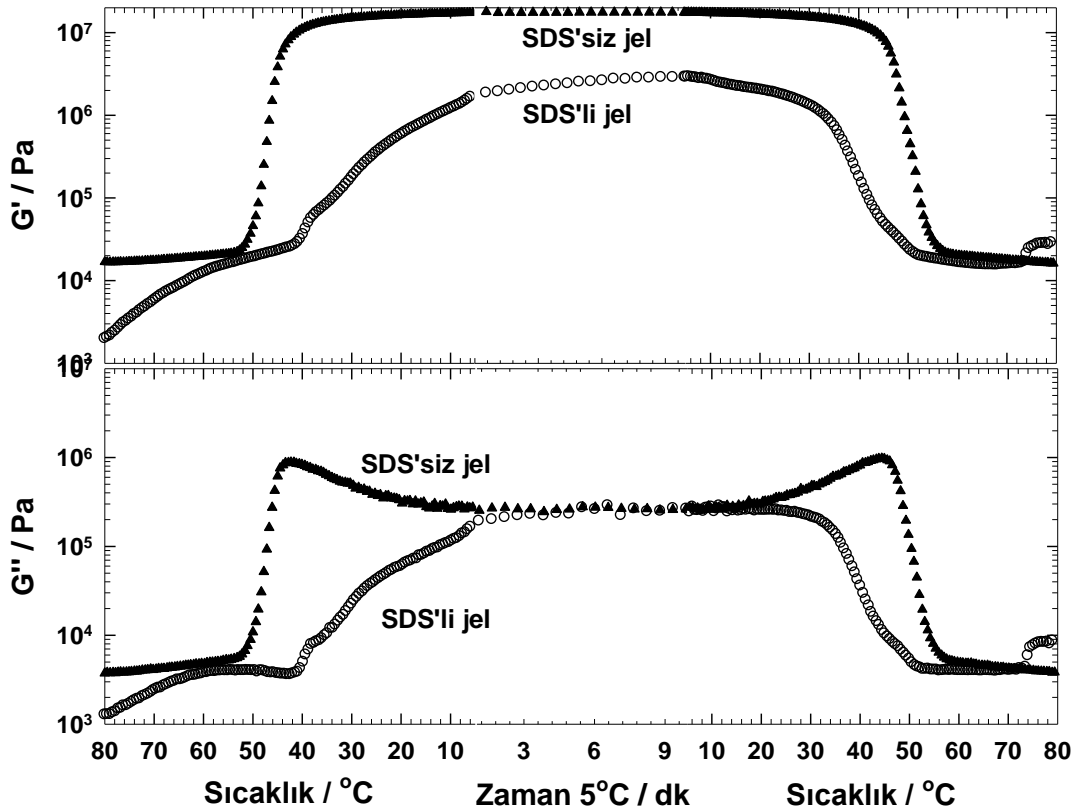
Şekil 5.13 : SDS çözeltisindeki küresel misellerin tuzun katılması ile solucan tipi misellere dönüşerek boyutunu büyütmesinin ve hidrofobik monomerin eklenmesi sonucu büyüyen boyutunu değiştirmeden tekrar küresel şekline dönmesinin şematik gösterimi

Kısaca 1,5 M NaCl + %22 SDS çözeltisi içinde çözünebilecek maksimum C18A miktarı tespit edilerek, elde edilmesi amaçlanan kristalin bölgeler içeren jellerin sentez şartları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda 1.5 M NaCl - % 22 SDS çözeltisinde AAc ile C18A'nin miseller kopolimerizasyonu ile jeller sentezlenmiş ve jel özelliklerine sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

5.2.2 Jelin Yapısındaki SDS Varlığının Etkisi

Jelin sentez sonrası (SDS içeren) ve şişmiş (su içinde SDS molekülleri ekstrakte edilen) formlarının viskoelastik davranışları kıyaslanarak SDS varlığında ve

yokluğunda kristalin bölge etkinliği incelenmiştir. Şekil 5.14’de, ısıtma – soğutma çevrimi boyunca, %50 mol C18A içeren sentez sonrası ve şişmiş C18A-AAc jel örneklerinin elastik modül G' ve viskoz modül G'' değerleri mukayese edilmektedir. % 61 su içeriğine sahip şişmiş jelin sıcaklığa bağlı elastik ve viskoz modülleri ısıtma-soğutma çevrimi sırasında tersinir bir davranış gösterirken, sentez sonrası jelin modül değerleri tersinir bir davranış göstermemektedir. Buna karşı her iki haldeki jelin modülleri sıcaklığın düşürülmesiyle artmaktadır. Şişmiş jelin elastik modülü, 80 °C’de 17kPa iken sıcaklığın 5 °C’ye düşürülmesiyle 17,3 MPa değerine yükselmektedir, yani elastik modülü 1000 misli artmaktadır. Sentez sonrası jelin ısıtma çevrimine bakıldığında, 5 °C’de elastik modülü 2,87 MPa iken sıcaklığın 80 °C’ye yükseltilmesiyle 16kPa değerine düşerek, elastik modülü 179 misli azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta şişmiş jelin (SDS molekülleri uzaklaştırılmış) G' değeri, sentez sonrası jelin G' değerinden 10 misli daha yüksektir. Ancak düşük sıcaklıkta jelin her iki halinin viskoz modülleri aynı değerde bulunmaktadır.



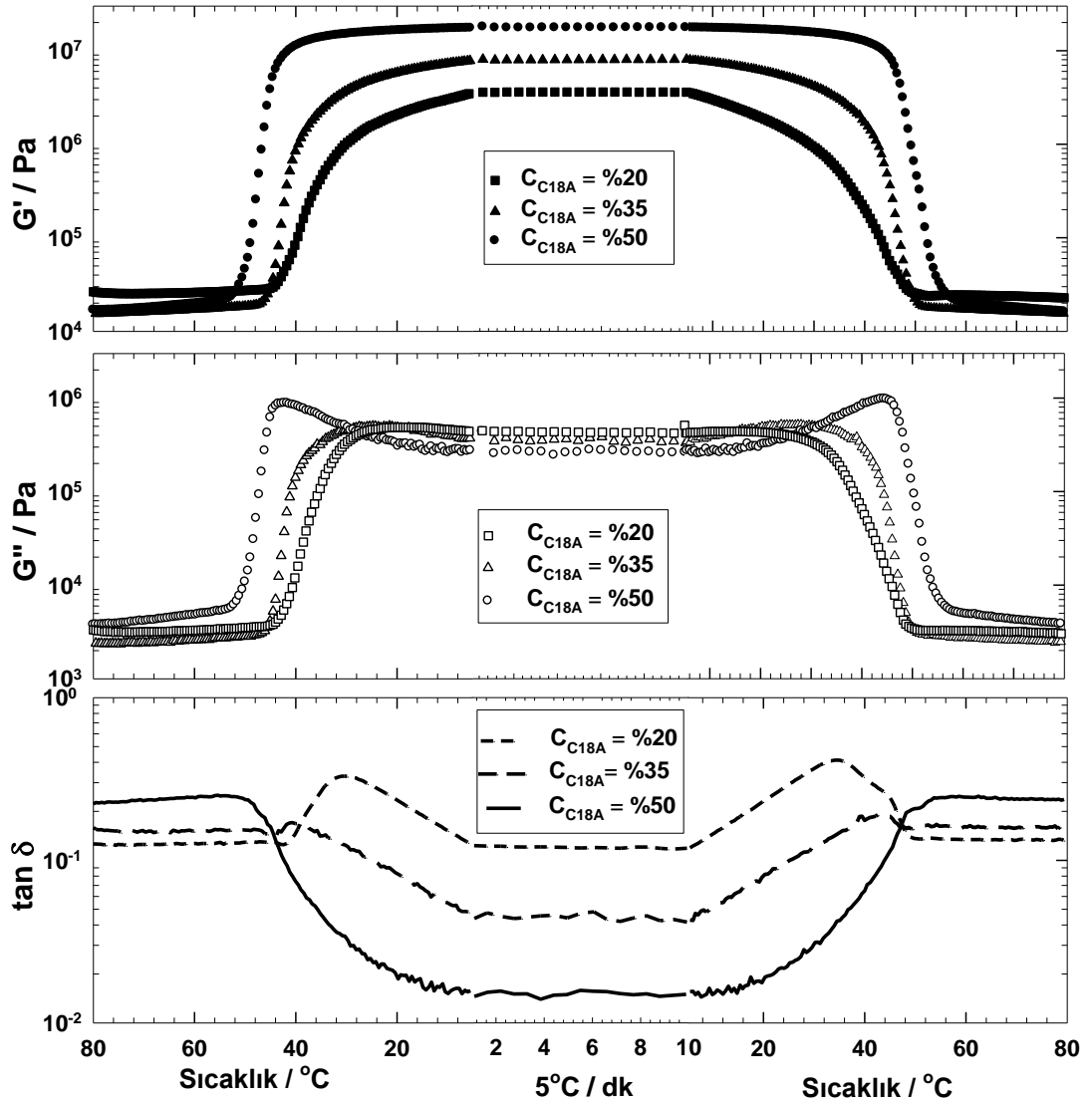
Şekil 5.14 : Isıtma - soğutma çevrimi boyunca miseller polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jelinin sentez sonrası ve şişmiş hallerinin viskoelastik davranışı. $C_0 = 1$ M. $C_{C18A} = \%50$ mol. SDS = %22 ağırlık / hacim. NaCl = 1,5 M. Şişmiş jelin su içeriği = % 61. Şişmiş hal (▲), Kuru hal (○).

