

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STATİK IŞIK SAÇINIM TEKNİĞİ İLE
POLİAKRİLAMİD JELLERİNDE
İNHOJENİTENİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mine YENER KIZILAY

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2006

**STATİK IŞIK SAÇINIM TEKNİĞİ İLE
POLİAKRİLAMİD JELLERİNDE
İNHOMOJENİTENİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mine YENER KIZILAY

(509962045)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Şubat 2006

Tez Danışmanı : Prof. .Dr. Oğuz OKAY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Önder PEKCAN (İÜ)
Prof.Dr. Candan ERBİL (İTÜ)
Prof.Dr. Huceste GİZ (İTÜ)
Prof.Dr. Ferdane YILMAZ (YTÜ)

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince. bana yol gösteren ve her türlü olanağı sunan sayın hocam Prof. Dr. Oğuz OKAY'a, tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. Candan ERBİL ve Prof. Dr. Önder PEKCAN'a en derin sevgi ve saygılarımı ifade etmek isterim.

Polimerik jeller araştırma laboratuvar'ındaki çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca aileme, verdikleri destek ve cesareten için, özellikle eşim Mehmet, kızım Elif Bengü ve oğlum Oğuz'a gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür eder, tezimi, hem çalışma arkadaşım, hem de çok sevdiğim arkadaşım Hayal Bülbül Sönmez' in eşi Yard. Doç. Dr. Gürsel Sönmez' in anısına ithaf ettiğimi söylemek isterim .

Şubat, 2006

Mine YENER KIZILAY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	V
TABLO LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
SEMBOL LİSTESİ	XI
ÖZET	XIII
SUMMARY	XIV
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1 Jeller	4
2.1.1 Polimerik jellerin mekanik özellikleri	5
2.1.1.1 Jel elastisitesi	5
2.1.1.2 Jellerin şişmesi	15
2.2 Işık Saçınımı	21
2.2.1 Işık saçınımı teorisi	21
2.2.1.1 Gaz moleküllerinden saçınma	23
2.2.1.2 Sıvıdan saçınma	28
2.2.1.3 Çözelti içindeki küçük partiküllerden saçınma	30
2.2.1.4 Çözeltideki daha büyük partiküllerden saçınma	33
2.2.2 Polimer çözeltilerinden ışık saçınımı	35
2.2.3 Jellerden ışık saçınımı	37
2.2.3.1 Debye Bueche teorisi	38
3. DENEYSEL KISIM	43
3.1 Malzemeler	43
3.2 Kullanılan Alet Ve Cihazlar	43
3.3 Poliakrilamid Jellerinin Sentezi	45
3.4 Sentez Sonrası Polimer Ağyapı Konsantrasyonu	46
3.5 Şişme Ölçümleri	47
3.6 Mekanik Ölçümler	48
3.7 Işık Saçınımı	49
3.7.1 Işık Saçınım Ölçümleri	50
4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
4.1 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi	55
4.1.1 Poliakrilamid jellerinde etkin çapraz bağ yoğunluğu	55
4.1.2 Işık saçınımı ölçümleri	59
4.2 Hidroliz Etkisi	65
4.2.1 Termodinamik modelleme	71
4.2.2 Hesaplamalar	76
4.3 Başlangıç Monomer Konsantrasyonunun İnhojeniteye Etkisi	80

4.3.1 Elastik modül ölçümleri	81
4.3.2 Poliakrilamid jellerinde sentez sonrası ışık saçınım ölçümleri	83
4.3.3 Poliakrilamid jellerinde şişme sonrası ışık saçınımı ölçümleri	90
5.SONUÇLAR	103
6. KAYNAKLAR	110
7.ÖZGEÇMİŞ	117

KISALTMALAR

PAAm	: Poliakrilamid
BAAm	: N-N' – Metilen Bis(akrilamid)
TEMED	: N,N,N',N'-Tetra metiletildiamin
APS	:Amonyum persulfat

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. PAAM jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler.....	46
Tablo 3.2. Ornstein-Zernike ve Guinier fonksiyonlarındaki ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametreleri değerleri.....	55
Tablo 4.1. Şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e 'nun dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi için deneysel sonuçlardan elde edilen $a + bv_2^0 + c(v_2^0)^2$ fonksiyondaki sabitler.....	81

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	:İdeal jelin (A) ve inhomojen çapraz bağlı jelin (B) şematik gösterilişi..... 2
Şekil 2.1	:Tek bir polimer zincirinin bir kartezyen kordinat sisteminde gösterilişi..... 6
Şekil 2.2	:Gauss dağılım fonksiyonu..... 7
Şekil 2.3	:Metaryalin deformasyon öncesi (A) ve deformasyon sonrası (B) gösterilişi..... 7
Şekil 2.4	:Tek bir polimer zincirinin deformasyon öncesi (r_0) ve deformasyon sonrası (r) koordinat sisteminde gösterilişi. 8
Şekil 2.5	:Metaryale tek eksenli deformasyon uygulanmasının şematik gösterilişi..... 11
Şekil 2.6	:Jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası deformasyon oranlarının şematik gösterilişi..... 12
Şekil 2.7	:Işık saçınım modeli..... 23
Şekil 2.8	:Gelen ışığın dalga boyundan çok küçük olan partikülden saçınan ışığın intensitesinin açığa bağlı saçınımı : polarize olmayan gelen ışığın (V_v+H_H), dikey (V_v) ve yatay H_H bileşenlerinin şematik gösterilişi..... 26
Şekil 2.9	:Bir tanecik yüzeyinde çeşitli yönlerde saçılan ışığın polarize olan ve polarize olmayan kısımlarının oranı beyaz kısım polarizedir. Taranmış kısım polariz olmayandır..... 28
Şekil 2.10	:Büyük bir polimer molekülünün iki farklı noktasından ışığın saçınmasının şematik gösterilişi 36
Şekil 2.11	:Seyreltik, derişik ve overlap (c^*) konsantrasyonları..... 36
Şekil 2.12	:Yarı-seyreltik çözeltilerde korelasyon uzunluğu $\tilde{\alpha}$ 37
Şekil 2.13	:Jel oluşumu sırasında halka oluşumu ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları 39
Şekil 3.1	:Elastik modül cihazının şematik görünümü..... 45
Şekil 3.2	:Glove box..... 45
Şekil 3.3	:Dawn Eos ışık saçınım cihazı 46
Şekil 3.4	:Işık saçınım cihazında fotodedektörlerin şematik gösterilişi.... 53
Şekil 4.1	:Jellerin sentez sonrası elastik modüllerinin çapraz bağlayıcı (BAAm) miktarları ile değişimi..... 59
Şekil 4.2	:Farklı oranlarda çapraz bağkayıcı içeren PAAm jelleri için $R_{gel}(q)$ (A)ve $R_{fazla}(q)$ (B) nun saçınma vektörü q ile değişimi BAAm mol % = 0 (○), 0.10 (●), 0.23 (▲), 0.54 (△), 1.14 (▼), 1.46 (▽), 1.86 (◆), ve 1.94 (◇)..... 61
Şekil 4.3	:Tek açıdan gözlenen ($q = 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) fazla saçınım değerlerinin $R_{fazla}(q)$ çapraz bağ konsantrasyonu (BAAm mol %) ile değişimi 62

Şekil 4.4	:Farklı konsantrasyondaki BAAM içeren jellerin Debye – Bueche grafiği.....	63
Şekil 4.5	:PAAM jellerinde kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile değişimi.....	64
Şekil 4.6	:Serbest radikal çapraz bağ kopolimerizasyonunda halka ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterilişi.....	66
Şekil 4.7	:Akrilamid gruplarının hidrolizi.....	67
Şekil 4.8	Farklı oranlarda BAAM içeren PAAM jellerinin fazla saçınma ($R_{fazla}(q)$) değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi Bekleme süresi 1 (●), 6 (○), 14 (▲), 32 (△), 54 (▼), 109 (▽),ve 160 gün(◆).....	68
Şekil 4.9	:(A) Farklı oranlarda çapraz bağ içeren PAAM jellerinin tek bir saçınma vektöründen $q=1 \times 10^{-3}$ gözlenen ($R_{fazla,q}$) değerlerinin zamana göre değişimi. BAAM mol % = 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), ve 1.86 (△). (B): $R_{fazla,q}$ değerlerinin yaşlanma süresi ile değişimi logaritmik skalada gösterilimi.....	69
Şekil 4.10	:Jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ degerlerinin geçen süre ile değişimi BAAM mol %: 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), 1.86 (△) ve 1.94 (▽).....	71
Şekil 4.11	:Hidrolize uğrayan PAAM jeli içindeki yoğun ve seyreltik bölgelerin şematik gösterimi	73
Şekil 4.12	: i .yük yoğunluğunun artmasıyla yoğun ve seyreltik bölgelerdeki polimer konsantrasyonlarının değişim grafiği (B): ağyapı içindeki i .yük yoğunluğu ile kırılma indisi dalgalanmalarının karesi η^2 değişimi Hesaplamalarda $x_0 = 0.01$, $\eta_0^2 = 7 \times 10^{-6}$ ve yoğun bölge içindeki farklı çapraz bağ yoğunlukları ν_e^g . $\nu_e^g = 80$ (1), 100 (2), 120 (3), ve 140 mol.m ⁻³ (4).....	78
Şekil 4.13	:(A) Ağ yapıdaki i .yük yoğunluğu ile yoğun (içi dolu halka)ve seyreltik bölgelerdeki(içi boş halka) polimer konsantrasyonlarının değişim grafiği (B) ağyapı içindeki i .yük yoğunluğu ile kırılma indisi dalgalanmalarının karesi η^2 değişimikoyu halka. Hesaplamalarda $x_0 = 0.01$ ve $\nu_e^g = 100$ mol.m ⁻³ . $\eta_0^2 = 1.35 \times 10^{-7}$ (1), 1.65×10^{-6} (2), 2.8×10^{-6} (3), 6.1×10^{-6} (4). Karşılaştırma için,PAAM jellerinde deneysel $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin zamanla değişimi. BAAM mol %: 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), 1.86 (△) ve 1.94 (▽).....	80
Şekil 4.14	:Şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $\nu_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğunun ν_e , dangedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu ν_2^0 ile değişimi. Hidrojellerin çapraz bağ oranı X sekilde gösterilmektedir . Tablo 1 de verilen fonksiyonlar kalın siyah çizgi ile gösterilmektedir. Sıcaklık=24°C.....	83

Şekil 4.15	:PAAm çözeltilerinin(A) ve PAAm jellerinin (B ve c) Rayleigh oranlarının $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimi $R(q) X = 1 / 61.5$, $v_2^0 = 0.019$ (●), 0.030 (○), 0.039 (▲), 0.046 (△), 0.058 (▼), 0.065 (▽), 0.073 (◆), ve 0.096 (●).....	85
Şekil 4.16	:Tek bir saçınma vektöründe($q = 1 \times 10^{-3}$) ölçülen jellerden $R_{jel,q}$ (siyah halka), ve PAAm çözeltilerinden $R_{çöz,q}$ (içi boş halka)saçınma intensitesinin ve fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerinin v_2^0 ile değişimi.....	87
Şekil 4.17	: $X = 1 / 66$ çapraz bağ oranında hazırlanan PAAm jelleri için Debye - Bueche grafiği $v_2^0 = 0.021$ (●), 0.025 (○), 0.031 (▲), 0.039 (△), 0.046 (▼), 0.056 (▽), 0.061 (◆), 0.077 (◇), 0.087 (●) ve 0.100 (□).....	89
Şekil 4.18	:PAAm jellerinin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi. PAAm jellerinin çapraz bağ oranı X : 1 / 61.5 (●), 1 / 66 (○), ve 1 / 100 (▲).....	90
Şekil 4.19	:PAAm çözeltilerinin(A) ve PAAm jellerinin (B ve c) Rayleigh oranlarının $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimi. $X = 1 / 61.5$, $v_2^0 = 0.030$ (●), 0.046 (▲), 0.058 (△), 0.065 (▼), 0.073 (▽), 0.084 (◆), 0.096 (◇), ve 0.103 (●).	92
Şekil 4.20	:Tek bir saçınma vektöründe($q = 1 \times 10^{-3} \text{ A}^{\circ -1}$) ölçülen jellerden $R_{jel,q}$ (halka), ve PAAm çözeltilerinden $R_{çöz,q}$ (üçgen) saçınma intensitesinin v_2^0 ile değişimi . İçi dolu olan semboller sentez sonrası jellerden ve çözeltilerden ışık saçınım intensitelerini, içi boş olan semboller dengede şişmiş olan jellerden ve şişme oranına göre seyreltilmiş çözeltilerden ışık saçınım intensitelerini göstermektedir. $X=1/66$	94
Şekil 4.21	:Tek bir saçınma vektöründe($q = 1 \times 10^{-3}$) ölçülen fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerinin v_2^0 ile değişimi. İçi dolu olan semboller sentez sonrası jellerden fazla saçınım intensitelerini içi boş olan semboller şişme sonrası dengeye gelmiş jellerde ölçülen ışık saçınım intensitelerini göstermektedir. Çapraz bağ oranları şekil içinde yazılmıştır.....	96
Şekil 4.22	:Sentez sonrası PAAm jellerinde (A) şişme sonrası dengeye gelmiş PAAm jeelerinde (B) $R_{fazla,q}/R_{jel,q}$, dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi $X = 1/50$ (●), 1/61.5 (○), 1/66 (▲), ve 1/100 (△)...	97
Şekil 4.23	:PAAm jellerinin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi. PAAm jellerinin çapraz bağ oranı X : 1/50 (◆), 1/61.5 (●), 1 / 66 (▼), and 1 / 100 (■). İçi dolu olan semboller sentez sonrası jelleri içi boş olan semboller dengede şişmiş olan jelleri göstermektedir.....	98
Şekil 4.24	:Jel inhomojenitesine başlangıç monomer konsantrasyonunun etkisinin şematik gösterilmesi. Siyah halkalar çapraz bağ noktalarını, kesikli çizgi ile çizilmiş halkalar çapraz bağ	

	yoğunluğu yüksek bölgeleri göstermektedir.....	100
Şekil 4.25	: Şişme sonrası dengeye gelmiş jellerin şişme oranını D/D_0 in dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 nun fonksiyonu olarak gösterilimi . Hidrojellerin çapraz bağ oranları şekil içinde gösterilmiştir.....	102