Şekil 5.14’de görüldüğü üzere jelin yapısından SDS’nin uzaklaştırılması ile düşük sıcaklıkta elastik modül artmış ve modül değişimleri tersinir bir davranış göstermeye başlamıştır. Jellerin içerisinde bulunan yüzey aktif maddenin (SDS), hidrofobik kısımların etrafını sararak jelin içinde oluşabilecek hidrofobik etkileşimleri zayıflattığı literatürden bilinmektedir [22,23]. Dolayısıyla, SDS tamamen uzaklaştırılmasıyla hidrofobik yan zincirler arasındaki etkileşimler artarak kristalin bölgelerin oluşumu artmış ve viskoelastik özellikleri iyileşmiştir. Buna nazaran ısıtma – soğutma çevrimi sırasında sentez sonrası jelin (SDS’siz) modül değerleri de belirgin artış ve azalış göstermiştir. Yani miseller polimerizasyonunda, hidrofobik bloklar arasındaki etkileşimler o kadar kuvvetlidir ki, SDS varlığında bile kristalin bölge oluşumu söz konusudur. Ancak daha kuvvetli kristalin bölgeler içeren hidrojeller için, SDS molekülleri, jelin yapısından tamamen uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle aşağıdaki paragraflarda sadece SDS içermeyen jellerle yapılan ölçüm sonuçları verilecektir.

5.2.3 Hidrofobik Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 5.15’de miseller yöntemi ile farklı C18A konsantrasyonlarında sentezlenen farklı hidrofobik konsantrasyonda C18A-AAc jellerinin ısıtma – soğutma çevrimleri boyunca elastik modül G' , viskoz modül G'' ve kayıp faktörü $\tan \delta$ değişimleri görülmektedir. C18A konsantrasyonu molce %20, %35 ve %50 olan C18A-AAc jellerinin 80 °C’de elastik modülleri sırasıyla 28 kPa, 15 kPa ve 17 kPa iken 5 °C’de elastik modülleri 3,6 MPa, 8 MPa ve 17,6 MPa’dır. Yani sıcaklığın 80 °C’den 5 °C’ye düşürülmesi ile sırasıyla jellerin elastik modül değerleri 128, 533 ve 1035 misli artmaktadır. Bununla birlikte, ısıtma – soğutma çevrimi sırasında hidrofobik monomer konsantrasyonun artması sonucu jellerin modül değişim aralığı genişlemektedir. Jellerin kayıp faktörü, modül değerlerinin tersi davranış sergileyerek düşük sıcaklıkta, hidrofobik monomerin artışıyla düşmektedir. Miseller yöntemiyle elde edilen jellerde SDS moleküllerinin tamamen uzaklaştırılması ile ısıtma – soğutma sırasında ölçülen tüm değerler tersinir bir davranışa sahiptir. Ayrıca, modül değerlerinin bir anda değiştiği sıcaklığın, hidrofobik monomer konsantrasyonuna bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Sonuç olarak, hidrofobik monomer (C18A) miktarına bağlı olarak değişen modül değerleri, rastgele polimerizasyon ile sentezlenen jellerde olduğu gibi miseller polimerizasyonu ile sentezlenen jellerde de aynı davranışı göstermiştir. Yani düşük sıcaklıklarda

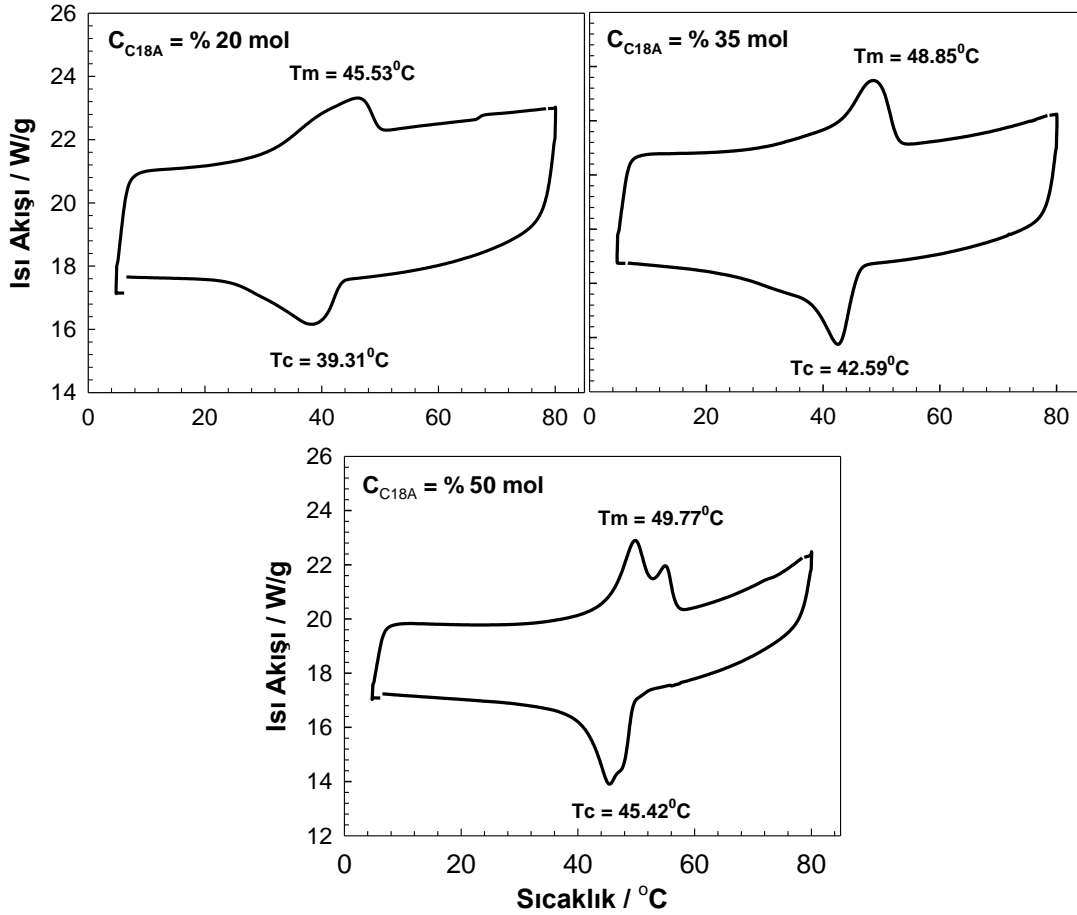
hidrofobik monomer miktarı arttıkça jellerin elastik modülü belirgin bir şekilde artmıştır.



Şekil 5.15 : Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik monomer konsantrasyonlarında sentezlenen C18A-AAc hidrojel­lerin ısıtma – soğutma çevrimindeki elastik modül, viskoz modül ve tan δ davranışları. $\omega = 1$ Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 1$ M. Jelin içindeki su miktarları : %20, %35 ve %50 mol C18A için sırasıyla %55,92, %57, %66. Elastik modül şekilleri %50 (●), %35 (▲), %20 (■). Viskoz modül şekilleri %50 (○), %35 (△), %20 (□). Kayıp faktör şekilleri %50 mol (—), %35 mol (---), %20 mol (---).

Şekil 5.16'da C18A-AAc jellerinin DSC termogramları verilmektedir. Ölçümlerde, 5 °C'den 80 °C'ye dakikada 5 °C hızla çıkıldıktan sonra tekrar 80 °C'den 5 C'ye inilerek erime ve kristallenme pikleri belirlenmiştir. DSC ölçümleri ile saptanan erime T_m ve kristallenme T_c sıcaklıkları sırasıyla 48 ± 2 °C ve 43 ± 2 °C'dir ve bu

ölçümlerin reometre sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Hidrofob konsantrasyonu %20 mol olan jelin erime ve kristallenme pikleri daha yayvan bir şekildedir. Hidrofob konsantrasyonu %35 ve %50 mol olan jellerde ise erime ve kristallenme pikleri keskinleşmeye başlamıştır. Hidrofob konsantrasyonuna bağlı olarak piklerin altındaki alanın gözle görünür bir şekilde artışı, jellerin entalpi değişimlerinin de arttığını göstermektedir.



Şekil 5.16 : Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik monomer konsantrasyonlarında sentezlenmiş jel örneklerinin DSC termogramı. Co =1 M. DSC hızı : 5 °C / dk.

Şekil 5.16'daki DSC termogramlarında bulunan piklerin altındaki alandan hidrofobik birimlerin erime entalpi değişimleri (ΔH_m) bulunmuş ve kristalinite dereceleri (X_c) hesaplanmıştır. Çizelge 5.4'de miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik monomer konsantrasyonlarında sentezlenen jellerin erime entalpileri ΔH_m ve kristalinite dereceleri X_c bulunmaktadır. Çizelge 5.4'de verilen ΔH_m değerleri bir gram C18A başına deneysel olarak ölçülen erime entalpisini vermektedir. Bu değerler yardımıyla, bir mol C18A başına düşen erime entalpi değerleri, sırasıyla %

20, 35 ve 50 hidrofob içeren C18A-AAc jelleri için 28,4 kJ, 31,0 kJ ve 42,9 kJ olarak hesaplanmış ve 4.4 denklem bağıntısı yardımıyla jellerin kristalinite dereceleri (X_c) bulunmuştur.

Çizelge 5.4 : Farklı hidrofobik konsantrasyonlarındaki misel polimerizasyonu ile sentezlenen C18A-AAc jellerin erime entalpileri ve kristalinite dereceleri. $C_0 = 1$ M.

$C_{C18A} \rightarrow$	%50 mol	%35 mol	%20 mol
ΔH_m	132.2 J/g	95.6 J/g	87.6 J/g
X_c	% 60	% 44	% 40

Sonuçlar, hidrofobik monomer miktarı arttıkça kristalinite derecesinin arttığını göstermektedir. Jelin içinde hidrofob miktarı arttıkça kristalin bölgelerin erimesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmuş ve erime entalpileri artmıştır. Miseller polimerizasyonunda, hidrofobik monomer konsantrasyonunun artışıyla birlikte, SDS konsantrasyonu sabit tutulan jellerin aynı misel sayısına sahip olduğu göz önünde bulundurularak, bir misel içine giren hidrofob üniteleri artmış ve daha dayanıklı hidrofobik bloklar elde edilmiştir. Böylece düşük sıcaklıkta hidrofob miktarı fazla (%50 mol) olan jelin G' değeri, diğerlerine nazaran daha yüksek çıkmıştır. Yüksek sıcaklıkta ise kristalin bölgeleri oluşturan blok yapıların erimesi ile farklı hidrofob konsantrasyonlu tüm jellerin elastik modülleri yakın değerlerde düşüş göstermiştir. DSC ölçümleri ile tespit edilen jellerin erime ve kristallenme sıcaklıkları, reometre sonuçları ile uyumlu çıkmıştır.

5.2.4 Miseller Polimerizasyonu ile Sentezlenen Hidrojellerin Şişme Davranışları

Şişme davranışlarını incelemek için suya konulan miseller polimerizasyonu ile sentezlenmiş jeller, ilk başta yapısındaki SDS moleküllerini su içine salarak şişmeye başlamış ve hızlı bir şekilde ağırlığı artmıştır. Bu sırada jelin içerisinden SDS suya salındıkça, suyun içinde SDS miktarı artmakta ve salınımı yavaşlatmaktadır. Bu sebeple jelin şişmesi için kullanılan su sürekli tazelenmiştir. SDS molekülleri uzaklaştıkça, jel şişme dengesine doğru ilerlemiş ve hızlı bir şekilde artan ağırlığı

düşmeye başlamıştır. Jelin yapısından SDS molekülleri tamamen uzaklaştıktan ve jel şişme dengesine ulaştıktan sonra jellerin, jel kesirleri, şişme oranları ve şişmiş jel yapısındaki su miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 5.5’de farklı C18A konsantrasyonlarında miseller polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış C18A-AAc jellerinin jel kesri (W_g) ile jellerin suda ağırlıkça şişme oranı ($q_{w,su}$) ve şişmiş jel içindeki su miktarı (% H_2O) verilmektedir. Şişme davranışları incelenmiş C18A-AAc jellerin toplam monomer konsantrasyonu 1 M’dır. Jellerin W_g değerlerinin 1 ve 1’in üzerinde bulunması, sentez sırasında kullanılan tüm monomerlerin çapraz bağlı polimer ağyapısına girdiğini göstermektedir. Diğer yandan %20 mol C18A içeren jelin W_g değerinin 1’in üzerinde olması, tam kuruyamadığını ve bir miktar suyun jelin ağyapısı içinde kaldığını söylemektedir.

Çizelge 5.5 : Miseller polimerizasyonu ile farklı hidrofobik konsantrasyonlarda sentezlenmiş C18A-AAc jellerin, jel kesirleri (W_g), jellerin suda ağırlıkça şişme oranları ($q_{w,su}$) ve şişmiş jel içindeki su miktarları (% H_2O). $C_0 = 1$ M.

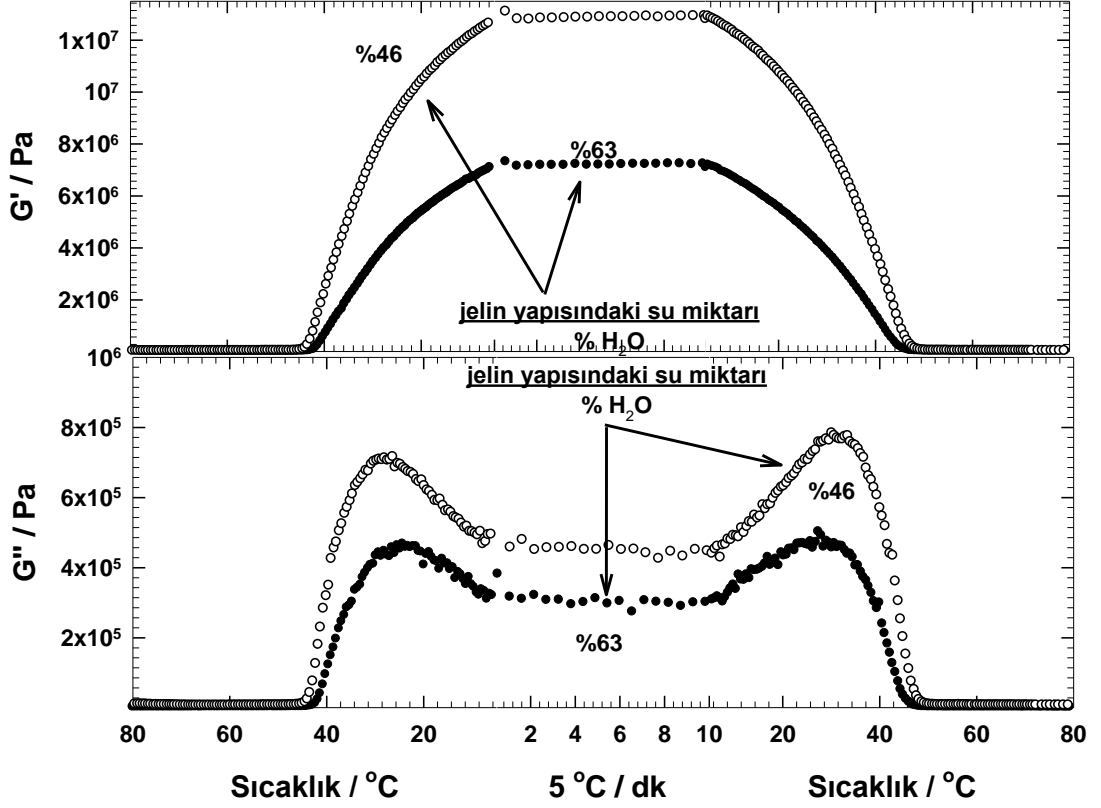
% C_{C18A}	50	35	20
Jel kesri (W_g)	1.06	1.01	2.1
Şişme oranı ($q_{w,su}$)	2.3	2.3	2.9
% H_2O	61	63	84

Jeldeki hidrofob miktarı arttıkça jel yapısındaki su miktarı ve jelin şişme oranı azalmıştır. Yani hidrofob artışı ile daha kuvvetli hidrofobik bloklar oluşarak jelin içine fazla su girmesi engellenmiştir. Ayrıca hidrojel yapıdaki su miktarı jelin mekanik özelliklerini de etkilemektedir. Bu durum, aşağıdaki başlıkta ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

5.2.5 Hidrojel Yapısındaki Suyun Etkisi

Şekil 5.17’de, farklı su içeriklerine sahip molce %35 C18A içeren C18A-AAc hidrojjellerinin ısıtma – soğutma çevrimi sırasında elastik modül G' ve viskoz modül G'' değerlerinin değişimi verilmektedir. Su içerisinde denge konumuna kadar şişmiş (% $H_2O = 63$) jel ve %46 su içeren jel, şekilde sırasıyla, içi dolu ve içi boş semboller ile görülmektedir. Jelin su içeriği azaldıkça modül değerleri beklenildiği gibi

artmaktadır. %63 su içeriğindeki jelin 5 °C'deki G' değeri 7,1 MPa iken su içeriğinin %46'ya düşürülmesi ile jelin 5 °C'deki G' değeri 13MPa değerine çıkmaktadır Jelin içindeki su miktarı %63'ten % 46'ya düşmesiyle elastik modülü yaklaşık iki misli artmıştır. Diğer yandan jellerin G'' (viskoz modül) değeri de, su miktarının azaltılması ile artış göstermektedir.