SEMBOL LİSTESİ

N	:Ağ yapının birim hacmindeki zincir sayısı
r	:Polimer zincir uçları arası mesafe
$\langle r^2 \rangle$:Zincir uçları arasındaki uzaklığın kareleri ortalaması değeri
n	:Polimer zincirindeki segment sayısı
l	:Polimer zinciri üzerinde iki atom arasındaki mesafedir
x,y,z	: r vektörünün bileşenleridir
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$:Deformasyon oranları
$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$:Zincirin (x_0, y_0, z_0) koordinatlarından (x,y,z) koordinatlarına gelmesi ile oluşan deformasyon oranlarıdır.
S	:Zincirin entropisi
ΔS	:Entropi değişimi
$\langle r_0^2 \rangle$:Stres uygulanmamış durumdaki zincir uçları arası mesafenin kareleri ortalamasıdır.
E	:İç enerji
q	:İSİ
W	:İş
ΔA	:Helmholtz serbest enerji değişimi
G	:Elastik modül
M_c	:İki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin molekül ağırlığı
ρ	:Polimerin yoğunluğu
R	:Gaz sabiti
v_2^0	:Sentez sonrası jel içerisindeki polimerin hacim kesiri
v_2	:Şişmiş durumdaki jel içerisindeki polimerin hacim kesiri
V_s	:Şişmiş jel örneklerinin hacmidir.
V_k	:Kuru jel örneklerinin hacmi
V_D	:Deformasyon sonrası jel örneklerinin hacmi
V_{ss}	:Sentez sonrası jel örneklerinin hacmi
f	:Kuvvet
F	:Basınç
A_s	:Şişmiş jel örneğinin yüzey alanı
v_e	:Kuru durumdaki jelin birim hacmindeki etkin zincirlerin mol sayısı
\bar{M}_c	:İki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin ortalama molekül ağırlığı
ΔG	:Serbest enerji değişimi
ΔH	:Entalpi değişimi
z	:Kafes koordinasyon sayısı
Δw_{12}	:İki farklı bileşenin teması sonucu enerji değişimi

x_1	:Polimer moleküllerinin segment sayısı
n_1	:Solventin molekül sayısı
v_2	:Polimerin hacim fraksiyonu
D_0, D	:Sentez sonrası ve dengeye gelmiş şişmiş jelin çapı
V_0, V	:Sentez sonrası ve dengeye gelmiş şişmiş jelin hacmi
x	:Segment sayısı
E_0	:Elektriksel alan şiddeti
ν	:Frekans
t	:Zaman
r	:Gözlem noktası ile saçıcı arasındaki mesafedir.
P	:Dipol moment
v_2^0	:Sentez sonrası jelin hacim fraksiyonu
θ_z	:Dipol eksenini ile dipolün meydana geldiği doğru arasındaki açı
I, I_S	: Gelen ışığın intensitesi ve saçınan ışığın intensitesi
R_θ	:Rayleigh oranı
$I_{0,V}, I_{0,H}$:Polarize dalganın düşey ve yatay eksenindeki intensitesi
n	:Kırılma indisi
$\langle \alpha \rangle$:Zaman ortalama polarizite değeri
α	:Molekülün polarizitesi
$\langle \alpha^2 \rangle$:Polarizitedeki dalgalanmaların kareleri ortalaması
ϵ	:Dielektrik sabiti
$p(\theta)$:Partikül saçınma faktörü
M_w	:Ağırlıkça ortalama mol ağırlığı
$I_{\text{çöz}}(q)$:Polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitesi
q	:Saçınma vektörüdür
$R_{\text{jel}}(q)$:Polimer jelinden geçen ışığın herhangi bir açıda saçınması
K_{DB}	:Optik sabit
n_0	:Solventin kırılma indisi,
λ_0	:Gelen ışığın dalga boyu,
$\gamma(r)$:Korelasyon fonksiyonu
ξ	:Saçıcının korelasyon uzunluğu
$\langle \eta^2 \rangle$:Kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması
Δv_2	:Polimer konsantrasyonundaki değişim
q_F	:Sentez sonrası ağırlık şişme oranı
d_1	:Solventin yoğunluğu
$R_{\text{fazla}}(q)$:Fazla saçınma

STATİK IŞIK SAÇINIM TEKNİĞİ İLE POLİAKRİLAMİD JELLERİNDE İNHOMOJENİTENİN İNCELENMESİ

ÖZET

Poliakrilamid (PAAm) jellerinde ışık saçınım tekniği ile yapısal inhomojenitenin nasıl değiştiği incelenmiştir. Çalışmanın birinci bölümünde PAAm jellerinde başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak, sadece çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilmiştir. Elastisite ölçümlerinden, jellerden deneysel olarak bulunan elastik modülün teorik olarak hesaplanan elastik modülden çok daha düşük çıkması ile reaksiyon sırasında çapraz bağlayıcı moleküllerinin %80-90 lara varan oranlarda etkin olarak kullanılmadığı, halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarına harcadığı sonucuna varılmıştır. Işık saçınım ölçüm sonuçlarından polimer jellerinin, polimer çözeltilerinden daima daha fazla ışığı saçtığı bulunmuştur. Jellerde gözlenen bu fazla saçınım intensitesi çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu ölçülen fazla saçınım intensitesi $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal inhomojenitenin ölçüm parametrisi olduğundan çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jellerdeki inhomojenite derecesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Işık saçınım intensitelerinden Debye Bueche teorisi yardımıyla inhomojen bölgelerin boyutları ξ ve konsantrasyon dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde amonyum persülfat – N,N,N',N'-tetrametilendiamin (**TEMED**) redoks başlatıcı sistemi ile PAAm jelleri sentezlenmiş ve bekleme süresi ile saçınım intensitelerinin değişimi takip edilmiştir. PAAm jellerinin zamanla saçınım intensitelerinin azalarak daha homojen hale geldiği gözlenmiştir. PAAm jellerinde hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED' in PAAm jellerinin sentezinde inhomojeniyi azaltıcı etkisi olduğu Debye Bueche teorisi ve termodinamik bir model yardımıyla açıklanmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan PAAm jellerinde sentez sonrası ve şişme sonrası dengeye geldikten sonra yapısal inhomojenileri incelenmiş ve inhomojenite derecesinin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Debye Bueche teorisi yardımı ile açıklanarak nedenleri tartışılmıştır.

INVESTIGATION OF THE SPATIAL INHOMOGENEITY IN POLY(ACRYLAMIDE) (PAAM) GELS BY STATIC LIGHT SCATTERING TECHNIQUE

SUMMARY

The spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) (PAAm) gels has been investigated with the static light scattering technique. In the first section, the gels were prepared using N,N'-methylenebis(acrylamide) (BAAm) as a crosslinker at a fixed initial monomer concentration but at various crosslink densities. Elasticity measurements show that 80 to 90 % of the crosslinker molecules used in the hydrogel preparation were wasted by cyclization and multiple crosslinking reactions during the gel formation process. Light scattering measurements show that the excess scattering from gels increases with increasing BAAm content. Since the excess scattering $R_{ex}(q)$ is a measure of the spatial inhomogeneity in a gel, this indicates that the PAAm gel becomes more inhomogeneous with increasing BAAm concentration. The size of the inhomogeneous regions in gels ξ as well as the mean square fluctuations in the refractive index $\langle \eta^2 \rangle$ were calculated using the light scattering data of gels together with the Debye-Bueche theory.

In the second section ammonium persulfate - N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine redox initiator system was used to initiate the polymerization reactions and to follow up scattering intensities as a function of time of aging gels in the synthesis reactor. It was shown that the excess scattering decreases, PAAm gel becomes increasingly homogeneous with increasing time of aging. The scattered light intensities from aged gels were interpreted using the Debye-Bueche analysis and a thermodynamic model was developed.

In the third section PAAm gels were prepared at a fixed chemical crosslink density but at various initial monomer concentrations. The spatial inhomogeneity in gels has been investigated after their preparation and after equilibrium swelling in water using the static light scattering technique. A critical polymer network concentration was found where the degree of the inhomogeneity in PAAm gels attains a maximum value. The light scattering data were also analyzed within the framework of the Debye-Bueche theory.

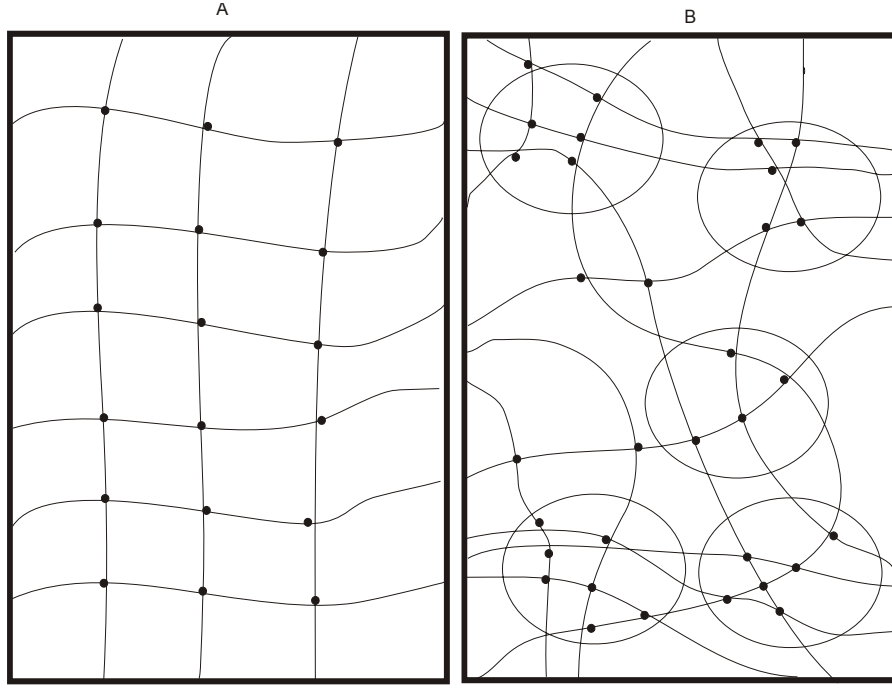
1.GİRİŞ

Polimerik jeller, birbirine çapraz bağlar ile bağlı uzun polimer zincirleri içeren üç boyutlu ağ yapılarıdır. Jeller hem sıvımsı hem de katımsı özellik göstermelerinden dolayı ilginç materyallerdir [1,2] Yapılarının oldukça büyük bir kısmı sıvıdan oluşur. Jel içindeki ağ yapısı solventin dışarı akmasını önler iken solvent polimer ağ yapısının çökmesini engeller. Jeller deforme edildiğinde sahip olduğu kesme modül nedeniyle orjinal şekline tekrar geri döner. Jellerin bu yönleri katımsı özellikler göstermesinden kaynaklanmaktadır.[3,4]

Jellerin çok önemli olan diğer bir özelliği ise, bütün monomer ünitelerinin hepsi birbirine çapraz bağlayıcılar ile bağlı olduklarından, sonsuz molekül ağırlığına sahip tek bir molekül olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı çıplak gözle takip edilemeyen molekül boyutlarındaki değişimlerin jellerin makroskopik hacim değişimlerinde gözlenmesi temel bilimcilerin de konuya ilgisini çekmektedir [5,6]

Polimer jelleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmasına karşın halen yapıları ve fiziksel özellikleri tam olarak aydınlatılamamıştır. İdeal bir jel içindeki çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık sabit iken, gerçek jellerde çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık sabit olmayıp bir dağılım göstermektedir. Ayrıca teorik olarak jel oluşumu esnasında kullanılan çapraz bağlayıcı moleküllerinin tümünün yapıya girip etkin çapraz bağ oluşturduğu varsayılır. Ancak gerçek proseslerde çapraz bağlayıcının önemli bir kısmı halka oluşumu ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonlarda harcanmaktadır [7,8]. Bu idealiteden sapmalar sonucu jel içindeki çapraz bağlar bazı bölgelerde daha yoğun, bazı bölgelerde daha az yoğun olmak üzere bulunur. Jellerin çapraz bağ yoğunluklarındaki dalgalanmaya jel inhomojenitesi adı verilir. Yoğun çapraz bağlı bölgelerin şişme kapasitesi düşük, düşük yoğunluklu bölgelerin şişme kapasitesi ise yüksektir. Şekil 1.1 de ideal ve inhomojen çapraz bağlı jel şematik olarak gösterilmektedir. Jellerde inhomojenitenin anlaşılması bilimsel ve mühendislik açısından önemlidir. Örnek olarak yapısal inhomojenitenin kontrol edilmesiyle elastomerlerin mekanik özelliklerini

geliştirmek, elektroforezde çok önemli olan “mesh” boyutlarını kontrol altında tutabilmek, kontak lenslerde inhomojeniteyi azaltarak optik bulanıklığı en aza indirmek gibi bir çok kullanım sahasında önemli yer tutmaktadır.



Şekil 1.1: ideal jelin (A) ve inhomojen çapraz bağlı jelin (B) şematik gösterilişi

Jel inhomojenitesi konsantrasyon dalgalanmalarına yol açtığından ışık saçınımı, dar açılı X ışını saçınımı ve dar açılı nötron saçınımı gibi saçınım metodları jellerde inhomojeniteyi saptamak için kullanılmıştır [9-14] Jellerden saçınım intensitesi ile jel ile aynı konsantrasyondaki (yarı seyreltik) polimer çözeltisinden saçınım intensitesi karşılaştırıldığında jellerden saçılan ışık intensitesi daima daha fazladır. Bu ölçülebilen fazla saçınma jellerdeki inhomojeniteden kaynaklanmaktadır.

Daha önceki yapılan araştırmalarda jellerin inhomojenite derecelerinin çapraz bağ yoğunluğu [15-18], şişme derecesi [16,19-21] , sıcaklık [22] ve iyonizasyon derecesi [19,23,24] gibi parametrelere bağlı olduğu gösterilmiştir. Genellikle jelin şişmesi veya çapraz bağ yoğunluğunun artması ile jel inhomojenitesi artmakta, iyonizasyon derecesi ile azalmaktadır. Bu çalışmanın amacı sentez şartlarına bağlı olarak poliakrilamid (PAAm) jellerinde inhomojenitenin nasıl değiştiğinin açıklanmasıdır. Deneysel çalışmanın birinci bölümünde farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında PAAm jellerinin yapısal inhomojeniteleri statik ışık saçınımı tekniği ile incelenmiştir. Başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak çapraz bağlayıcı

olarak kullanılan N-N'-metilen bis(akrilamid) (BAAm)'in konsantrasyonu değiştirilmiştir. Sentez sonrası farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında jellerin etkin çapraz bağ yoğunlukları ve inhomojenite dereceleri elastisite ölçümleri ve ışık saçınım yöntemleri ile belirlenmiştir. Jellerden saçınan ışık intensitesinin, jel örnekleri ile aynı konsantrasyonda sentezlenen polimer çözeltilerinden daima daha fazla olduğu gözlenmiş ve bu ölçülen fazla saçınım intensitelerinden Debye Bueche teorisi yardımı ile inhomojen bölgelerin boyutları ξ ve jel içindeki konsantrasyon dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise 160 gün boyunca farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jellerinden ve çapraz bağ içermeyen PAAm çözeltilerinden saçınan ışık intensiteleri takip edilmiş ve zamanla fazla saçınma intensitelerinin azalarak PAAm jellerinin daha homojen olduğu ve bu homojenliğin jel sentezinde hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED den kaynaklandığı kanıtlanmıştır [25].

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında bir seri jel sentezlenmiştir. Jellerin sentez sonrası saçınım intensiteleri incelendiğinde inhomojenitenin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı tespit edilmiştir. Hidrojeller şişme sonrası dengeye geldikten sonra da fazla saçınım intensiteleri incelendiğinde inhomojenitenin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı yine gözlenmiştir. Deneysel bulgular Debye Bueche teorisi yardımı ile incelenmiş ve sentez sonrası ve şişme sonrası gözlenen kritik konsantrasyonun nedenleri tartışılmıştır [26,27].