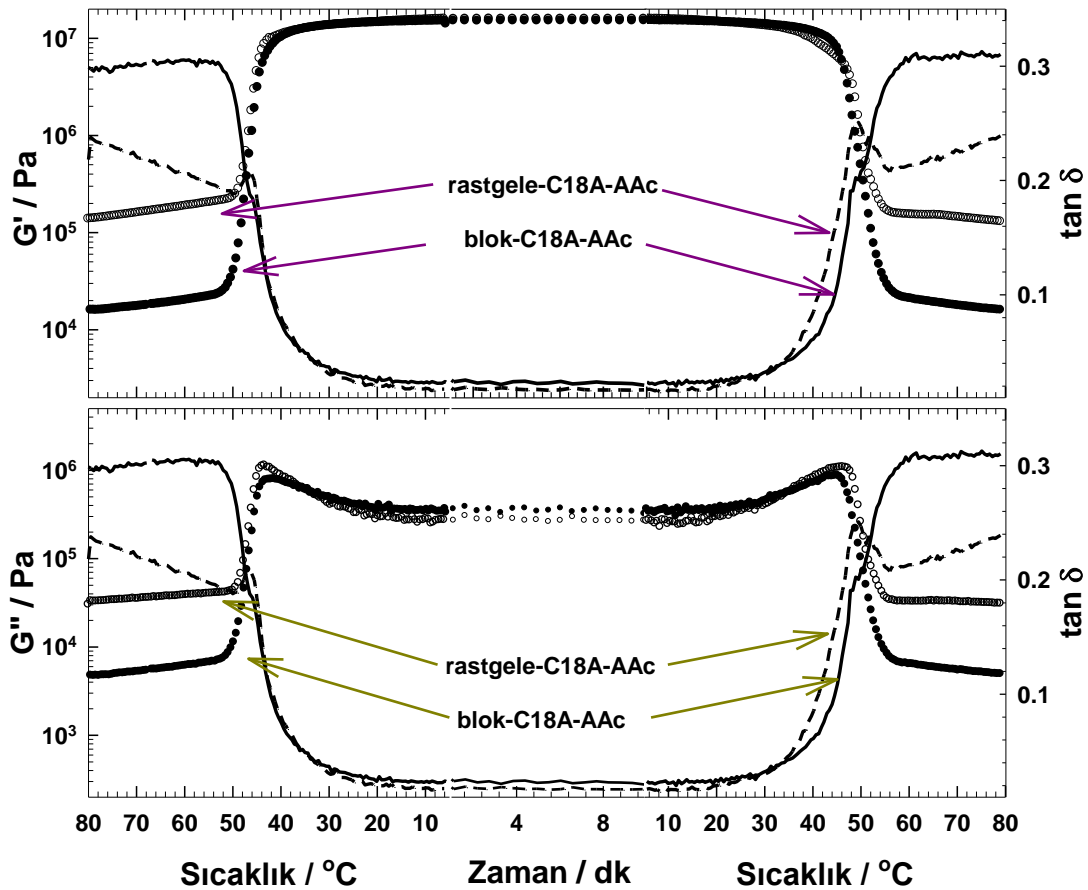


Şekil 5.17 : Isıtma – soğutma prosesi boyunca miseller yöntemiyle sentezlenmiş ve farklı su içeriklerine sahip C18A-AAc jellerinin viskoelastik davranışları. $\omega = 6,28$ rad/sn Hz. $\gamma = 0.001$ $C_o = 1$ M, $C_{C18A} = \%35$ mol. Su içeriği % 63 olan jel (●), su içeriği % 46 olan jel (○).

5.2.6 Rastgele ve Miseller Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Jellerin Kıyaslanması

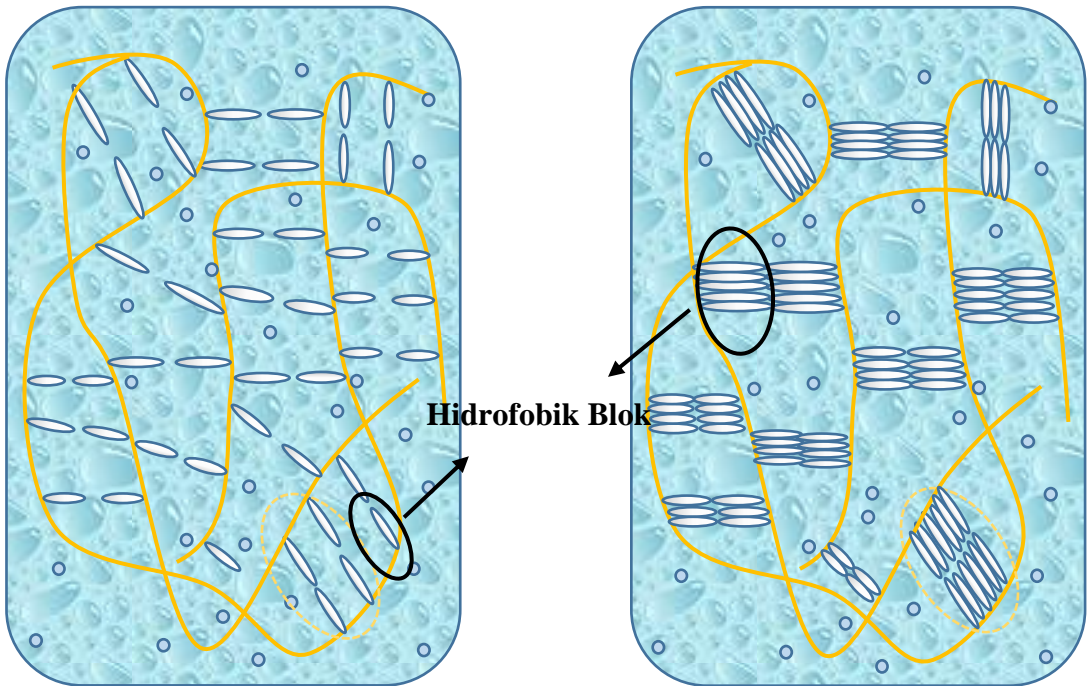
Toplam monomer konsantrasyonu 1 M ve hidrofobik monomer konsantrasyonu %35 mol olan miseller polimerizasyonu ile sentezlenmiş C18A-AAc jelinin su içeriği %63'ten %46'ya düşürüldükten sonra, aynı hidrofobik monomer konsantrasyona ve su içeriğine sahip ancak rastgele polimerizasyon ile sentezlenmiş jelin viskoelastik davranışı ile kıyaslanmıştır. Şekil 5.18'de miseller ve rastgele polimerizasyonu ile sentezlenmiş C18A-AAc jellerinin elastik modül G' , viskoz modül G'' ve kayıp faktörü $\tan \delta$ değerleri görülmektedir. Rastgele polimerizasyonda hidrofobik yan

gruplar, ana zincir üzerinde gelişi güzel bir şekilde dağılmışken, miseller polimerizasyonunda hidrofobik yan gruplar ana zincirde bloklar halinde bulunmaktadır. Jellerin ağ yapılarındaki hidrofobik grupların diziliş farkından dolayı mekanik özelliklerinde önemli değişimler gözlenmektedir. 5 °C ile 80 °C arasındaki ısıtma – soğutma çevriminde, rastgele polimerizasyon ile hazırlanmış jelin (rastgele-C18A-AAc) elastik modülü 110 misli değişirken, miseller polimerizasyonu ile hazırlanan (blok-C18A-AAc) jelin elastik modülü 1000 misli değişmektedir. 80 °C’de amorf halde bulunan jellerin elastik ve viskoz modüllerine bakılırsa, blok-C18A-AAc jelinin modülü rastgele-C18A-AAc jellerin modülüne nazaran daha düşük çıkmaktadır. Jellerin kayıp faktörleri, düşük sıcaklıkta yaklaşık olarak birbirleriyle aynı değerde iken, yüksek sıcaklıkta blok-C18A-AAc jelin kayıp faktörü daha yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda blok-C18A-AAc jelinin rastgele-C18A-AAc jelinden daha yumuşak yapıda oluşu elle hissedilebilir derecededir.



Şekil 5.18 : Isıtma – soğutma çevrimi boyunca rastgele ve miseller polimerizasyonu ile sentezlenen hidrojellerin elastik modül, viskoz modül, kayıp faktör değerlerinin değişimi. $\omega = 1$ Hz. $\gamma = 0.001$. $C_0 = 1$ M, $C_{C18A} = \%35$. Su içeriği = $\%46$. Blok-C18A-AA (●), rastgele-C18A-AA (○).

Rastgele-C18A-AAc jelinde tek bir hidrofobik birimin blok oluşturduğu düşünülürse (bakınız: şekil 5.19), zincir başına düşen blok sayısı miseller polimerizasyonu ile sentezlenen jelde daha azdır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta amorf yapıda bulunan blok-C18A-AAc jelinin hidrofobik asosiyasyon sayısı azalmış ve modülü daha düşük çıkmıştır. Düşük sıcaklıklarda ise blok-C18A-AAc jelinin modülü zincir başına düşen blok sayısı az olmasına rağmen, jelin birden fazla hidrofobik birimden oluşan bloklara sahip olmasından dolayı daha güçlü kristalin yapılar oluşmuştur. Bu sebeple düşük sıcaklıkta rastgele-C18A-AAc jelinin modülü ile yaklaşık olarak aynı çıkmıştır.

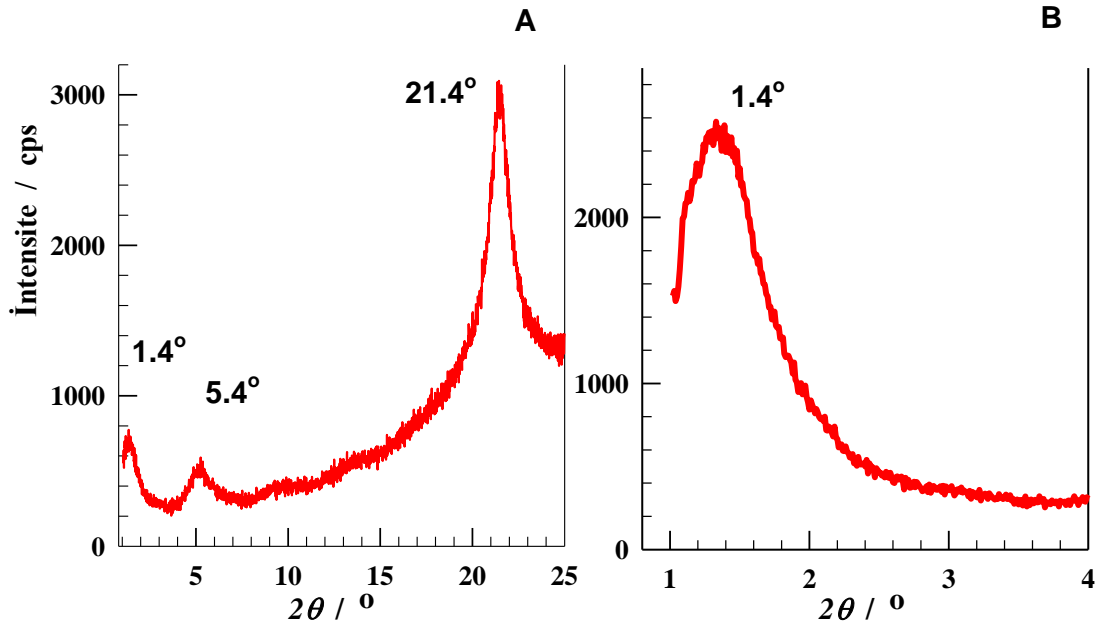


Şekil 5.19 : Blok (solda) ve rastgele (sağda) C18A-AAc jellerinin şematik gösterimi. Hidrofobik monomer unitesi (橢圓), ana zincir (—).

Hidrofobik monomer konsantrasyonu %35 mol olan hem miseller hem de rastgele polimerizasyonu ile sentezlenmiş jellerin kristallenite dereceleri karşılaştırıldığında, rastgele-C18A-AAc jellerinin kristallenite derecesi X_c 'si %38 iken, blok-C18A-AAc jellerinin kristallenite derecesi X_c 'si %43,54'dir. Miseller yönteminde hidrofobik uzun yan zincirler, jelin ağyapısında bloklar halinde bulunduğundan daha düzenli kristalin bölgeler oluşturmuştur. Buna nazaran rastgele polimerizasyonda hidrofobik yan zincirler, ana zincir üzerinde dağınık halde bulunduğundan daha az düzene sahip kristalin bölgeler oluşmuştur.

5.2.7 Kristalin Yapı Tayini

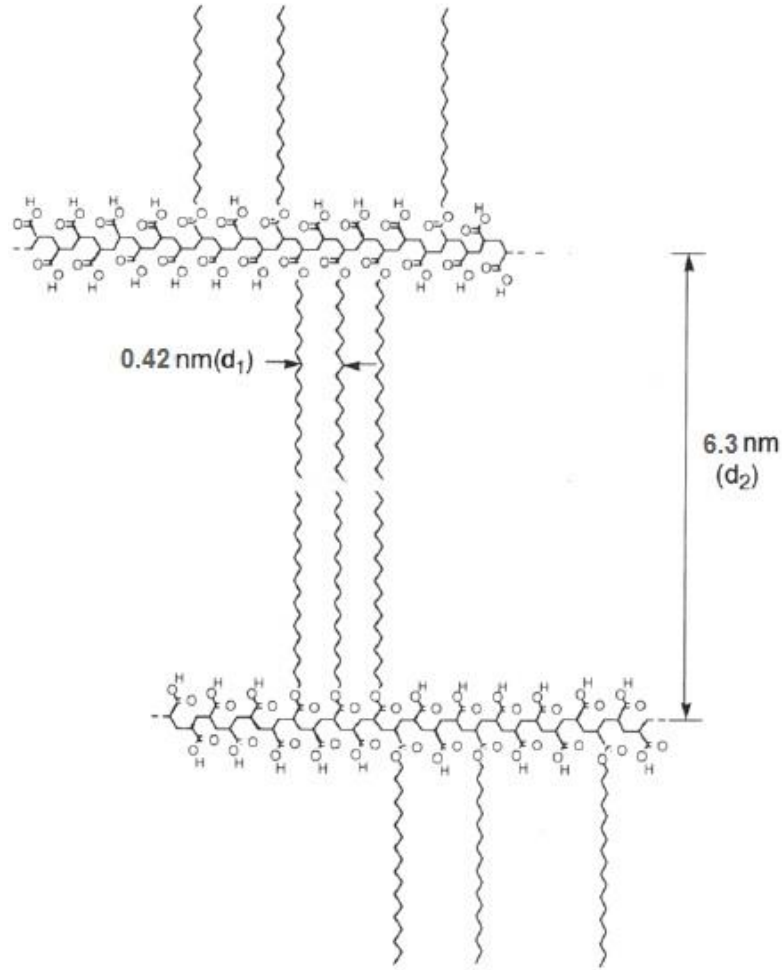
Yukarıdaki bölümlerde, gerek reometrik ve gerekse DSC ölçümleri yardımıyla, jellerde kristalin bölgelerin varlığı ve bu bölgelerin ısıtma sırasında eridiği ve soğutma sırasında tekrar oluştuğu ortaya konmuştur. Ancak ölçüm sonuçları, kristalin bölgelerin boyutları hakkında bir fikir vermemektedir. Miseller yöntemiyle sentezlenen hidrojelere kristalin bölge boyutlarının aydınlatılmasında X-ışınları tekniğine başvurulmuştur. Şekil 5.20'de % 50 mol C18A içeren C18A-AAc jel örneğinin X ışınları difraksiyon paterni verilmiştir. A grafiğinde 1 - 25 ° açıları (2θ) arasında dakikada 1° hızla, B grafiğinde ise 1-5 açıları arasında dakikada 0,5° hızla tarama yapılmıştır.



Şekil 5.20 : A: % 50 C18A içeren hidrojel için 1-25 2θ aralığında 1°/dak hızla kaydedilen XRD paterni. B: 0,5°/dak hızla kaydedilen ve 1-4 2θ aralığındaki patern görülmüyor.

Grafiklerde görülen 2θ açılara karşılık gelen d-Bragg aralıkları 4.5 bağıntısıyla hesaplanmıştır. Jelde Bragg d düzlem aralığı 0,42 nm'ye karşılık gelen 21.4°'de bir kristalizasyon piki görülmektedir. Bu d düzlem aralığı parafin-tipi hekzagonal hücreler için tipik olup n-alkil zincirlerin dizilimi sonucu oluşmaktadır [25,61,62]. Bu pik dışında, 5.4°'de ikincil bir difraksiyon piki ile düşük bir açıda (1.4°) keskin bir pik vardır. 6.3 nm'lik hücre aralığına karşılık gelen son pik, organik çözücülerde elde edilen ve C18A içeren hidrojellerde de gözlenmiş olup ana zincire dik olarak

C18A yan alkil zincirlerinin kuyruk-kuyruk düzenlenmelerini göstermektedir [25]. Aşağıdaki şekil 5.21’de bu durum şematik olarak çizilmiştir.

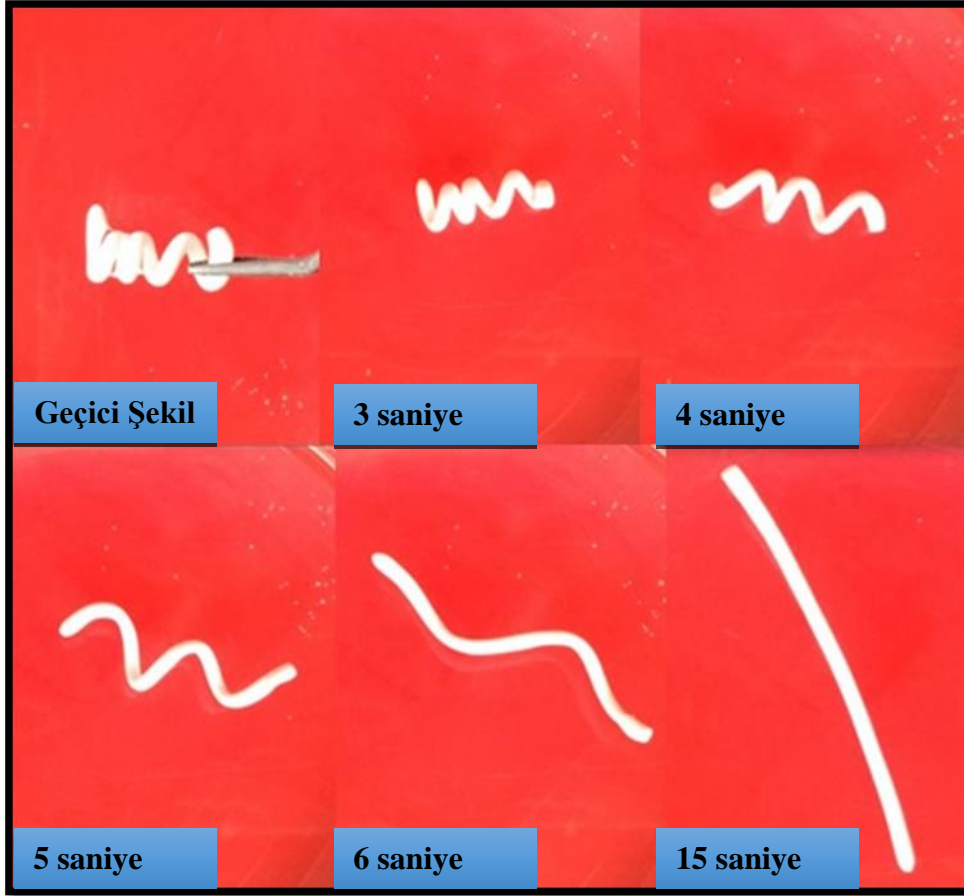


Şekil 5.21: C18A-AAc jelinin kristalin yapısının şematik gösterimi [25].