2. TEORİK KISIM

2.1 Jeller

1940 ların başından beri yapılan çalışmalarla jellerin makroskopik özelliklerinin aydınlatılmasına rağmen, günümüzde mikroskopik özellikleri tam olarak aydınlatılamamıştır [28]. Mikroskopik yapıları aydınlatmak için elektron mikroskopu ve saçınım teknikleri kullanılmaktadır. Elektron mikroskopu ile yapılan denemelerde örnekler yüksek vakum altına alındıklarından saçınma teknikleri jeller için daha çok tercih edilmektedir. Saçınma teknikleri jelleri atmosferik koşullarda pH değişimine, konsantrasyon değişimine, sıcaklık değişimine karşı inceleme olanağı tanımaktadır.

Jel oluşumu esnasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonları reaksiyon sistemi içerisinde rastgele (random) gerçekleşmediğinden ağ yapı içinde donmuş konsantrasyon dalgalanmaları ortaya çıkar. Jellerdeki bu konsantrasyon dalgalanmaları için çeşitli saçınma fonksiyonları önerilmiştir. Hecht ve çalışma grubu saçınma intensitesi fonksiyonunu sıvımsı ve katımsı dalgalanmalar olarak iki sınıfa ayırmıştır [29]. Sıvımsı dalgalanmalar polimer çözeltilerinde de mevcut olan dalgalanmalara, katımsı dalgalanmalar ise yapısal inhomojeniteye karşılık gelmektedir.

Jel inhomojenitesi çapraz bağların rastgele oluşmaması sonucu ortaya çıkar. Bu çapraz bağlar jel içinde bazı bölgelerde daha yoğun bazı bölgelerde ise daha az yoğunlukta bulunmaktadır. Ağ yapı içinde yoğun çapraz bağlı bölgelerin görüntüleri denizin içindeki adalara benzetilebilir [30,31]. Bu bölgelerin konsantrasyonu şişme ve büzülme ile kolayca değiştirilemez. Şişmiş durumda bu bölgelerin yeri sabittir ve zincir segmentleri ile birbirlerine bağlı olduklarından hareket edemezler. Şişme sonucu çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgeler daha az şişerken çapraz bağ

yoğunluğu düşük bölgeler daha çok şişer. Böylece şişme sonucu daha inhomojen bir yapı ortaya çıkar [12,19,32,33]

2.1.1 Polimerik Jellerin Mekanik Özellikleri

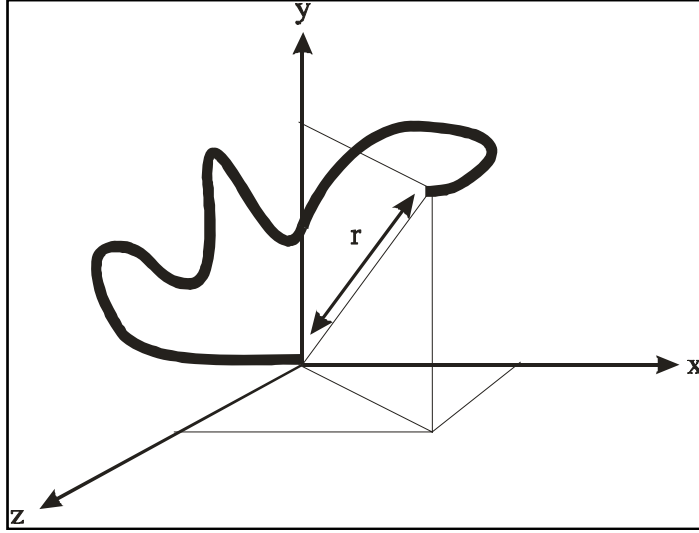
2.1.1.1 Jel Elastisitesi

Jellerin mekanik özelliklerini başlıca çapraz bağ yoğunlukları belirlemektedir. Jelin üzerine bir kuvvet etki ettiğinde jel deforme olur. Elastik özelliklerinden dolayı kuvvet kaldırıldığında tekrar orijinal şekillerine geri dönerler.

Elastik deformasyon için ilk teori 1936 yılında Kuhn tarafından daha sonra Wall (1942), Flory ve Rehner (1943), James ve Guth (1943) ve Treloar (1943) tarafından geliştirilmiştir. Kuhn'ın orijinal teorisi temel alınarak geliştirilen elastik teorisinin genel prensipleri şunlardır [34]:

- Bir tek zincir iki çapraz bağ noktası arasındaki polimer zinciri olup ağ yapının birim hacminde N tane zincir vardır
- Kuvvet uygulanmamış durumda zincir uçları arasındaki uzaklığın kareleri ortalaması değeri $\langle r^2 \rangle = nl^2$ dir. (n polimer zincirindeki segment sayısı, l ise polimer zincirinde iki atom arasındaki bağ uzunluğudur.)
- Deformasyon ile hacim değişmez
- Ağ yapıdaki bağlantı noktaları ağyapı içinde gömülüdür. Bu yaklaşım ile deformasyon sonucu zincirin üç doğrultudaki deformasyon oranı aynıdır.(Affine deformasyon yaklaşımı).
- Ağ yapının entropisi ağ yapıyı oluşturan zincirlerin entropileri toplamına eşittir.

İkinci yaklaşımda, iki çapraz bağ noktası arasındaki tek bir zincir ele alınmaktadır. Bu çapraz bağ noktalarından birinin, şekil 2.1'de görüldüğü gibi bir kartezyen koordinat sisteminin orjin noktasında sabit olarak durduğu , diğer ucunun ise rastgele hareket ettiği düşünülmektedir.



Şekil 2.1: Tek bir polimer zincirinin bir kartezyen kordinat sisteminde gösterilişi

r polimer zincir uçları arası mesafe olup hareketli ucun $dx dy dz$ hacim elemanı içinde bulunma olasılığı [35,36].

$$p(x, y, z).dx.dy.dz = \frac{b^3}{\pi^{3/2}}.e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)}.dx.dy.dz \quad (2.1)$$

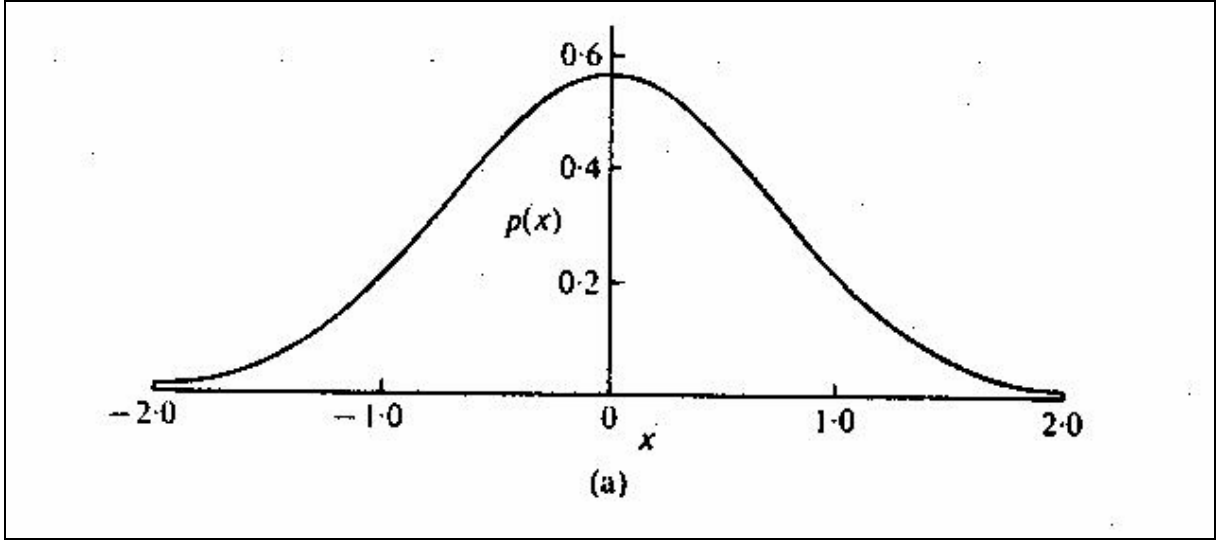
denklemleri ile verilmiştir. Bu ifade, zincir uçları arasındaki mesafenin (r), zincirin maksimum gerilmiş durumdaki uzunluğu (nl)' den çok küçük olduğu varsayılarak türetilmiştir ($r \leq nl$). Denklemden b ; $3/2nl^2$ değerine eşit olup, x, y, z r vektörünün bileşenleridir.

Eşitlik (2.1) de verilen fonksiyon küresel simetrik sistemler için geçerli olduğundan $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ yazabiliriz.

$$p(r) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 r^2} \quad (2.2)$$

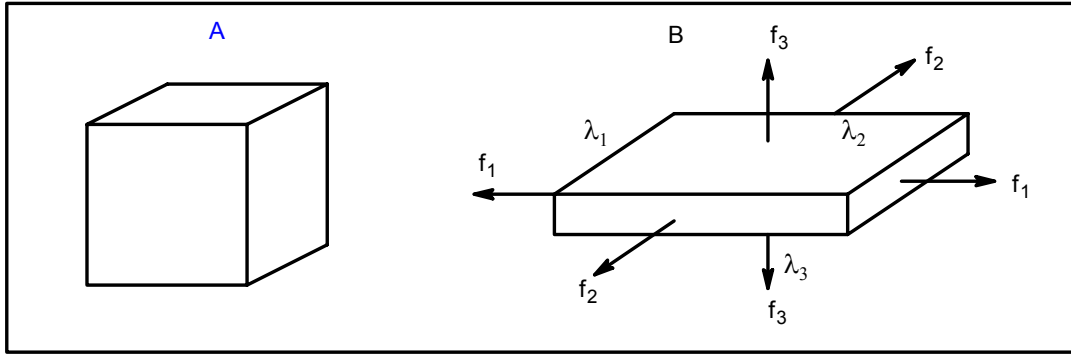
r mesafesi ne kadar küçük ise hareketli ucun belirtilen hacim elemanı içinde olma olasılığı o kadar yüksektir. $r = 0$ için olasılık $P(r)$ maksimum çıkmaktadır. Olasılığın zincir uçları arasındaki mesafeye göre değişimi Şekil 2.2' de gösterilmektedir.

Polimer zincirinin hareketli ucunun gösterdiği bu olasılık dağılımına Gauss dağılımı polimer zincirinin bu özelliğine de Gauss davranışı adı verilir.



Şekil 2.2: Gauss dağılım fonksiyonu [34]

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi küp şeklindeki bir metaryale üç yönden kuvvet uygulandığında kübün şekli paralelkenara dönüşmüş ancak kübün hacmi değişmemiştir. Bu sebeple deformasyon oranlarının çarpımı $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ dir

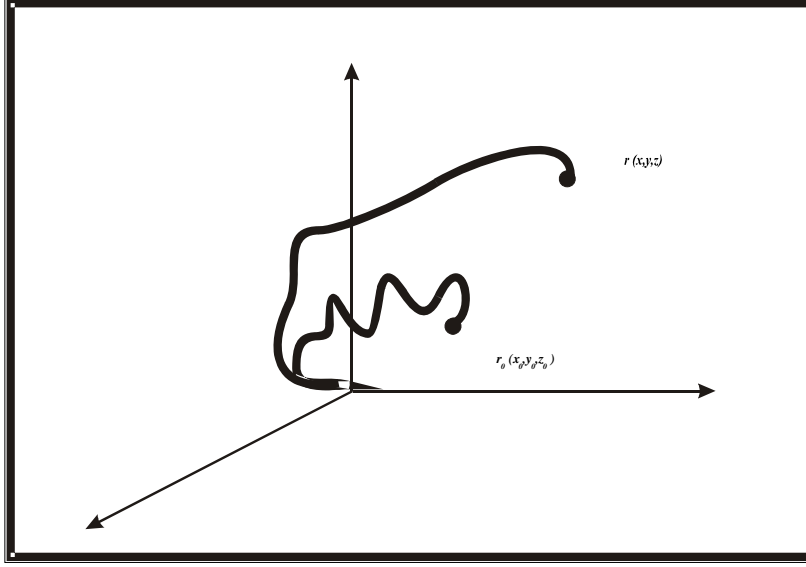


Şekil 2.3: Metaryalin deformasyon öncesi (A) ve deformasyon sonrası (B) gösterilişi.

Şimdi tek bir zincirin hareketli ucunun başlangıçta (x_0, y_0, z_0) koordinatlarında iken deformasyon sonrası (x, y, z) koordinatlarında olduğu durumu inceleyelim.

Zincirin (x_0, y_0, z_0) koordinatlarından (x, y, z) koordinatlarına gelmesi ile oluşan deformasyon oranları aşağıdaki gibidir.

$$\lambda_x = \frac{x}{x_0} \quad \lambda_y = \frac{y}{y_0} \quad \lambda_z = \frac{z}{z_0} \quad (2.3)$$



Şekil 2.4: Tek bir polimer zincirinin deformasyon öncesi (r_0) ve deformasyon sonrası (r) koordinat sisteminde gösterilişi.

Gauss davranışı gösteren böyle bir zincirin entropisi

$$S = k \{ \ln p(x, y, z) dx dy dz \} \quad (2.4)$$

olacaktır. (2.2) denklemi (2.4) denkleminde yerleştirilirse

$$S = k \{ \ln \text{sabit} - b^2 r^2 + \ln dr \} = c - kb^2 r^2 \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. Denkleminde c bir sabittir. Zincirin stres uygulanmadan önceki entropisi için

$$S_0 = c - kb^2 r_0^2 = c - kb^2 (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (2.6)$$

Aynı zincirin deformasyon sonrası entropisi için

$$S = c - kb^2 r^2 = c - kb^2 (\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2) \quad (2.7)$$

denklemleri yazılabilir. Dolayısıyla deformasyon sırasındaki entropi değişimi :

$$\Delta S = S - S_0 = -kb^2 \{ (\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2 \} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Yukarıdaki eşitlik bir tek polimer zinciri için geçerlidir. Birim hacimde N tane zincir var ise bütün zincirlerin entropi değişimleri toplamı

$$\Delta S = \sum \Delta S = -kb^2 \{(\lambda_1^2 - 1) \sum x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum z_0^2\} \quad (2.9)$$

olacaktır. Deformasyona uğramamış N tane zincir için zincir uçları arası mesafenin kareleri toplamı için

$$\sum x_0^2 + \sum y_0^2 + \sum z_0^2 = \sum r_0^2 \quad (2.10)$$

$$\sum x_0^2 = \sum y_0^2 = \sum z_0^2 = \frac{1}{3} \sum r_0^2 = N \langle r_0^2 \rangle \quad (2.11)$$

ifadeleri yazılabilir. Eşitlikte $\langle r_0^2 \rangle$ stres uygulanmamış durumdaki zincir uçları arası mesafenin kareleri ortalamasıdır. $\langle r_0^2 \rangle = \frac{3}{2} b^2$ olduğuna göre

$$\Delta S = -\frac{1}{2} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilir. Bu sonuç b sabitini içermemektedir. Yani zincir uzunluğuna bağlı değildir.