5.2.8 Şekil Hafıza Davranışları

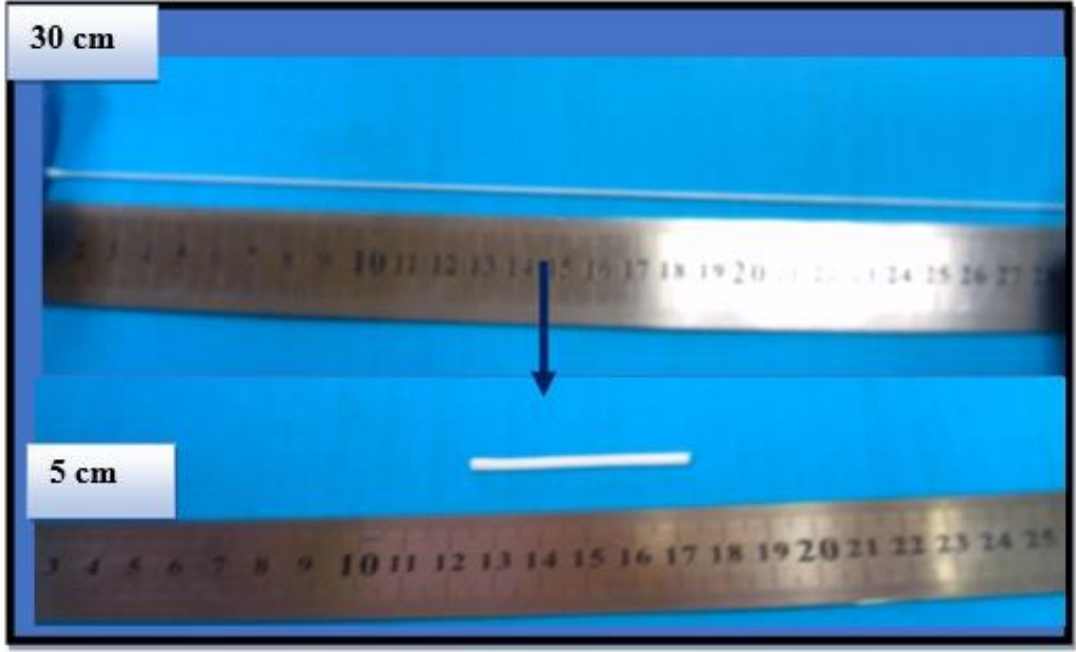
Sentezlenen hidrojellerin şekil hafıza özelliğini incelemek amacıyla şekil-hafıza testleri uygulanmıştır. Yapılan testlerde, jellere verilen geçici bir şeklin ne kadar süre içerisinde kalıcı (sürekli) şekline dönebileceği incelenmiştir. Bunun için, kalıcı şekli çubuk olan jel örneği 60 °C’lik su banyosuna konulduktan sonra yumuşaması beklenmiş ve ardından spiral bir şekle deforme edilmiş, yani geçici bir şekil verilmiştir. Jel deforme edilmiş şekli, 24 °C’deki su içinde soğutularak sabitlenmiştir. Bu sıcaklıkta jel geçici şeklini sürekli olarak koruyabilmektedir. Ancak, jel örneğinin 60°C’deki su banyosuna konulması ile yaklaşık 20 sn içinde kalıcı şekline yani çubuk haline geri döndüğü görülmüştür. Şekil 5.22’de % 50 mol

C18A içeren C18A-AAc jelinin spiral “geçici şeklinden” çubuk “kalıcı şekline” geçişi yani şekil hafıza özelliği resimlerle verilmektedir. Şekilde görülen denemede C18A-AAc jeli, geçici spiral şeklinden kalıcı çubuk şekline % 100 kazanımla 15 sn’de geri dönmüştür. Jelin kalıcı şekli, kovalent bağlı çapraz bağların oluşturduğu ağ yapı tarafından belirlenirken, jelin geçici şeklini ise blok yapıdaki kristalin bölgelerin meydana getirdiği değiştirilebilir (switchable) segmentler belirlemektedir.



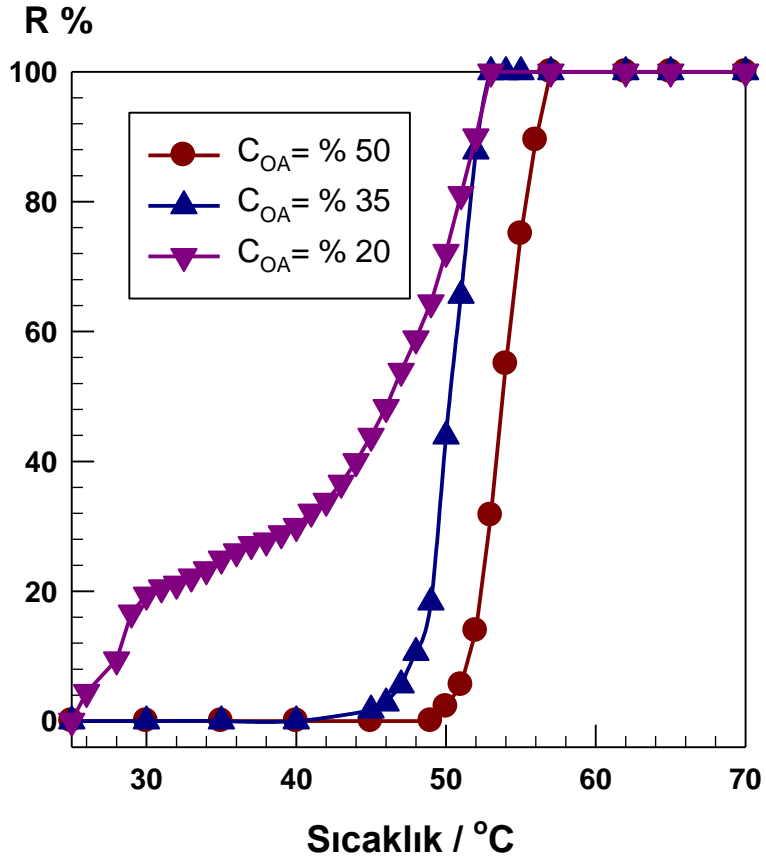
Şekil 5.22 : Hidrofobik monomer konsantrasyonu %50 olan C18A-AAc jelinin geçici şeklinden (spiral) kalıcı şekline (çubuk) dönüşü. 60 °C sıcaklıktaki su banyosunda yaklaşık 20 sn süren bir denemedir.

Diğer bir seri denemede ise, silindirik çubuk halinde sentezlenmiş jeller 60 °C’nin üzerinde elle çekilerek deforme edilmiş ve bu şekilde boyunun 6 misli uzaması sağlanmıştır (Şekil 5.23). Soğutulmuş deforme şekli sabitlenen jel örnekleri tekrar ısıtıldığında bir kaç saniye içerisinde kalıcı şekillerine geri döndüğü gözlemlenmiştir. Miseller polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen ve kristalin bölgeler içeren hidrojellerin şekil hafıza özelliğine sahip olması literatürde bir ilktir.



Şekil 5.23 : Hidrofobik monomer konsantrasyonu %50 olan C18A-AAc jelinin 30 cm uzunluğundaki geçici şeklinden 5 cm uzunluğundaki kalıcı şekline dönüşü.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen jellerin şekil hafıza özelliklerini sayısal olarak ifade edebilmek ve jelleri birbirleri ile karşılaştırabilmek amacıyla şekil geri-kazanım oranları (shape recovery ratio) ölçülmüştür. Şekil 5.24’de farklı C18A konsantrasyonlardaki C18A-AAc jellerinin şekil geri-kazanım oranları R ’nin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. C18A konsantrasyonu %35 ve %50 mol olan jellerin R oranları sırasıyla 45 °C ve 50 °C’lerde yani geçiş sıcaklıklarında bir anda artmaktadır. Bunun anlamı, jellerin geçiş sıcaklıklarına kadar geçici şekillerini koruyabildikleri, geçiş sıcaklığı civarında ise aniden geçici şekilden kalıcı şekle döndükleridir. Buna karşılık % 20 mol C18A jeli’nin R oranı geniş bir sıcaklık aralığında değişmektedir. Bu değişim 30 °C civarına kadar hızlı ve ardından 45 °C’ye kadar ise yavaş bir seyir izlemektedir. Bu sonuçlar, daha az C18A içeren bu jelin düşük kristalinite derecesi nedeniyle (Çizelge 5.4) gerilime dayanamayıp geçici şeklini koruyamadığını, düşük sıcaklıklarda bile kalıcı şekline dönmeye başladığını ortaya koymaktadır. Buna karşılık daha yüksek C18A konsantrasyonlarında elde edilen jellerin kristalinite dereceleri yüksek olduğundan geçici şekillerini kristalin bölgelerin erime noktasına kadar koruyabilmektedir. Dolayısıyla jeller artan hidrofob miktarı yani artan kristalinite derecesi ile daha dar bir aralıkta geçici şekilden sürekli şekle dönmüştür.



Şekil 5.24 : Farklı hidrofob konsantrasyonlardaki C18A-AAc jellerinin sıcaklığa bağlı şekil kurtarma oranları değişimi (% R). $C_o = 1M$. Hidrojellerin molce % C18A içerikleri şekilde verilmiştir.

6 SONUÇLAR

Hidrojellere uzun yan zincirli hidrofobik grupların eklenmesiyle düzenli-kristalin bölgeler oluşmakta ve jelin mekanik özelliklerinin sıcaklığa duyarlılığı belirgin bir şekilde artmaktadır. Klasik kristalin bölgeler içeren hidrojellerde, hidrofobik grupların ana zincir üzerine rastgele dağılımı söz konusudur. Miseller polimerizasyonu tekniği kullanılarak hidrofobik grupların bloklar halinde jelin yapısına girmesi ile daha üstün özelliklere sahip kristalin bölge hidrojellerin elde edilebileceği bu tez çalışmaları sonucunda ortaya konmuştur.

Tez çalışması kapsamında ilk olarak, organik ortamda farklı hidrofobik ve hidrofilik monomer çeşitleriyle klasik kristalin bölgeler içeren hidrojeller sentezlenmiş ve hidrofobik - hidrofilik monomer türlerinin jellerin reolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde hidrofilik monomer olarak akrilik asit (AAc) ve hidrofobik monomer olarak oktadesil akrilat'ın (C18A) kristalin bölge oluşumu için en uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca, rastgele kopolimerizasyonu ile elde edilen C18A-AAc jelleri kullanılarak, hidrofobik monomer konsantrasyonunun ve jel yapısındaki suyun viskoelastik davranışlara etkisi araştırılmıştır. Bu bulgular, çalışmamızın bir sonraki adımı için yol gösterici bir ön çalışma niteliği taşımaktadır.