Eşitlik (2.12) den Helmholtz serbest enerji değişimi ΔA yada deformasyona harcanan iş W hesaplanabilir.

Termodinamiğin birinci kanununa göre herhangi bir sistem için iç enerji değişimi dış kuvvet tarafından yapılan iş ile sistem tarafından absorblanan ısının toplamına eşittir.

$dE = dq + dw$ Termodinamiğin ikinci kanunundan tersinir bir proseste entropi değişimi için $TdS = dq$ ifadesi geçerli olduğundan iç enerji değişimi

$$dE = TdS + dW \quad (2.13)$$

eşitliği yazılabilir. Diğer yandan tersinir ve izotermal bir proseste Helmholtz serbest enerji değişimi

$$dA = dE - TdS \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilir. (2.13) ve (2.14) ifadelerinin birleştirilmesi ile sabit hacimde elastik bir deformasyon sırasında ΔA ve W arasında

$$\Delta A_{el} = W = -T\Delta S_{el} = fdl \quad (2.15)$$

bağıntısı elde edilir. (2.12) eşitliği (2.15) eşitliğinde yerleştirilirse

$$W = -\frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2.16)$$

elde edilir ve deformasyon sonucu harcanan iş hesaplanabilir. Eşitlikte NkT terimleri çapraz bağlı sistemlerin kuru durumdaki elastik modüllerine karşılık gelir.

$$G_{kuru} = NkT \quad (2.17)$$

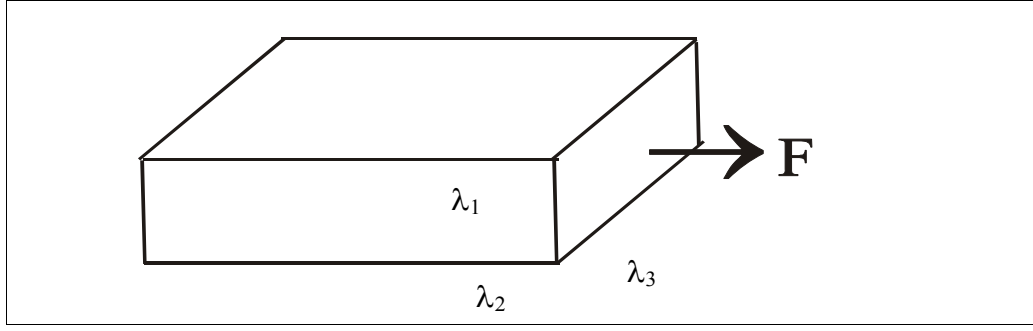
Elde edilen son iki eşitlik çok önemli olup elastik modül G nin birim hacimdeki zincir sayısı dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğu ile direkt ilgili olduğu sonucu ortaya çıkar. Diğer yandan, iki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin molekül ağırlığı M_c cinsinden ifadeyi aşağıdaki şekilde de yazabiliriz.

$$G = NkT = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2.18)$$

Eşitlikte N zincir sayısı olup birim hacim için mol cinsinden $N = \rho/M_c$ eşitliği geçerlidir. ρ polimerin yoğunluğu olup R gaz sabitidir.

Eğer jele tek eksenli deformasyon uygulanırsa deformasyon oranları için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{\lambda_1} \quad (2.19)$$



Şekil 2.5: Metaryale tek eksenli deformasyon uygulanmasının şematik gösterilişi

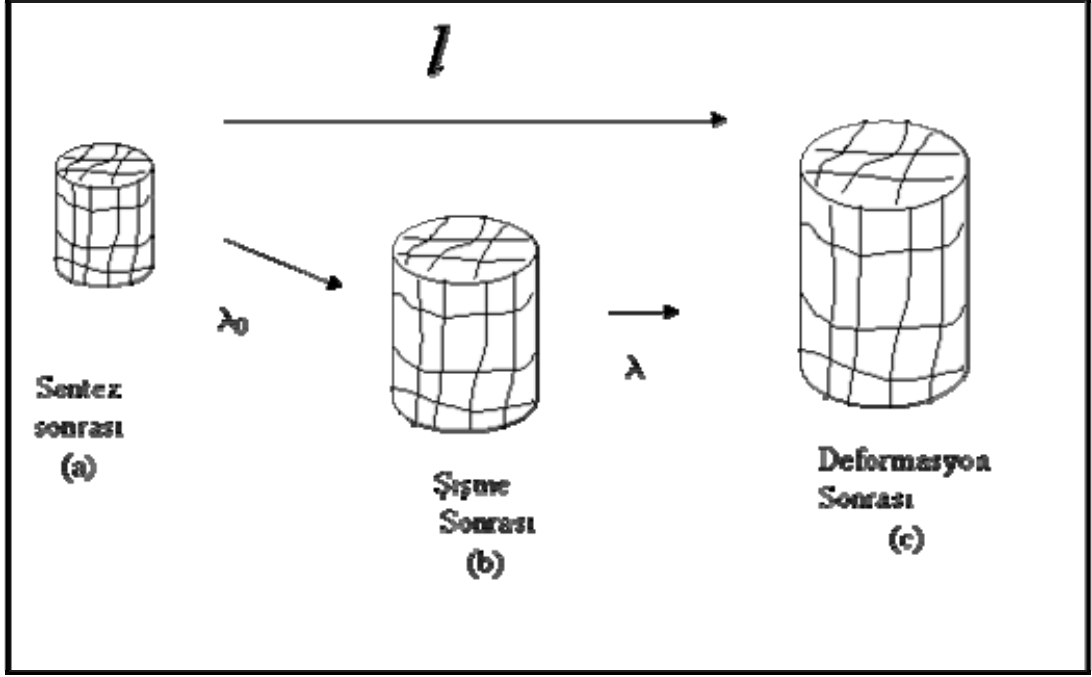
(2.19) eşitliğini (2.16) eşitliğinde yerleştirirsek

$$W = -\frac{1}{2}NkT\left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3\right) \quad (2.20)$$

elde edilir ki eşitlikte W tek boyutta deformasyon işine karşılık gelmektedir. Bu ifadeden deformasyona neden olan kuvvet F ile çapraz bağlı sistemin elastik modülü G arasında aşağıdaki eşitlik türetilir :

$$f = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = G\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right) \quad (2.21)$$

Yukarıdaki ifadeler çapraz bağlı bir polimerin elastik deformasyonu için türetilmiştir. Eğer çapraz bağlı polimer bir solvent içeriyorsa, yani bir jelin deformasyonunu inceleyecek olursak, jelin gerek sentezi sonrası ve gerekse şişmesi sonucu oluşan ilave deformasyonları da göz önüne almak gerekir. Şekil 2.6 de şişmiş jelin elastik özelliklerini incelemek için sentez sonrası ve şişme sonrası deformasyon oranlarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6: Jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası deformasyon oranlarının şematik gösterilişi.

Jelin sentez sonrası halden deformasyon sonrası yani (a) dan (c) durumuna geçerken deformasyon oranı l ise entropi değişimi

$$\Delta S'_0 = -\frac{1}{2} Nk(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 - 3) \quad (2.22)$$

olacaktır. Diğer yandan, jelin sentez sonrası halden şişmiş hale geçerken yani (a) dan (b) ye geçerken deformasyon oranı λ_0 ise entropi değişimi şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{2} Nk(3\lambda_0^2 - 3) \quad (2.23)$$

Jel şişmiş durumda bir kuvvet altında deforme olurken (b→c) deformasyon oranı λ ise şişmiş jelin deformasyon sonrası entropi değişimi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta S' = \Delta S'_0 - \Delta S_0 = -\frac{1}{2} Nk(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 - 3\lambda_0^2) \quad (2.24)$$

Aşağıda deformasyon oranları arasındaki bağıntılar verilmiş olup v_2^0 ve v_2 sırası ile sentez sonrası ve şişmiş durumdaki jel içersindeki polimerin hacim kesirlerine karşılık gelmektedir.

$$\lambda_0 = \frac{V_s}{V_{ss}} = \frac{V_s V_k}{V_k V_{ss}} = \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \quad (2.25)$$

$$l = \frac{V_D}{V_{ss}} = \frac{V_D V_s}{V_s V_{ss}} = \lambda \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Yukarıdaki eşitliklerde V_s , V_k , V_D , V_{ss} sırasıyla şişmiş, kuru, deformasyon sonrası ve sentez sonrası jel örneklerinin hacmidir. Bu çıkarımlar eşitlik (2.24) de yerine yazılır ise şişmiş jel için entropi değişimi

$$\Delta S' = \Delta S'_0 - \Delta S_0 = -\frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \quad (2.27)$$

olarak bulunur. Dolayısıyla şişmiş durumdaki bir jelin elastik deformasyonu sırasında yapılan iş (2.15) denklemini yardımı ile

$$W = -\frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \quad (2.28)$$

olarak bulunur. Tek eksenli bir deformasyonda $\left(\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda} \right)$ jele etki eden kuvvet f ile deformasyon oranı λ arasındaki bağıntı denklemin (2.28)' den

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial l} \right)_T = NkT \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \frac{d\lambda}{dl} \quad (2.29)$$

Olarak çıkar. Burada l şişmiş jel örneğinin deformasyona uğrayan uzunluğudur ve $(\lambda = l/l_s)$ olarak yazılabilir. (l_s , deformasyon öncesi şişmiş jelin uzunluğudur) $d\lambda/dl = 1/l_s$ olduğundan eşitlik 2.29 ifadesini şu şekilde yazabiliriz.

$$f = NkT \frac{1}{l_s} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.30)$$

Şişmiş jel örneğine etki eden kuvvet f yerine basınç F göz önüne alınır;

$$F = f / A_s \quad (2.31)$$

olduğundan (A_s , şişmiş jel örneğinin yüzey alanıdır.)

$$F = \frac{f}{A_s} = \frac{N}{V_s} kT \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.32)$$

elde edilir. $v_2 = v_k / v_s$ olduğundan 2.32 eşitliğini

$$F = v_e RT v_2^{1/3} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.33)$$

olarak da yazabiliriz. Burada $v_e = \left(\frac{N}{V_k} \right) \frac{1}{N_A}$ olarak yazılmıştır ve N_A Avogadro sayısıdır. Dolayısıyla v_e , kuru durumdaki jelin birim hacmindeki etkin zincirlerin mol sayısıdır.

Eşitlikte $v_e RT v_2^{1/3} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3}$ terimi jelin şişmiş durumdaki elastik modülüne karşılık gelmektedir.

$$G = v_e RT v_2^{1/3} \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} \quad (2.34)$$

Eğer jel, sentez sonrası durumda ise, $v_2 = v_2^0$ olduğu için sentez sonrası jelin elastik modülü (G_0);

$$G_0 = \nu_e RT \nu_2^0 \quad (2.35)$$

haline gelmektedir.

Jellerin elastik modül değerleri $\nu_e = \rho / \bar{M}_c$ eşitliği yardımıyla \bar{M}_c (iki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin ortalama moleköl ağırlılığı) cinsinden yazılırsa, jele ait bu karakteristik bir parametre olan \bar{M}_c 'nin elastisite ölçümlerinde bulunması mümkün olur..

$$G = \frac{\rho}{\bar{M}_c} RT (\nu_2^0)^{2/3} \nu_2^{1/3} \quad (2.36)$$

Şişmiş jel için yukarıda ifade edilen elastik modül ifadesi , sentez sonrası için yazılmak istenirse, yukarıda da belirtildiği gibi sentez sonrası $\nu_2 = \nu_2^0$ olduğu için 2.37 numaralı eşitlik aşağıdaki hale gelir.

$$G_0 = \frac{\rho}{\bar{M}_c} .RT .\nu_2^0 \quad (2.37)$$

2.1.1.2 Jellerin Şişmesi

Bir polimer jel örneğinin şişmesi sırasında, solvent molekülleri ağyapı zincirleri tarafından absorplanırken, ağyapıyı oluşturan zincirler giderek genişler. Solvent molekülleri ile ağyapı zincirlerinin karışmaları entropi artışı ile sonuçlandığından karışma prosesi kendi kendine ilerler. Buna karşılık, iki ucundan çekilen bir yayın uzaması gibi, solvent emilmesi ile ağyapıyı oluşturan zincirler genişler. Bu genişleme zincir entropisini azaltır. Dolayısıyla şişme prosesi sırasında iki zıt entropik etki vardır:

- 1) Karışma sonucu entropi artışı: şişmeyi teşvik eder,
- 2) Elastik deformasyon sonucu entropi azalması: şişmeye karşı koyar.

Bunlara ilave olarak polimer ile solvent arası entalpik etkileşmeler ve jel içindeki iyonik grupların yolaçtığı ozmotik basınç etkisi de gözönüne alınmalıdır. Jel örneği şişerek termodinamik bir denge durumuna ulaştığında tüm bu etkiler birbirini dengeler ve Flory – Rehner denklemi olarak bilinen bağıntı elde edilir. Flory – Rehner denklemi, jellerin çapraz bağ yoğunlukları (\bar{M}_c) ile şişme dereceleri arasında ki bağıntıyı vermektedir[37,38]. . Teoriye göre şişmiş jeldeki serbest enerji değişimi $\Delta G_{\text{şişme}}$, polimer ile solventin karışımından kaynaklanan serbest enerji değişimi (ΔG_{kar}), elastik deformasyon sonucu oluşan serbest enerji değişimi (ΔG_{el}) ve solvent ile iyonların karışımı sonucu oluşan serbest enerji değişim (ΔG_{iyon})' lerinin toplamına eşittir.

$$\Delta G_{\text{şişme}} = \Delta G_{\text{kar}} + \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{iyon}} \quad (2.38)$$

Karışma iyi çözücülerde kendiliğinden meydana gelen bir proses olduğu için, karışma serbest enerji değişimi negatif bir değere sahiptir. Elastik deformasyondan kaynaklanan terim ise pozitif bir değere sahip olup, şişmeyi engelleyen yöndedir. Jelin şişmesi için $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'nin azalması gereklidir. Jel şişerek denge durumuna geldiğinde $\Delta G_{\text{şişme}}$ sabit bir değere ulaşır. Bu durumda jelin içindeki ve dışındaki solventin kimyasal potansiyeli birbirine eşittir. Yani sabit kaldığı noktada n_1 çözücü mol sayısına göre türevi sıfıra eşittir.

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{şişme}}}{\partial n_1} = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_1^0 = (\Delta \mu_1)_{\text{kar}} + (\Delta \mu_1)_{\text{el}} + (\Delta \mu_1)_{\text{iyon}} = 0 \quad (2.39)$$

Eşitlikte μ_1 jelin içindeki solventin μ_1^0 saf solventin kimyasal potansiyelidir.

Polimer ile çözücünün etkileşiminden kaynaklanan karışma serbest enerji değişimi ΔG_{kar} , aşağıdaki ifade de görüldüğü gibi karışma entalpi ve entropi değişimi terimlerini içermektedir.

$$\Delta G_{\text{kar}} = \Delta H_{\text{kar}} - T \cdot \Delta S_{\text{kar}} \quad (2.40)$$

Entalpi değişimi ΔH_{kar} , birbiri ile temas eden iki bileşenin toplam sayısı ve her bir temas sonucu meydana gelen enerji değişiminden hesaplanabilir. Kafes teorisine göre ΔH_{kar} [39],

$$\Delta H_{kar} = z\Delta w_{12}x_1n_1v_2 \quad (2.41)$$

olarak bulunur. Bu eşitlikte z , kafes koordinasyon sayısı, Δw_{12} iki farklı bileşenin teması sonucu enerji değişimi, x_1 polimer moleküllerinin segment sayısı, n_1 solventin molekül sayısı, v_2 polimerin hacim fraksiyonudur.

Kafes teorisine yardımı ile karışımın entropi değişimi

$$\Delta S_{kar} = -R[n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2] \quad (2.42)$$

olarak bulunmuştur. Burada v_1 çözücünün hacim fraksiyonu n_2 solvent içindeki polimerin molekül sayısıdır. Flory polimer solvent etkileşim parametrisini aşağıdaki gibi tanımlamıştır.

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta w_{12}x_1}{RT} \quad (2.43)$$

Eşitlik (2.41) da (2.42)_(2.43) arasındaki eşitlikler yerleştirilirse

$$\Delta G_{kar} = RT[n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + n_1\chi_{12}v_2] \quad (2.44)$$

karışma serbest enerji değişimi için bir ifade elde edilmiş olur. Diğer yandan, bir polimer ağ yapının elastik deformasyonu ile serbest enerjisinde meydana gelecek değişim,

$$\Delta G_{el} = \Delta H_{el} - T\Delta S_{el} \quad (2.45)$$

yardımı ile hesaplanabilir. Polimer ağ yapının deformasyonundaki entropi değişimi ΔS_{el} daha önceki bölümde türettiğimiz gibi

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2.46)$$

ifadesi ile verilmektedir. 2.46 denkleminde Flory bir terim daha ilave etmiştir[40].

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2} Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)) \quad (2.47)$$

Deformasyon ile entalpi değişimi ise

$$\Delta H_{el} = \Delta E_{el} + p\Delta V_{el} \quad (2.48)$$

yardımı ile hesaplanabilir. Şişme ile meydana gelen deformasyon sabit sıcaklıkta ve sabit bir toplam hacimde gerçekleştiğinde, iç enerji değişimi ΔE_{el} ve hacim değişimi ΔV_{el} sıfıra eşittir. Buradan elastik deformasyon serbest enerji değişimi ΔG_{el}

$$\Delta G_{el} = -T\Delta S_{el} = \frac{1}{2} NkT[\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)] \quad (2.49)$$

elde edilir. Diğer yandan şişme sırasında Aynı zamanda ağyapıdaki zincirlerin deformasyon oranları birbirlerine eşittir. ($\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$). Buna göre (2.49) eşitliğinden

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} kTN(\lambda^2 - 1 - \ln \lambda) \quad (2.50)$$

yazabiliriz. $\Delta G_{\text{şişme}} = \Delta G_{kar} + \Delta G_{el}$ olduğuna göre $\Delta G_{\text{şişme}}$ için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\Delta G_{\text{şişme}} = RT \left[n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + n_1 \chi_{12} v_2 + \frac{3}{2} \bar{N}(\lambda^2 - 1 - \ln \lambda) \right] \quad (2.51)$$

Burada \bar{N} jeldeki zincirlerin mol sayısına eşittir. Eşitlikteki deformasyon oranı λ deformasyona uğradıktan sonraki zincir uçları arasındaki mesafenin deformasyon öncesi zincir uçları arasındaki mesafeye oranı r/r_0 olduğu eşitlik (2.3) de anlatılmıştır. Jeli meydana getiren zincirlerin deformasyon oranlarını şişmiş jelin

çapının sentez sonrası çapına oranı D/D_0 ve jelin şişme sonrası hacminin sentez sonrası hacmine oranları V/V_0 ve sentez sonrası ve şişmiş durumdaki hacim fraksiyonları cinsinden de yazabiliriz.

$$\lambda = \frac{r}{r_0} = \frac{D}{D_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{v_2^0}{v_2}\right)^{1/3} \quad (2.52)$$

(2.52) eşitliği (2.51) eşitliğinde yerleştirilirse

$$\Delta G_{sisme} = RT \left[n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + n_1 \chi_{12} \ln v_2 + \frac{3}{2} \bar{N} \left\{ \left(\frac{v_2^0}{v_2}\right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{v_2^0}{v_2}\right)^{1/3} \right\} \right] \quad (2.53)$$

elde edilir. Polimer ağyapıdaki herbir segmentin molar hacmi, çözücünün molar hacmine eşit olduğundan polimerin ve çözücünün hacim fraksiyonları, çözücü ve polimer ağ yapı segmentlerinin mol sayıları cinsinden yazılabilir:

$$v_1 = \frac{\bar{V}_1 \cdot n_1}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2} = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} \quad (2.54)$$

$$v_2 = \frac{\bar{V}_1 \cdot x n_2}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2} = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (2.55)$$

Eşitliklerde x , polimer ağyapıyı oluşturan zincirlerin segment sayısını göstermektedir.

Buna göre, eşitlik (2.53) de ki ifadenin n_1 çözücü mol sayısına göre türevi alındığında aşağıda verilen eşitlik elde edilir.

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln(1 - v_2) + v_2 \left(1 - \frac{1}{x}\right) + \chi_{12} \cdot v_2^2 + \frac{\bar{N}}{x n_2} \left(v_2^{0.2/3} v_2^{1/3} - v_2 / 2 \right) \right] \quad (2.56)$$

x segment sayısı çok büyük olduğu için eşitlikteki $1/x$ terimi sıfıra çok yakın bir değerde olup, ihmal edilebilir.

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12} \cdot \nu_2^2 + \frac{\bar{N}}{xn_2} \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right) \right] \quad (2.57)$$

haline gelir. Eşitlikte \bar{N}/xn_2 terimi, $1/\bar{V}_1$ çarpılırsa, $\bar{N}/xn_2\bar{V}_1$ terimi elde edilir. Bu terimde payda $xn_2\bar{V}_1$, jeldeki polimerin tüm hacmini göstermektedir. Buna göre $\bar{N}/xn_2\bar{V}_1$ terimi birim polimer hacmindeki zincir sayısına yani ν_e ' ye karşılık gelmektedir (denklem 2.33). Zincir konsantrasyonu ν_e ile \bar{M}_c arasındaki bu bağıntıları yazarsak

$$\nu_e = \frac{\bar{N}}{xn_2\bar{V}_1} = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \quad (2.58)$$

(2.58) eşitliğindeki ifade (2.57) eşitliğinde yerleştirilirse

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12} \cdot \nu_2^2 + \frac{\rho}{\bar{M}_c} V_1 \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right) \right] \quad (2.59)$$

elde edilir. Bunlara ilave olarak jel içindeki iyonik grupların yolaçtığı ozmotik basınç etkisi de gözönüne alınmalıdır. Jel örneği şişerek termodinamik bir denge durumuna ulaştığında tüm bu etkiler birbirini dengeler ve Flory – Rehner denklemi olarak bilinen

$$\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2 + \frac{\rho}{\bar{M}_c} V_1 \left(\nu_2^{1/3} \nu_2^{2/3} - \nu_2 / 2 \right) - f \nu_2 = 0 \quad (2.60)$$

eşitlik elde edilir . Denklemde f polimer zincirindeki iyonik grupların mol kesridir. Fazla şişen jellerde $\nu_2 \ll 1$ olduğundan, Flory-Rehner denklemindeki logaritmik terimin seri açılımı ile ($\ln(1 - \nu_2) = -\nu_2 - \nu_2^2 / 2 - \dots$),

$$v_2 = \left(\frac{\rho V_1 v_2^{0.2/3}}{\bar{M}_c (0.5 - \chi)} \right)^{3/5} \quad (2.61)$$

bağıntısı elde edilir. Flory – Rehner denklemi, jellerin çapraz bağ yoğunlukları (\bar{M}_c) ile şişme dereceleri arasında ki bağıntıyı vermektedir.

2.2 Işık Saçınımı

Işık saçınımı sentetik polimerlerin ve biopolimerlerin yapısını aydınlatmak için kullanılan önemli bir methoddur. Çözeltilerden ışık saçınımı saçıcı partiküllerin molekül ağırlıkları, boyutları ve şekilleri gibi moleküler parametrelerinin [41] ve virial sabiti, kimyasal potansiyel ve çözeltilerin serbest enerji değişimleri gibi termodinamik özelliklerinin bulunmasına olanak sağlar. Bu bilgileri elde edebilmek için konsantrasyon ve kırılma indisi olmak üzere iki parametrenin bilinmesi gereklidir. Bu bölümde ışık saçınımı ölçümlerden elde edilen deneysel sonuçları açıklayabilmek için ışık saçınım teorisi hakkında bilgi verilmiştir.

2.2.1 Işık Saçınımı Teorisi

Herhangi bir sistemden saçınan ışık intensitesi bu sistemin heterojenliği ile ilişkilidir. Heterojenlik moleküler boyutta ya da bu moleküllerin bir arada bulunduğu boyutta görülebilir. Heterojenliğin cinsine bakılmaksızın bütün sistemler için saçınma fiziği aynıdır. Madde (-) yüklü elektronlar ile (+) yüklü protonlardan oluşur. Işığın çarptığı engel bir tek elektron, atom yada molekül, bir katı yada sıvı parçası olabilir. Işığın çarpması sonucu, engel içindeki elektriksel yükler gelen ışığın elektriksel alanı tarafından osilasyon tipi bir harekete neden olur. İvmelendirilen elektrik yükleri bütün yönlere elektromanyetik enerji yayarlar. Bu engel tarafından saçılan radyasyona ikincil radyasyon adı verilir. Optik olarak pürüzsüz bir yüzey ile ışık demetinin etkileşim analizinde, ışığı kıran ortamın homojen olduğu varsayılır. Gerçekte bu homojenlik statik homojenliktir. Bu da şu anlama gelir. Verilen hacim elemanı içinde ortalama molekül sayısı sabittir ancak herhangi bir anda bu element içindeki ortalama molekül sayısı başka bir andaki molekül sayısı ile karşılaştırıldığında farklı olacaktır. Bunun dışında farklı dalgalanmalarda vardır. Örneğin şeker bir suyun içinde çözünür ve sonra karıştırılırsa şeker konsantrasyonu

statik olarak homojendir. Fakat konsantrasyon dalgalanmaları bir saçınma verir. Eğer moleküller küresel değilse oriyantasyon dalgalanmaları olacaktır [42].

Işık bir engele çarptığı zaman gelen ışığın frekansı saçınan ışığın frekansı ile aynı ise yani enerjisi değişmezse saçınma elastik saçınmadır. Aksi halde saçıcı ile gelen ışık arasında enerji değişimi varsa saçınma inelastik saçınmadır. (Raman saçınma).

Elastik saçınma partikül boyutlarından bağımsız olarak Rayleigh saçınma, Debye saçınma ve Mie saçınma olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. Rayleigh saçınma, partikül çapı gelen ışığın dalga boyundan çok küçük olduğu zaman; Debye saçınma, partikül boyutları gelen ışığın dalga boyuna benzer boyutlarda olduğunda ve ortamın kırılma indisi partikül ve ortamın kırılma indisi birbirine benzer olduğu zaman gerçekleşir Mie saçınma ise ortam ile partikül arasındaki kırılma indisi birbirinden oldukça farklı olduğu durumlarda gerçekleşir. Biz bu çalışmada sadece Rayleigh ve Debye saçınmayı açıklayacağız.

Küçük partiküller tarafından saçınmada ilk kayda değer çalışma 1871 de Rayleigh tarafından yapılmıştır. Bu problemin matematiksel olarak incelenmesi, saçılan ışık intensitesi için genel bir yasa elde etmemizi sağlamıştır. Bu yasa kendisini çevreleyen ortamdan farklı bir kırılma indisine sahip herhangi bir partüküle uygulanabilir. Tek sınırlama partikülün lineer boyutu ışığın dalga boyundan oldukça küçük olması gereğidir. Saçınan ışığın intensitesinin, gelen ışığın intensitesine ve saçıcı partikülün hacminin karesine orantılı olduğu bulunmuştur. En ilginç sonuç, saçınan ışığın intensitesinin ışığın dalga boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılı oluşudur [43].

Işık demeti bir madde üzerine geldiği zaman ışığın büyük bir kısmı orjinal doğrultusunda ilerlerken ışığın bir kısmı yeni doğrultularda saçınır. Partikül tarafından saçınan ışığın miktarı ve açisal dağılımı, partikül şekline, boyutuna ve yapısına bağlıdır [42-44].

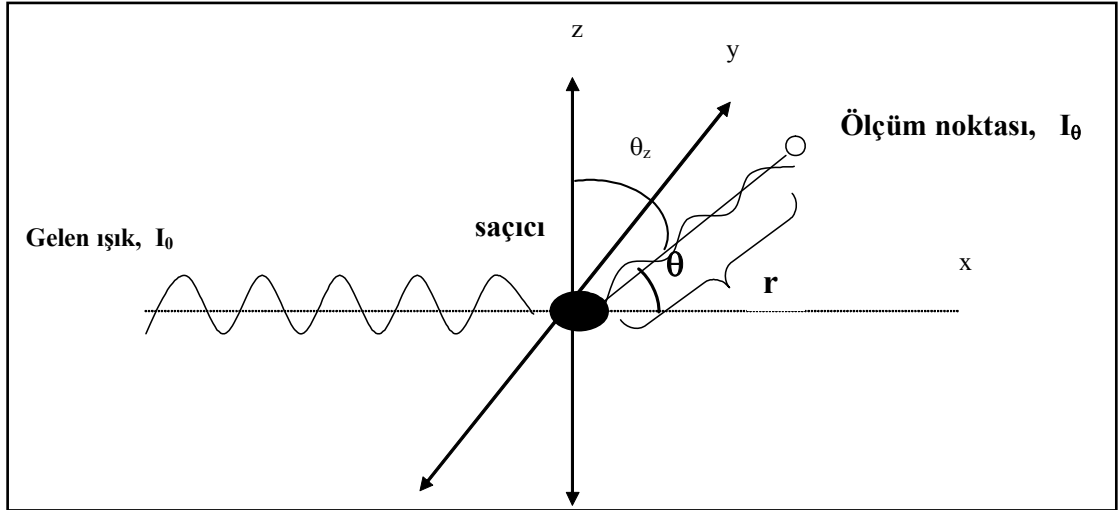
Konsantrasyon ve yoğunluk dalgalanmaları ışığın saçınmasına neden olur. Işık sadece bir faz içindeki partiküllerin boyutundan daha büyük dalga boyuna sahip olduğu zaman saçınır. Eğer ışığın dalga boyu partikül çapından çok büyük ise Rayleigh nokta saçınması olarak bilinen radyasyon saçınması olur. Saçınan ışığın miktarında çok fazla bir değişim olmayacaktır. Ortamdaki partiküller gelen ışığın

dalga boyundan çok fazla büyük olursa ışık saçılmaz ve geri yansır. Molekül boyutları ışığın dalga boyuna yaklaştıkça saçınma açısına bağlı olarak değişir.