Tez çalışmasının esas amacı, miseller polimerizasyonu tekniği yardımıyla sulu solucan misel çözeltisi içerisinde AAc ile C18A'nın kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek kristalin bölgeler içeren şekil hafıza özellikli hidrojeller elde etmektir. C18A hidrofobları, poli akrilik asit zincirine bloklar halinde katılmıştır. SDS moleküllerinden oluşan misel çözeltisi içerisine NaCl eklenmesi ile miseller arasındaki iyonik etkileşimler zayıflatılmış ve misellerin boyutu artmıştır. Böylelikle yüksek miktarda C18A hidrofobları miseller içerisinde çözünebilmiştir. SDS moleküllerinin hidrofobik etkileşimleri azaltmasından dolayı, SDS molekülleri jel yapısından uzaklaştırılmış ve böylece jel yapısında daha kuvvetli kristalin bölgeler yaratılmıştır. % 61-84 aralığında su içeren hidrojellerin ısıtılması ile kristalin bölgelerinin eridiği ve elle farkedilir derecede yumuşamaya başladığı, sıcaklığın düşürülmesiyle kristalin bölgeler tekrar oluştuğu ve jelin sertleştiği gözlenmiştir.

Yapısındaki hidrofobik monomer ünite miktarına bağlı olmaksızın hidrojellerin erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla $48 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $43 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'dir. Kristalin bölgelerin erime sıcaklığı altında ve üstünde hidrojellerin elastik modülünde 1000 misline kadar değişim görülmüştür. Ayrıca miseller polimerizasyonu ile sentezlenen kristalin bölgeler içeren hidrojellerde şekil hafıza özelliği ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda, geçiş sıcaklığı ($T_{\text{geçiş}}$) üzerinde jel, deforme edilerek geçici bir şekil kazandırılmış ve akabinde $T_{\text{geçiş}}$ altında soğutulduğunda geçici şeklini hafızasında tuttuğu, tekrar sıcaklık $T_{\text{geçiş}}$ üzerine çıkartıldığında ise ilk şekline geri döndüğü gözlenmiştir. Miseller polimerizasyonu yöntemi kullanılarak şekil hafıza özellikli hidrojeller literatürde ilk defa bu tez kapsamında rapor edilmektedir. Miseller polimerizasyonu ile ana zincir üzerinde oluşan hidrofobik bloklar, jelin hem mekanik özelliklerinden hem de şekil hafıza etkisinden sorumludur.

KAYNAKLAR

- [1] **Slaughter, B. V., Khurshid S. S.** ve diğ. (2009). Hydrogels in Regenerative Medicine, *Adv. Mater.*, **21**, 3307-3329.
- [2] **Hernandez, R., Lopez, D., Mijangos, C.** (2006). Preparation and Characterization of Polyacrylic Acid-Poly(Vinil Alcohol)-Based Interpenetrating Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 5789-5794.
- [3] **Jin, H. J., Kaplan, D. L.** (2003). Mechanism of silk processing in insects and spiders, *Nature*, **424**, 1057-1061.
- [4] **Zhou, C., Confalonieri, F., Medina, N., Zivanovic, Y., Esnault, C., Yang, T.,** ve diğ. (2000). Fine organization of Bombyx mori fibroin heavy chain gene, *Nucleic Acids Res.* **28**, 2413-2419.
- [5] **Jin, H. J., Fridrikh, S. V., Rutledge, G. C., Kaplan, D. L.** (2002). Electrospinning Bombyx mori silk with poly(ethylene oxide), *Biomacromolecules*, **3**, 1233-1239.
- [6] **Lee, J.W., Park, J.K., Lee, K.H.** (2000). Thermosensitive Permeation from Side-Chain Crystalline Ionomers, *Journal of Polymer Science*, **38**, 823-830.
- [7] **Candau, F., Volpert, E., Selb, J.** (1997). Role of The Surfactant on The Properties of Hydrophobically - Modified Polymers Prepared by Micellar Polymerization, *Abs. Pap. of ACS*, **213**, 29.
- [8] **Candau, F., Regalado, E. J., Selb, J.** (2000). Recent Advances in Associating Polymers Prepared by Micellar Polymerization, *Macromolecular Symposia*, **150**, 241-249.
- [9] **Regalado, E.J., Selb, J., Candau, F.** (2000). Effect of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker associating polyacrylamides, *Langmuir*, **16**, 8611-8621.
- [10] **Candau, F., Selb, J.** (1999). Hydrophobically-Modified Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 149-172.
- [11] **Volpert, E., Selb, J., Françoise, C.** (1998). Associating Behaviour of Polyacrylamides Hydrophobically Modified with Dihexylacrylamide, *Polymer*, **39**, 1025-1033.
- [12] **Hill, A., Candau, F., Selb, J.** (1993). Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamides: Influence of the Method of Synthesis, *Macromolecules*, **26**, 4521-4532.

- [13] **Regalado, E. J., Selb, J., Candau, F.** (1999). Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains, *Macromolecules*, **32**, 8580-8588.
- [14] **Candau, F., Regalado, E. J., Selb, J.** (1998). Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s, *Macromolecules*, **31**, 5550-5552.
- [15] **Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., Candau, F.** (2004). Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1640-1655.
- [16] **Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., Candau, F.** (2006). Effect of Ionic Strength on the Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes, *Macromolecules* **39**, 384-392.
- [17] **Gao, B., Guo, H., Wang, J., Zhang, Y.** (2008). Preparation of Hydrophobic Association Polyacrylamide in a New Micellar Copolymerization System and Its Hydrophobically Associative Property, *Macromolecules*, **41**, 2890-2897.
- [18] **Chern, C. S., Chen, T. J.** (1998). Effect of Ostwald Ripening on Styrene Miniemulsion Stabilized by Reactive Cosurfactants, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 65-74.
- [19] **Leyrer, R. J., Machtle, W.** (2000). Emulsion Polymerization of Hydrophobic Monomers Like Stearyl Acrylate with Cyclodextrin As a Phase Transfer Agent, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1235-1243.
- [20] **Lau, W.** (2002). Emulsion Polymerization of Hydrophobic Monomers, *Macromolecular Symposia*, **182**, 283-289.
- [21] **Tuncaboylu, D. C., Sari, M., Oppermann, W. and Okay, O.** (2011). Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Macromolecules*, **44**, 4997-5005.
- [22] **Tuncaboylu, D. C., Sahin, M., Argun, A., Oppermann, W. and Okay, O.** (2012). Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants, *Macromolecules*, **45**, 1991-2000.
- [23] **Tuncaboylu, D. C., Argun, A., Sahin, M., Sari, M., Okay, O.** (2012). Structure Optimization of Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Polymer*, **53**, 5513-5522.
- [24] **Akay, G., Hassan-Raeisi, A., Tuncaboylu, D. C., Orakdogan, N. ve diğ.** (2013). Self-Healing Hydrogels Formed in Catanionic Surfactant Solutions, *Soft Matter*, **9**, 2254-2261.
- [25] **Matsuda, A., Sato, J., Yasunaga, H., Osada, Y.** (1994). Order-Disorder Transition of a Hydrogel Containing an n-Alkyl Acrylate, *Macromolecules*, **27**, 7695-7698.
- [26] **Osada, Y., Matsuda, A.** (1995). Shape Memory in Hydrogels, *Nature*, **376**, 219.

- [27] **Tanaka, Y., Kagami, Y., Matsuda, A., Osada, Y.** (1995). Thermoreversible Transition of The Tensile Modulus of a Hydrogel with Ordered Aggregates, *28, Macromolecules*, 2574-2576.
- [28] **Uchida, M., Kurosawa, M., Osada, Y.** (1995). Swelling Process and Order-Disorder Transition of Hydrogel Containing Hydrophobic Ionizable Groups, *28, Macromolecules*, 4583-4586.
- [29] **Miyazaki, T., Kaneko, T., Gong, J. P., Osada, Y.** (2001). Effects of Carboxyls Attached at Alkyl Side Chain Ends on The Lamellar Structure of Hydrogels, *Macromolecules*, **34**, 6024-6028.
- [30] **Miyazaki, T., Yamaoka, K., Gong, J. P., Osada, Y.** (2002). Hydrogels with crystalline or liquid crystalline structure, *Macromolecular Rapid Communications*, **23**, 447-455.
- [31] **Lin, X. K., Chen, L., Zhao, Y. P., Dong, Z. Z.** (2010). Synthesis and Characterization of Thermoresponsive Shape-Memory Poly(stearyl acrylate-co-acrylamide) Hydrogels, *J. Mater. Sci.*, **45**, 2703-2707.
- [32] **Inomata, K., Terahama, T., Sekoguchi, R., Ito, T.** ve diğ. (2012). Shape Memory Properties of Polypeptide Hydrogels Having Hydrophobic Alkyl Side Chains, *Polymer*, **53**, 3281-3286.
- [33] **Hao, J., Weiss, R. A.** (2013). Mechanically Tough, Thermally Activated Shape Memory Hydrogels, *ACS Macro Lett.*, **2**, 86-89.
- [34] **Bilici C., Okay O.** (2013). Shape Memory Hydrogels via Micellar Copolymerization of Acrylic Acid and n-Octadecyl Acrylate in Aqueous Media, *Macromolecules*, **46**, 3125-3131.
- [35] **Tanaka, T.** (1981). Gels, *Scientific American*, **244**, 110-123.
- [36] **Shibayama M., Tanaka T.** (1993). Phase transition and related phenomena of polymer gels, *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 1-62.
- [37] **Arğun A.,** (2013). *Kendi kendini onarabilen hidrofobik modifiye poliakrilamid hidrojelinin mekanik özelliklerine bileşenlerinin etkisinin incelenmesi*, Fen bilimleri enstitüsü (Yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul.
- [38] **Lendlein A., Behl M.** (2007). Shape-Memory Polymers. *Materials today*, **10**, 20-28.
- [39] **Vernon, L. B., Vernon, H. M.** (1941). Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins. *US Patent*, No: 2.234.993, tarih: 18.04.1941.
- [40] **Liu C., Qin H., Mather P. T.** (2007). Review of Progress in Shape-Memory Polymers. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 1543–1558.
- [41] **Hiltz J.A.** (2002). Shape Memory Polymer, Teknik Momerandum, Kanada.
- [42] **Ikeda, S., Hayashi, S., Imae, T.** (1981). Rodlike Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate in Concentrated Sodium Halide Solutions. *J. Phys. Chem.*, **85**, 106-112.
- [43] **Rousseau I. A.** (2008). Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress toward Overcoming SMP's Limitations, *Polymer Engineering and Science*, **48**, 2075-2089.