İlk gelişmeler Einstein, Raman, Debye, Zimm ve diğerleri tarafından geliştirilmiş olup, polimer çözeltilerinden ve süspansiyonlarından ışık saçınımı teorisi fiziksel kimyanın en büyük başarılarından biri olarak gösterilmektedir. Hakikaten ışık saçınımı, moleküllerin ağırlığı ve yapısı hakkında gerçek sonuç alınabilen bir kaç yöntemden birisidir [45].

2.2.1.1 Gaz Moleküllerinden Saçınma

Lord Rayleigh klasik elektromagnetik teoriye göre seyreltik gazlardan saçınan ışığın şiddetini hesaplamak için çalışmalar yapmış ve küçük, küresel, iletken olmayan taneciklerden saçılan toplam ışık şiddetini gösteren bağıntıyı aşağıdaki gibi türetmiştir. Gaz moleküllerinin arasında termodinamik etkileşimin olmadığı yani gaz moleküllerinin ideal olduğu kabul edilmiştir. Bu sebeple sistemde gaz molekülleri gelişigüzel hareket ederler ve birbirlerinden bağımsızdırlar. Partiküller monokromatik ışığın dalga boyundan oldukça küçüktür.



Şekil 2.7: Işık saçınım modeli

Bir düzlem üzerinde polarize elektromagnetik dalga düşünelim. Bu düzlem üzerinde polarize elektromagnetik dalganın elektriksel alanı dalganın ilerleme yönüne dik ve sinusoidal olarak ilerler. Şekil 2.7 de elektromagnetik dalganın elektriksel alanı z eksenine diktir. Bu elektromagnetik dalga bir vakum ortamında ilerler ise aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir.

$$E = E_0 \cos 2\pi \left(vt - \frac{r}{\lambda} \right) \quad (2.62)$$

Eşitlikte E_0 elektriksel alan şiddeti , v frekans, t zaman , r gözlem noktası ile saçıcı arasındaki mesafedir.

Eğer koordinatların birleştiği noktada bir tek gaz molekülü varsa, gaz molekülü içindeki elektronlar elektriksel alan nedeniyle salınma geçerler. Bunun sonucunda elektriksel alan E ile orantılı olarak bir dipol moment P oluşur.

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi(vt) \quad (2.63)$$

eşitlikte α molekülün polarizitesidir.

Işığın çarpması sonucu, engel içindeki elektriksel yükler gelen ışığın elektriksel alanı tarafından osilasyon tipi bir harekete neden olur. İvmelendirilen elektrik yükleri bütün yönlerde elektromanyetik enerji yayarlar. Bu engel tarafından saçılan radyasyona ikincil radyasyon adı verilir. Klasik elektromagnetik teoriye göre saçınan ışığın elektriksel alanı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_s = \frac{1}{rc^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \sin \theta_z \quad (2.64)$$

c ışığın vakum ortamındaki hızı θ_z dipol eksenine ile dipolün meydana geldiği doğru arasındaki açıdır. (şekil 2.7 de p noktası)

İki eşitlik birleştirilirse

$$E_s = \frac{4\pi^2 v^2 \alpha E_0}{rc^2} \sin \theta_z \cos 2\pi(vt) \quad (2.65)$$

elde edilir.

Saçınan ışığın intensitesi (I) elektriksel alan ile ilgilidir ve salınımın bir periyodu için elektriksel alanın karesine eşittir.

$$I = E^2 \quad (2.66)$$

bu sebeple

$$\frac{I}{I_s} = \left(\frac{E}{E_s} \right)^2 \quad (2.67)$$

eşitliği geçerli olup I_s , saçınan ışığın intensitesi I , gelen ışığın intensitesidir. Dolayısıyla saçınan ışık intensitesi I_s şu şekilde verilmektedir:

$$I_s = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 I_0 \sin^2 \theta_z \quad (2.68)$$

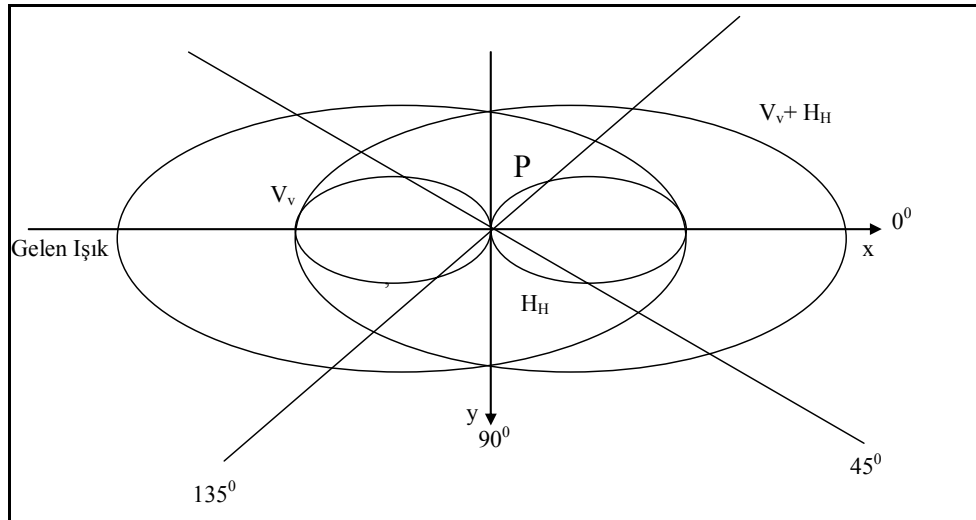
Gelen ışığın intensitesi, saçınan ışığın intensitesi ve gözlem noktasından uzaklığa bağlı olarak saçınan ışık intensitesi, Rayleigh oranı olarak bilinen eşitlik ile ifade edilebilir.

$$R_\theta = \frac{I_s r^2}{I_0 N \sin^2 \theta} = \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad (2.69)$$

Yukarıdaki eşitlik polarize ışık için elde edilmiştir. Polarize olmayan ışık birbirine dik iki polarize dalgaya bölüştürülebilir şekil (2.8). Bu dalgaların intensiteleri aynıdır. Bu sebeple polarize olmayan gelen ışığın intensitesi I_0

$$I_0 = I_{0,V} + I_{0,H} \quad I_{0,V} = I_{0,H} \quad (2.70)$$

$I_{0,V}$ polarize dalganın dikey yöndeki intensitesi, $I_{0,H}$ yatay eksenindeki intensidir.



Şekil 2.8: Gelen ışığın dalgaboyundan çok küçük olan partikülden saçınan ışığın intensitesinin açığa bağlı saçınımı : polarize olmayan gelen ışığın (V_v+H_H), dikey (V_v) ve yatay H_H bileşenlerinin şematik gösterilişi

Polarize olmayan gelen elektromagnetik dalganın p saçıcısına çarptıktan sonra saçınan ışığın intensitesi

$$I_s = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 I_0 (\sin^2 \theta_y + \sin^2 \theta_z) \quad (2.71)$$

olup θ_y y eksenine ile saçınma doğrultusu arasındaki açıdır. Yukarıdaki eşitlik

$$I_s = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 I_0 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.72)$$

olarak yazılabilir. Eşitlikte θ gelen ışığın ilerleme doğrultusu ile gözlem noktası doğrultusu arasındaki açıdır. Birim hacim (V) de (N) tane partikül varsa her bir bağımsız partikülün saçınma intensiteleri toplamı

$$I_s = \frac{8\pi^4 N}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 I_0 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.73)$$

olacaktır. Rayleigh oranı yazılırsa:

$$R_\theta = \frac{I_s r^2}{I_0 N (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad (2.74)$$

elde edilir. Maddenin polarizitesi (α) deneysel olarak kolay bulunamadığı için saçınan ışığın intensitesini ifade etmek için ortamın kırılma indisinden (n) faydalanılır. (α) ile (n) arasında aşağıdaki bağıntılar geçerlidir:

$$4\pi \left(\frac{N}{V} \right) \alpha = n^2 - 1 \quad \text{ya da} \quad \alpha = \frac{n^2 - 1}{4\pi \left(\frac{N}{V} \right)} \quad (2.75)$$

Gaz moleküllerinin kırılma indisi vakum ortamında yani kapalı bir ortam içinde olmalarından dolayı Taylor serisi ne açılırsa,

$$n^2 = 1 + 2 \left(\frac{dn}{dc} \right) c \quad \text{ya da} \quad n^2 - 1 = 2 \left(\frac{dn}{dc} \right) c \quad (2.76)$$

elde edilir. Yukarıdaki eşitlikte c konsantrasyondur.

Son olarak birim hacimdeki moleküllerin sayısı şu şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A c}{M} \quad (2.77)$$

Eşitlikte N_A avogadro sayısı M mol ağırlığıdır. Yukarıdaki eşitliklerden saçınma intensitesi

$$I_s = \frac{2\pi^2 c M}{\lambda^4 r^2 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 I_0 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.78)$$

olarak yazılır. Rayleigh oranı gelen ışığın intensitesi ve gözlem noktasına olan uzaklığı fotometrelerin mekanik ve optik özelliklerinden tayin edilebilmelerinden dolayı deneysel olarak tanımlanabilen bir parametredir.

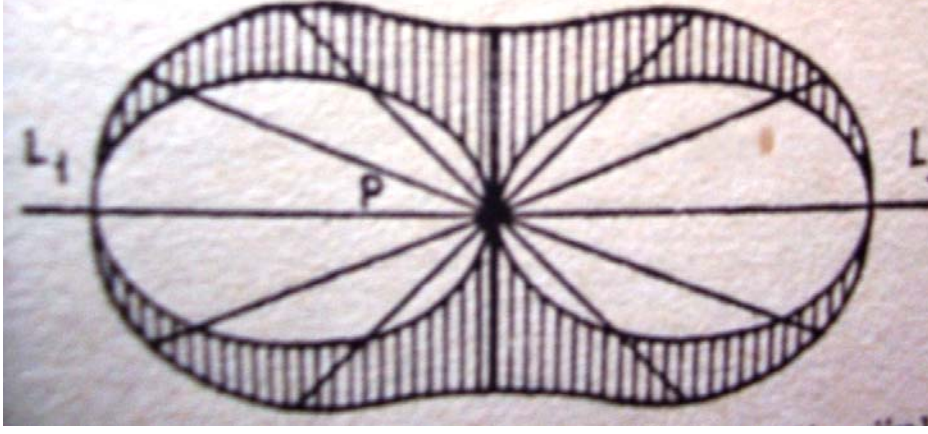
$$R_\theta = \frac{I_s r^2}{I_0} = \frac{2\pi^2 c M}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.79)$$

Bu teoride her tanecik bir bir ışık saçma merkezi olarak alınmıştır. Bu denklemde çıkarılan en önemli ışık saçılma özellikleri tanecik boyutları aynı olan bir çözeltide , saçılan ışığın şiddeti, çözeltinin konsantrasyonu ile artar.

Konsantrasyonunu sabit olan bir çözeltide ise saçılan ışığın şiddeti tanecik boyutu ile artar.

Çözeltiyi aydınlatma adı ışık ile yapılmışsa saçılan ışık kısmen veya tamamiyle polarize olur. Mie ve Ganz birbirine dik yönde iki polarize ışığın şiddet oranlarını bir analizörle ölçerek bu oranı küçük tanecikler için teorik olarak hesaplamışlardır. $L_1 L_2$ ışık demeti P taneciğine çarptığı zaman, $L_1 L_2$ ile çeşitli açılarında ışık saçılmalarını göstermektedir. Şekil 2.9'de gölgelendirilmiş kısımlar polarize olanı, beyaz kısımlar polarize olmayan ışığı göstermektedir. Buna göre doğru gelen ışık polarize değil dik olarak saçılan ışık tamamiyle polarizedir. Değişik açılarda saçılanlar ise görüldüğü gibi değişik oranda polarizedirler. Tanecikler küçük fakat küresel olmadıkları zaman, ışık saçılması ve polarizasyon taneciklerin ışığa karşı durumlarına göre değişir. İğne şeklinde bir tanecikte ışık tanecik eksenine dik olarak düştüğü zaman maksimum ışık saçılması olur. Işık bu eksene paralel geldiği zaman saçılma minimum olur ve polarize değildir. Polarize ışığın polarize olmayan ışığa oranı taneciğin anizotropisini gösterir. Tanecikler küresel olmadıkları fakat küçük oldukları zaman ışık saçılması Rayleigh denkleminin gösterdiğinden azdır.

Bu denkleme göre ışık saçılma şiddeti önce tanecik boyutu ile orantılıdır ancak belirli bir boyuttan sonra saçılma şiddeti azalır. Böyle taneciklerde polarizasyonda değişiktir.



Şekil 2.9: Bir tanecik yüzeyinde çeşitli yönlerde saçılan ışığın polarize olan ve polarize olmayan kısımlarının oranı beyaz kısım polarizedir. Taranmış kısım polarize olmayandır [46].

2.2.1.2 Sıvıdan Saçınma

Sıvı içinde moleküller gazlarda olduğu gibi gelişigüzel hareket etmezler ve moleküller birbirlerinden bağımsız değildirler. Bu sebeple saçınan ışığın intensitesinde azalma vardır. Saçınma teorisi sıvılara ve çözeltilere Smoluchowski ve Einstein tarafından daha sonra da Debye tarafından geliştirilerek makromoleküllere uygulanmış fakat Rayleigh bağıntısında çok fazla değişiklik yapılamamıştır.

Sıvı içinde moleküller kısmen düzensiz olduklarından saçınma verirler. Ortalama bir zaman aralığında sıvının bir hacim elemanı içerisinde sıvının yoğunluğu sabittir. Fakat birim zaman içinde partiküllerin gelişigüzel hareket etmelerinden dolayı seçilen bir hacim elemanı içindeki molekül sayısı diğer bir hacim elemanı içindeki molekül sayısından farklı olacaktır ve bu da yoğunluk dalgalanmalarına sebep olacaktır.

Sıvının yoğunluğu gazın yoğunluğundan fazladır ve sıvının bir hacim elemanı içindeki partikül sayısı benzer bir hacim elemanındaki gazların partikül sayısından fazla olduğundan dalgalanma daha büyük olacaktır. Bu sebeple sıvıdan saçınma intensitesi bir gaz ile kıyaslandığında daha büyüktür.

Gelen ışığın dalga boyu ile çok küçük bir hacim elemanını bir nokta gibi alıp her bir hacim elemanının birbirinden bağımsız olduğunu düşünersek Rayleigh saçınma teorisi sıvılara da uygulanabilir.

Her bir elementel hacim elemanının polarizitesi değeri α ise, zaman ortalama polarizite değeri $\langle \alpha \rangle$ ile ortamdaki sürekli bir hareketlilikten dolayı polarizitedeki dalgalanma $(\Delta\alpha)$ 'nın toplamına eşittir.

$$\alpha^2 = (\langle \alpha \rangle + \Delta\alpha)^2 = \langle \alpha^2 \rangle + 2\langle \alpha \rangle \Delta\alpha + \Delta\alpha^2 \quad (2.80)$$

$\langle \alpha \rangle$ her bir hacim elemanı için aynı değere sahip olup toplamları sıfıra eşittir. Ayrıca $2\langle \alpha \rangle \Delta\alpha$ değeride sıfıra eşittir. Çünkü $\Delta\alpha$ düzenli bir sistem içinde + , - değerlere sahiptir bu sebeple toplamıda sıfıra eşittir. Neticede her bir elementel hacim elemanındaki polarizite değeri polarizitedeki dalgalanmaların kareleri ortalamasına $\langle \alpha^2 \rangle$ eşittir.

Rayleigh (2.74) denkleminde $\langle \Delta\alpha^2 \rangle$ yerleştirilirse

$$R_\theta = \frac{8\pi^4 \langle \alpha^2 \rangle}{\lambda^4 \partial V} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.81)$$

Eşitlikte $1/\partial V$ değeri birim hacimdeki elementel hacim sayısıdır.

Polarizite ile dielektrik sabiti ε arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta\alpha = \frac{\partial V \Delta\varepsilon}{4\pi} \quad (2.82)$$

Rayleigh denkleminde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 \partial V \langle \Delta\varepsilon^2 \rangle}{2\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.83)$$

Dielektrik sabiti sıcaklığın ve yoğunluğun bir fonksiyonudur $\Delta\varepsilon = (t, \rho)$. Dolayısıyla $\Delta\varepsilon$ için toplam diferansiyel yazılır,

$$\langle \Delta\varepsilon \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right) \Delta\rho + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \Delta T \quad (2.84)$$

Ve sıcaklık ihmal edilirse

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \Delta \rho^2 \quad (2.85)$$

bağıntısı elde edilir. Dalgalanmalar için yazılabilen genel bir eşitliğe göre alınan bir x değerinin ortalama değeri için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta x^2 = \frac{kT}{\partial^2 G / \partial x^2} \quad (2.86)$$

Denklemden G sistemin Helmholtz serbest enerjisidir.

Buradan

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle = \frac{kT}{\partial^2 G / \partial \rho^2} \quad (2.87)$$

ve:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \rho^2} \right)_T = \frac{\partial V}{\rho^2} \left(\frac{1}{\beta} - 2P \right) \quad (2.88)$$

Bağıntıları türetilirken denklemlerde β izotermal basınç sabitini ve P basıncı göstermektedir. Rayleigh denkleminde yerleştirilirse

$$R_\theta = \frac{\pi^2 kT \rho^2 \beta}{2\lambda^4} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.89)$$

elde edilir.

2.2.1.3 Çözelti İçindeki Küçük Partiküllerden Saçınma

Seyreltik bir çözeltideki dielektrik sabitindeki artış, bir hacim elemanı içindeki partikül sayısındaki dalgalanmalar sonucu oluşan yoğunluk dalgalanmaları ve solvent ve solid etkileşimi sonucu oluşan konsantrasyon dalgalanmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)\Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)\Delta c \quad (2.90)$$

ifadesi yazılabilir. Eşitlikte c katı konsantrasyonudur. Eğer yoğunluk ve konsantrasyon dalgalanmaları birbirinden bağımsız iseler ($\langle\Delta\rho\Delta c\rangle = 0$):

$$\langle\Delta\varepsilon^2\rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2\langle\Delta\rho^2\rangle + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2\langle\Delta c^2\rangle \quad (2.91)$$

elde edilir. Eğer çözelti çok seyreltik ise saf solvent için saçınma sadece konsantrasyon dalgalanmalarından kaynaklanmaktadır. Çözeltiden ve solventten saçınma intensiteleri arasındaki fark konsantrasyon dalgalanmalarına karşılık gelecektir. Böylece fazla saçınmaya karşılık gelen Rayleigh oranı şu ifade ile verilir:

$$\Delta R_\theta = R_{\theta,\text{çözelti}} - R_{\theta,\text{solvent}} = \frac{\pi^2\partial V}{\lambda^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2\langle\Delta c^2\rangle(\sin^2\theta) \quad (2.92)$$

Seyreltik çözeltilerin kırılma indisi solventin kırılma indisi ile eşit varsayılır ve konsantrasyona göre seriye açılırsa

$$n^2 = n_1^2 + 2n_1\left(\frac{dn}{dc}\right)c + \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 c^2 \quad (2.93)$$

elde edilir. Eşitlikte n_1 solventin kırılma indisidir. Üçüncü terim ihmal edilirse ve Maxwell yaklaşımına göre $\varepsilon = n^2$ olduğundan yukarıdaki eşitlikler

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 = 4n_1^2\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (2.94)$$

$$\Delta R_\theta = \frac{4\pi^2\partial V n_1^2}{\lambda^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2\langle\Delta c^2\rangle(\sin^2\theta) \quad (2.95)$$

olarak yazılır. Konsantrasyon dalgalanmaları Gibbs serbest enerji değişimine bağlı olarak Taylor serisine açılırsa

$$G - G_0 = \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right) dc + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) d^2 c \quad (2.96)$$

ve sağdaki birinci terim ihmal edilirse

$$G - G_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) d^2 c \quad (2.97)$$

elde edilir. Gibbs serbest enerji değişiminin sıcaklığa bağlı olarak ifadesi

$$\Delta G = \frac{1}{2} kT \quad (2.98)$$

olduğundan

$$d^2 c = \frac{RT}{N_A \left(\partial^2 G / \partial c^2 \right)} \quad (2.99)$$

yazılabilir. Diğer yandan μ_1 kimyasal potansiyel cinsinden ifade edilirse

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) = - \frac{\partial V}{c} \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \quad (2.100)$$

$$d^2 c = \frac{RT}{N_A} \frac{c}{\partial V} \frac{\partial c}{\partial \mu_1} \quad (2.101)$$

olduğundan sonuçta

$$\Delta R_\theta = \frac{4RT\pi^2 n_1^2 c}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{\partial c}{\partial \mu} (\sin^2 \theta) \quad (2.102)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n_1^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.103)$$

bağıntıları çıkar. Eşitlikte K bir sabit olup solventin özelliklerine ve θ ya bağlı bir değerdir.

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \quad (2.104)$$

Kimyasal potansiyel ile konsantrasyon arasındaki

$$\frac{\mu}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 \right) \quad (2.105)$$

bağıntısı yardımı ile

$$\frac{Kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (2.106)$$

elde edilir. Eşitlikte A_2 , A_3, \dots ikinci ve üçüncü virial sabitlerdir. Elde edilen bu eşitlik çözeltilerden polarize ışığın saçınması sonucu elde edilen Rayleigh saçınmayı vermektedir. Çok seyreltik çözeltiler için üçüncü virial sabit ihmal edilebilir ve sonuçta katının molekül ağırlığı ve ikinci virial sabiti hesaplanabilir.

2.2.1.4 Çözeltideki Daha Büyük Partiküllerden Saçınma

Partikül çapı $\lambda/20$ 'den küçük ise ışık bir çok noktadan gerçekleşen saçınmaların toplamı olarak saçınır. Şekil 2.10' de büyük bir polimer molekülünün iki farklı noktasından ışığın saçınmasının şematik gösterilimi verilmektedir. Partikül saçınma faktörü $p(\theta)$ saçınan ışığın deneysel olarak ölçülen gerçek değerinin teorik olarak aynı açıda molekül etkileşimlerin olmadığı kabul edilerek yani konsantrasyona bağlı olmayan değerine oranıdır.

$$P(\theta) = \frac{\Delta R_{\theta(\text{deneysel})}}{\Delta R_{\theta(c=0)}} \quad (2.107)$$

Yukarıdaki eşitlik 2.108 denkleminde yerleştirilirse

$$\frac{Kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \right) \quad (2.108)$$

elde edilir. Partikül saçınma faktörü $p(\theta)$, saçıcının şekline bağlıdır ve dolayısıyla polimer yumaklarının çapı ile orantılıdır. Gauss davranışı gösteren polimer zincirleri için

$$P(\theta) = \left(\frac{2}{(u)^2} \right) (u - 1 + e^{-u}) \quad (2.109)$$

bağıntısı geçerli olup $u = q^2 \langle R_g^2 \rangle$ a eşittir. Eşitlikte $\langle R_g^2 \rangle$ ortalama jirasyon çapının kareleri ortalaması ve q saçınma vektörü olup

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.110)$$

eşittir. θ açısı sıfır olduğunda partikül saçınma faktörü molekül şeklinden bağımsızdır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$P(\theta) = 1 - \frac{u}{3} + \dots = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad (2.111)$$

Yukarıda partikül saçınma faktörü için verilen eşitlik saçıcı partiküllerin şekillerini bilmeden boyutları hakkında bilgi alınabilecek önemli bir eşitliktir. (2.108) eşitliğinde (2.111) eşitliğini yerleştirirsek Rayleigh Debye eşitliği elde edilir.

$$\frac{Kc(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_\theta} = \left[\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + 4\dots \right] \left[1 + \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \right] \quad (2.112)$$

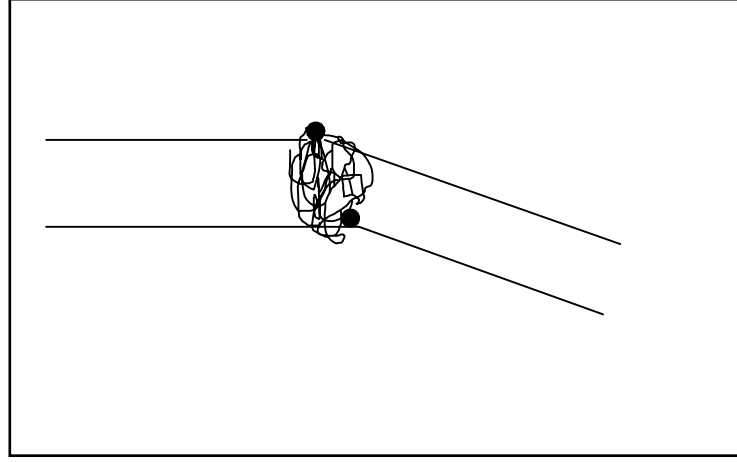
Yukarıdaki eşitlik çok seyreltik ve monodispers sistemler için geçerlidir. Eşitlik ağırlıkça ortalama mol ağırlığı $M_w = \sum M_i c_i / c$ olan polidispers sistemler için tekrar yazılırsa

$$\sum \Delta R_{\theta} = KcM_w \left[1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle + \dots \right] \quad (2.113)$$

elde edilir ki eşitlik çok seyreltik sistemler için $q \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \leq 1$ durumu için [47,48].

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \right] + A_2 c \quad (2.114)$$

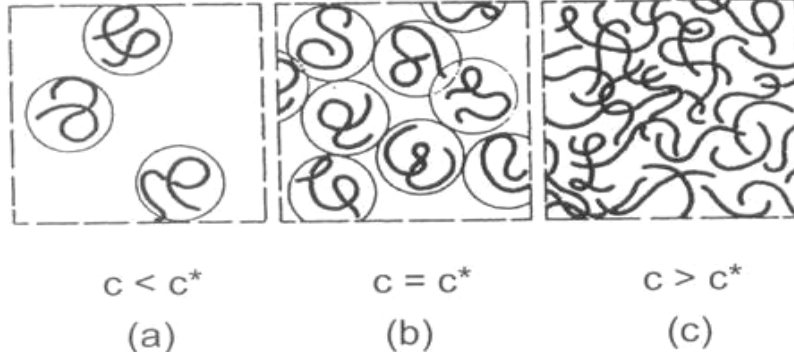
ifadesi elde edilir.



Şekil 2.10: Büyük bir polimer molekülünün iki farklı noktasından ışığın saçınmasının şematik gösterilişi [49]

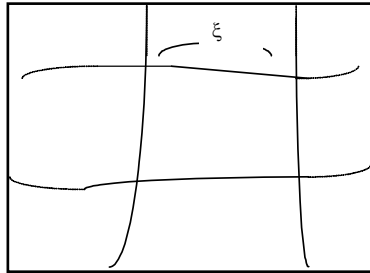
2.2.2 Polimer Çözeltilerinden Işık Saçınımı

Polimer çözeltilerini seyreltik, yarı-seyreltik (semi-dilute), ve derişik olarak üç gruba ayırabiliriz [50]. Seyreltik polimer çözeltilerinde polimer yumakları birbirlerinden ayrı (izole) olarak çözelti içinde bulunurlar. Kritik bir konsantrasyonda (= overlap konsantrasyonu, c^*) polimer yumakları birbirleri ile temas etmeye başlar (Şekil 2.11). Yarı-seyreltik çözeltilerde ise polimer konsantrasyonu overlap konsantrasyon değeri c^* yi geçer; ancak çözelti yine de çok seyreltik ($c \ll 1$). Buna karşılık derişik çözeltiler de yumaklar tamamen birbirleri içine girmiş bir durumdadır.



Şekil 2.11: Seyreltik, derişik ve overlap (c^*) konsantrasyonları

Seyreltik çözeltiler içindeki polimer yumakları gaz molekülleri gibi incelenebilir. İyi solventlerde yumaklar birbirlerini iter, kötü solventlerde ise çeker. Yumaklar arası etkileşimler ikincil virial sabite ile ifade edilir. Yarı-seyreltik (semi-dilute) çözeltilerde, yani yumakların birbiri içine girdiği ama polimer hacim kesrinin birden çok küçük olduğu çözeltilerde, yine tek bir etkileşim parametresi ile yumaklar arası etkileşim ifade edilebilir. Yarı-seyreltik çözeltiler ile polimer jelleri arasında benzerlik vardır. Yarı-seyreltik çözeltiler, içiçe geçmiş zincirler arası mesafeyi ifade eden korelasyon uzunluğu ξ ile tanımlanır (Şekil 2.12). Korelasyon uzunluğu jellerin M_c cinsinden çapraz bağ yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Polimer konsantrasyonu arttıkça korelasyon uzunluğu azalır.



Şekil 2.12: Yarı-seyreltik çözeltilerde korelasyon uzunluğu ξ .