- [44] **Filip, P., Mazanec, K.** (1996). The two way memory effect in TiNi alloys. *Scripta Materialia*, **35**, 349-354.
- [45] **Mather, P. T., Qin, H.** (2006). Crosslinked Liquid Crystalline Polymers and Articles Exhibiting Unusual Shape Memory Effects, *US World Pat.*, No: 29351-2006086011, erişim tarihi: 4.5.2010.
- [46] **Bellin, I., Kelch, S., Langer, R., Lendlein, A.** (2006). Polymeric Triple-Shape Materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 18043-18047.
- [47] **Xie, T., Xiao, X., Cheng, Y. T.** (2009). Revealing Triple-Shape Memory Effect by Polymer Bilayers. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1823–1827.
- [48] **Nakagawa, T., Kambe, H.** (1959). Rheology, *Misuzu Shobo*, 369.
- [49] **Osada, Y., Kajiwara, K.** (2001). Gels Handbook: Functions. *Academic Press*, **2**, 365-376.
- [50] **Liu G., Guan C., Xia, H. Guo, F., Ding, X., Peng, Y.** (2006). Novel Shape Memory Polymer Based on Hydrogen Bonding. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1100-1104.
- [51] **Hu, J., Zhu Y., Huang H., Lu, J.** (2012). Recent Advances in Shape–Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications. *Progress in Polymer Science*, **37**, 1720-1763.
- [52] **Lendlein A., Kelch S.** (2002). Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*, **41**, 2034-2057.
- [53] **Mogri, Z.; Paul, D. R.** (2001). Gas Sorption and Transport in Side-Chain Crystalline and Molten Poly(octadecyl acrylate), *Polymer*, **42**, 2531-2542.
- [54] **Matsuda, T., Kagami, Y. and Osada, Y.** (1995). Synthesis and Dynamic Properties of Hydrogel with Order-Disorder Transition, *Polymer Preprints, Jpn.*, 469.
- [55] **Bonfil, M.,** (2012) *Polietilen glikol ve hint yağı temelli şekil hafıza özelliği gösteren poliüretanların sentezi ve karakterizasyonu*, Fen bilimleri enstitüsü (Yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul.
- [56] **Osada, Y., Kajiwara, K.** (2001). Gels Handbook: The Fundamentals. *Academic Press*, **1**, 4-12.
- [57] **Abdurrahmanoglu, S., Can, V., Okay, O.** (2009). Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification, *Polymer*, **50**, 5449-5455.
- [58] **Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., Osada, Y.** (2003). Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength, *Adv. Mater.*, **15**, 1155-1158.
- [59] **Okumura, Y., Ito, K.** (2001). The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links, *Adv. Mater.*, **13**, 485-487.
- [60] **Haraguchi, K., Takehisa, T., Fan, S.** (2002). Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, **35**, 10162-10171.

- [61] **Plate, N. A., Shibaev, V. P.** (1974). Comb-Like Polymers - Structure and Properties, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **8**, 117-253.
- [62] **Livshin, S.; Silverstein, M. S.** (2008). Crystallinity and cross-linking in porous polymers synthesized from long side chain monomers through emulsion templating, *Macromolecules*, **41**, 3930-3938.
- [63] **Fujita, T., Watanabe, H., Tanaka S.** (2007). Effects of Salt Addition on Strength and Dynamics of Hydrophobic Interactions, *Chemical Physics Letters*, **434**, 42-48.
- [64] **Queiroz, J. A., Tomaz, C. T., Cabral, J. M. S.** (2001). Hydrophobic Interaction Chromatography of Proteins, *Journal of Biotechnology*, **87**, 143-159.
- [65] **Glass, J. E.** (1989). Polymers in Aqueous Media: Performance through Association. Advances in Chemistry Series, *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [66] **Brown, H. R.** (2007). A model of the fracture of double network gels, *Macromolecules*, **40**, 3815-3818.
- [67] **Miquelard-Garnier, G., Demoures, S., Creton, C., Hourdet D.** (2006). Synthesis and Rheological Behavior of New Hydrophobically Modified Hydrogels with Tunable Properties, *Macromolecules*, **39**, 8128-8139.
- [68] **Buwalda R.T., Stuart M.C.A. and Engberts J.B.F.N.** (2000). Wormlike Micellar and Vesicular Phases in Aqueous Solutions of Single-Tailed Surfactants with Aromatic Counterions, *Langmuir*, **16**, 6780-6786.
- [69] **Shibayama M, Ikkai F, Nomura S.** (1994). Complexation of Poly(Vinyl Alcohol) Congo Red Aqueous-Solutions. 2. Small Angle X-ray Scattering Studies on Sol-Gel Transition, *Macromolecules*, **27**, 6383-6388.
- [70] **Candau, F., Biggs, S., Hill, A., Selb, J.** (1994). Synthesis, Structure and Properties of Hydrophobically Associating Polymers, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 11-19.
- [71] **Xue, W., Hamley, I.W., Castelletto, V., Olmsted, P.D.** (2004). Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamides and Some Observations on Rheological Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 47-56.
- [72] **Dowling, K.C., Thomas, J.K.** (1990). A Novel Micellar Synthesis and Photophysical Characterization of Water-Soluble Acrylamide-Styrene Block Copolymers, *Macromolecules*, **23**, 1059-1064.
- [73] **Branham, K.D., Middleton, J.C., McCormick, C.L.** (1991). Photophysical and Rheological Properties of Naphthalene-Labeled Water-Soluble Copolymers Polymerized in Surfactant Solution, *Polymer Preprints*, **32** (1), 106.
- [74] **Kramer, M.C., Ezzell, S.A., McCormick, C.L.** (1991). Synthetic, Photophysical, and Viscometric Studies of Pyrene-Labelled Acrylamide Copolymers, *Polymer Preprints*, **32** (1), 108.

- [75] **Ezzell, S. A., McCormick, C. L.** (1992). Water-Soluble Copolymers. 39. Synthesis and Solution Properties of Associative Acrylamido Copolymers with Pyrenesulfonamide Fluorescence Labels, *Macromolecules*, **25**, 1881-1886.
- [76] **Ezzell, S. A., Hoyle, C. E., Creed, D., McCormick, C. L.** (1992). Water-Soluble Copolymers. 40. Photophysical Studies of The Solution Behavior of Associative Pyrenesulfonamide Labeled Polyacrylamides, *Macromolecules*, **25**, 1887-1895.
- [77] **Branham, K. D., Davis, D. L., Middleton, J. C., McCormick, C. L.** (1994). Water-Soluble Polymers: 59. Investigation of The Effects of Polymer Microstructure on The Associative Behaviour of Amphiphilic Terpolymers of Acrylamide, Acrylic Acid and N-[(4-decyl)phenyl]acrylamide, *Polymer*, **35**, 4429-4436.
- [78] **Branham, K. D., Shafer, G. S., Hoyle, C. E., McCormick, C. L.** (1995). Water-Soluble Copolymers. 61. Microstructural Investigation of Pyrenesulfonamide-Labeled Polyelectrolytes. Variation of Label Proximity Utilizing Micellar Polymerization, *Macromolecules*, **28**, 6175-6182.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Çiğdem BİLİCİ

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy 1985

Adres: Doğanbey Cad. Gençosman Mah. Derya Sok. Aydan Apt. No: 7, D: 10.
Güngören / İstanbul

E-Posta: bilicic@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- **Bilici C.**, Okay O., 2013: Shape Memory Hydrogels via Micellar Copolymerization of Acrylic Acid and n-Octadecyl Acrylate in Aqueous Media, *Macromolecules*, 46, 3125-3131.

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Bilici C.**, Okay O., 2012: Hydrogels with Crystalline Domains. (Sözlü Sunum) *Uluslararası Katılımlı Kongre - 26. Ulusal Kimya Kongresi*, Ekim 01-06, 2012 Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, Türkiye.
- **Bilici C.**, Okay O., 2011: Formation and characterization of hydrogels containing crystalline domains. (Poster Sunumu) *Uluslararası Kongre - Polymer for Advances Technologies*, Ekim 2-5, 2011 Lodz, Polonya.
- **Bilici C.**, Okay O., 2011: Investigation of the Crystalline Structure and Thermomechanical Properties of Temperature-Sensitive Hydrogels (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - One Day Workshop: Recent Advances in Synthetic and Biological Gels*, Eylül 21, 2011 İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- **Bilici C.**, Okay O., 2011: Hydrogels with Crystalline Domains. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - 25. Ulusal Kimya Kongresi*, Haziran-Temmuz 26-02, 2011 Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.