Yarı-seyreltik polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitesi $I_{\text{çöz}}(q)$ ile saçınma açısı arasındaki bağıntı bir Lorentz fonksiyonu ile verilmektedir [19,2,51]:

$$I_{\text{çöz}}(q) = \frac{I_{\text{çöz}}(0)}{(1 + q^2 \xi^2)} \quad (2.115)$$

Denklemden q saçınma vektörüdür ve

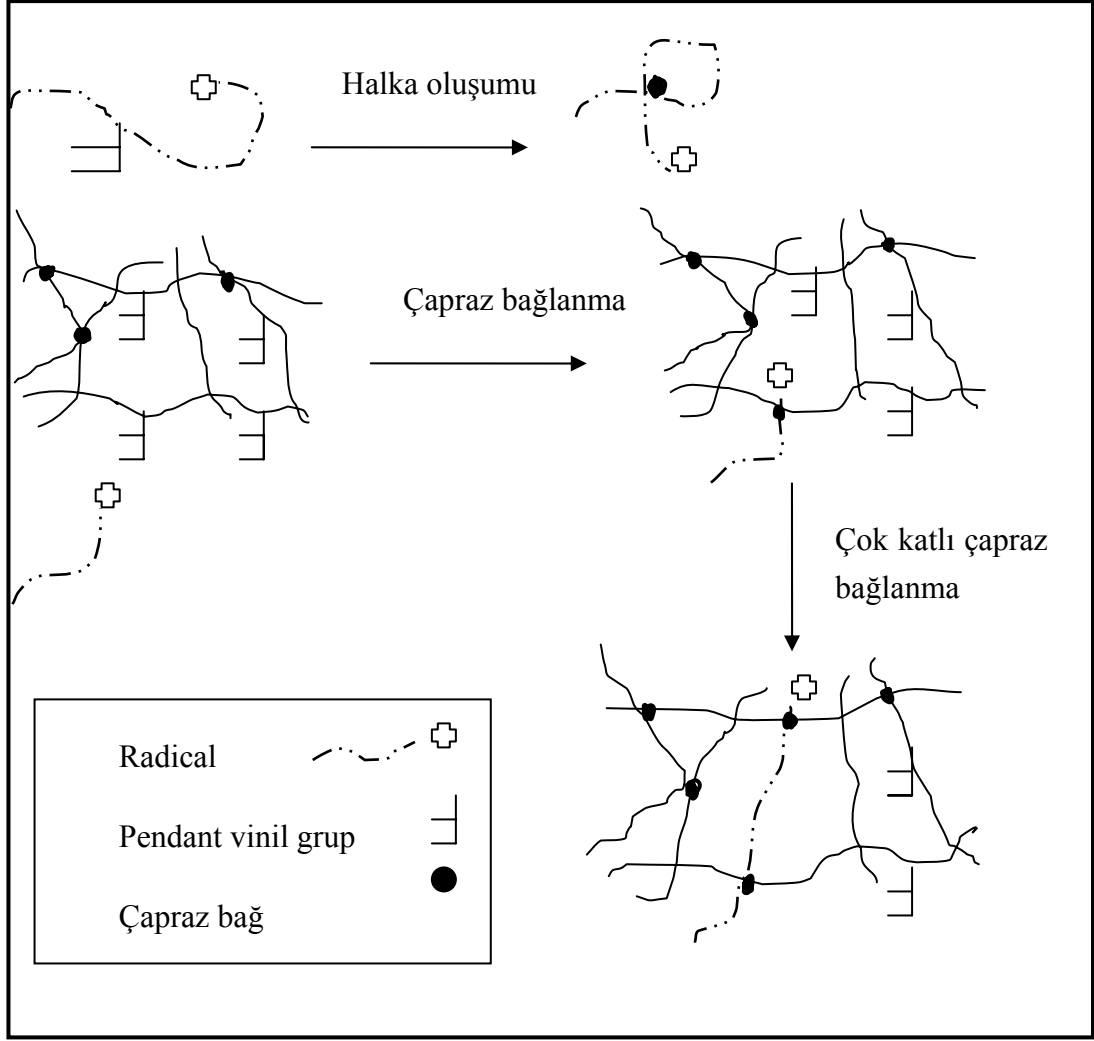
$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.116)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem (2.115) ya göre korelasyon uzunluğu veya saçınma açısı θ (q) arttıkça o açıda ölçülen saçınma ışık intensitesi $I_{\text{öz}}(q)$ azalır.

2.2.3 Jellerden Işık Saçınımı

Çözelti içindeki polimer zincirlerinin çapraz bağlanmaları saçınma intensitesinde artışa yol açmaktadır [7,19,23,52-54] Polimer çözeltilerine oranla jellerde gözlenen bu fazladan saçınma çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmadan (inhomojeniteden) ileri gelmektedir. Polimer jelleri genellikle bir monomer ile çapraz bağlayıcının uygun bir solvent içinde serbest-radikal mekanizma ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Polimer jellerindeki inhomojenitenin başlıca nedenleri şunlardır:

1. Monomer ve çapraz bağlayıcının farklı reaktiviteleri: Genelde çapraz bağlayıcılar monomere oranla daha reaktiftir [55]. Bunun nedeni, eşit vinil grubu reaktivliği durumunda bile, çapraz bağlayıcıda birden fazla vinil grubunun olması ve bunun sonucu olarak ta, büyüyen zincir radikallerinin monomer yerine daha fazla olarak çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girmeleridir. Çapraz bağlayıcı reaksiyon başlarında daha fazla, reaksiyonun sonlarına doğru ise tükenerek daha az polimerik yapıya girer ve jel içinde çapraz bağ yoğunluğu farklı bölgelerin oluşmasına neden olur [56].
2. Halka ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları [57-62]. Monomer ve çapraz bağlayıcının serbest-radikal mekanizma ile kopolimerizasyonu sırasında büyüyen zincir radikalleri kendi üzerlerindeki asılı vinil grupları ile reaksiyona girerek halkalar oluşturabilirler . Özellikle seyreltik monomer-çapraz bağlayıcı çözeltilerinden jel sentezi sırasında halka oluşum reaksiyonları çok fazla olur. Elastik olarak etkin olmayan halkaların oluşması jelin çapraz bağ yoğunluğunun düşmesine yol açar. Diğer yandan çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin oluşmasına neden olur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Jel oluşumu sırasında halka oluşumu ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları

2.2.3.1 Debye Bueche Teorisi

Çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanma sonucu bir jel örneğinin bazı kısımları daha fazla bazı kısımları ise daha az şişer. Yani jel örneği içerisinde bir konsantrasyon dalgalanması ve bunun sonucu olarak kırılma indisi dalgalanması ortaya çıkar. Bu dalgalanmalar ışığın bir jel örneğinden geçtiğindeki saçınmasının aynı konsantrasyonda bir polimer çözeltisinden geçişindeki saçınmaya oranla daha fazla olmasına yol açar. Polimer jelinden geçen ışığın herhangi bir açıda saçınması

$$R_{jel}(q)$$

$$R_{jel}(q) = R_{\text{çöz}}(q) + R_{\text{fazla}}(q) \quad (2.117)$$

ifadesi ile yazılabilir. Denklemde $R_{\text{fazla}}(q)$ çözeltiye oranla jeldeki fazla saçınmayı göstermektedir. $R_{\text{fazla}}(q)$ için çeşitli fonksiyonlar önerilmiştir. Debye ve Bueche tarafından geliştirilen denklem şu şekildedir [63-66].

$$R_{ex}(q) = 4\pi K_{DB} \langle \eta^2 \rangle \int \frac{\gamma(r) \sin(qr) r^2 dr}{qr} \quad (2.118)$$

Denklemde K_{DB} optik sabittir, $K_{DB} = 8\pi^2 n_0^2 \lambda^{-4}$, n_0 solventin kırılma indisi, λ_0 , gelen ışığın dalga boyu, $\gamma(r)$, korelasyon fonksiyonudur. Korelasyon fonksiyonu

$\gamma(r)$:

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_1 \eta_2 \rangle_{ort}}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (2.119)$$

denklemini ile tanımlanmaktadır. Denklemde $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle$ nin çarpımı şu şekilde açıklanabilir. Katı bir malzeme üzerinde aralarında r mesafesi olan 1 ve 2 noktalarını alalım. 1 ve 2 noktalarına karşılık gelen bölgenin dalgalanmaları η_1 ve η_2 olsun ve bu seçilen doğru parçasını r mesafesi değişmeyecek şekilde inhomojen sistem üzerinde dolaştıralım. Bu yolla $\eta_1 \eta_2$ çarpımı için bir çok değer elde eder ve $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle_{ort}$ ortalama değerini bulabiliriz. Neticede elde edilen $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle_{ort}$ değeri r mesafesine bağlı bir fonksiyon olup .

$$\langle \eta_1 \eta_2 \rangle = f(r) \quad (2.120)$$

denklemini ile ifade edilir. Eğer 1 ve 2 noktaları arasındaki r mesafesi sıfır ise $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle_{AV} = \langle \eta^2 \rangle$, r mesafesi büyük değerlere sahipse ortalama değer sıfıra eşit olacaktır. Sebebi birisi + değere sahipken diğeri - değerde olacak ve toplamları sıfıra eşit olacaktır.

$\gamma(r)$ korelasyon fonksiyonu olup fiziksel bir parametre değil sadece r mesafesine bağlı elde edilen sayısal bir değerdir. r nin 0 dan sonsuza kadar değişen değerleri için korelasyon fonksiyonunun alabileceği değerler sıfır ile bir arasındadır.

$\gamma(r)$ değişen değeri için bir varsayım ile aşağıdaki fonksiyon seçilmiştir.

$$\gamma(r) = \exp[-r / \xi] \quad (2.121)$$

Denklemden ξ korelasyon uzunluğu olup inhomojen bölgelerin boyutuna karşılık gelmektedir. 2.121 denklemi 2.118 denklemine yerleştirilirse;

$$R_{ex}(q) = 4\pi K_{DB} \langle \eta^2 \rangle \int \frac{\exp[-r / \xi] \sin(qr) r^2 dr}{qr} \quad (2.122)$$

denklemi elde edilir. 2.122 denklemi $r = 0$ ile $r = \infty$ arasında integre edilirse

$$R_{fazla}(q) = \frac{4\pi K_{DB} \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad (2.123)$$

Debye ve Bueche tarafından geliştirilen denklem elde edilir. DB denklemi jeller için çok önemli olan iki parametreyi içermektedir:

1. Saçıcının korelasyon uzunluğu ξ : Çözeltiye oranla jelden saçınmanın fazla olmasına neden olan bölgelerin boyutunu vermektedir. Bu bölgeler jel içinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan ve dolayısıyla fazla saçınmaya neden olan kısımlara karşılık gelmektedir.
2. Kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$: Jel içindeki kırılma indisi dalgalanmaları konsantrasyon dalgalanmalarından, konsantrasyon dalgalanmaları ise çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalardan (M_c) ileri gelmektedir.

$\langle \eta^2 \rangle$ parametresi ile M_c dalgalanması arasındaki ilişki şu şekilde türetilebilir: Jel içindeki solventin ve polimerin kırılma indislerini sırası ile n_0 ve n_1 ile gösterirsek, jelin kırılma indisi n :

$$n = n_0 + (n_1 - n_0)v_2 \quad (2.124)$$

eşitliği ile verilebilir. Jel içerisindeki her bir bölgenin kırılma indisi n farklı olacaktır. Örnek olarak jel içerisinde iki ayrı bölgeyi (A ve B bölgeleri) gözönüne alalım. Bu bölgelerdeki kırılma indisleri sırası ile:

$$(n)_A = n_0 + (n_1 - n_0)(v_2)_A \quad (2.125)$$

ve

$$(n)_B = n_0 + (n_1 - n_0)(v_2)_B \quad (2.126)$$

olacaktır. Dolayısıyla A ve B bölgeleri arasındaki kırılma indisi farkı (2.125) ve (2.126) denklemlerinden:

$$\Delta n = (n_A) - (n_B) = (n_1 - n_0)\Delta v_2 \quad (2.127)$$

olarak bulunur. Jel içerisinde A ve B gibi kırılma indisi farklı sonsuz bölge olduğu düşünülebilir. Bu durumda DB denklemindeki kırılma indisi dalgalanmaları kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$:

$$\langle \eta^2 \rangle \cong \langle \Delta n^2 \rangle = (n_1 - n_0)^2 \langle \Delta v_2 \rangle^2 \quad (2.128)$$

ifadesi ile konsantrasyon dalgalanmaları ortalamasının karesi ile bağlantılıdır. Diğer yandan Flory-Rehner denkleminde (2.61) polimer konsantrasyonu v_2 nin çapraz bağ yoğunluğu \bar{M}_c ye göre türevi alındığında [52]

$$\frac{dv_2}{dM_c} = -\frac{3}{5} \frac{v_2}{M_c} \quad (2.129)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemden, bir jel örneği boyunca polimer konsantrasyonundaki değişim Δv_2 şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta v_2 = \frac{(3/5)v_2}{M_c} \Delta M_c \quad (2.130)$$

(2.128) ve (2.130) nolu denklemlerin birleştirilmesinden:

$$\langle \eta^2 \rangle \cong \frac{9}{25} (n_1 - n_0)^2 v_2^2 \frac{\Delta M_c^2}{M_c^2} \quad (2.131)$$

bağıntısı elde edilir [52]. Denklem (2.131) e göre DB denklemindeki $\langle \eta^2 \rangle$ parametresi doğrudan çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmanın karesi (ΔM_c^2) ile, yani jel inhomojenitesi ile orantılıdır.

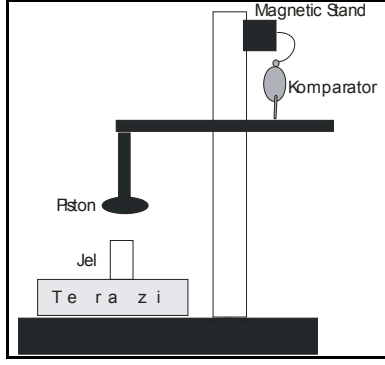
3.DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Merck firmasından sağlanan akrilamid, N,N'-metilen(bis)akrilamid, Fluka firmasından sağlanan potasyum persülfat, amonyum persülfat ve Carlo Erba firmasından sağlanan N,N,N,N-tetrametiletilediamin kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal malzemelerin kimyasal formülleri ve molekül ağırlıkları tablo 3.1 de verilmiştir. Şişme ve elastisite ölçümleri için saf ve deiyonize su kullanılmıştır. Işık saçınım ölçümlerine tabi tutulacak jeller ise HPLC kalitesinde ve 0,2 µm selüloz asetat membran filtreden süzölmüş su içinde sentezlenmiştir. Işık saçınım ölçümleri için kullanılacak tüm malzemeler sırası ile saf-deiyonize su, sıcak aseton, süzölmüş HPLC-kalite su ile yıkanmıştır. Işık saçınımı ölçümleri ve çözelti hazırlama işlemleri özel, tozsuz bir ortamda yapıldıktan sonra glovebox icinde 0,2 µm selüloz asetat membran filtreden süzölerek ışık saçınım cihazının küvetine içine alınmıştır.

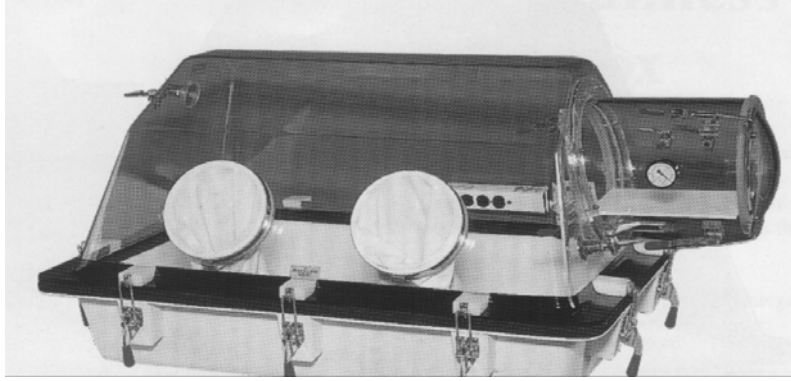
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

- **Hassas Terazı:** 205 g. ağırlık kapasitesine sahip 0.0001 grama duyarlı Precisa 205 A model elektronik terazı kullanılmıştır.
- **Cam tüpler:elastik modül ölçümleri için** İç çapı 4.5-5 mm., şişme sonrası ışık saçınımı için iç çapı 13_14 mm olan cam tüpler kullanılmıştır.
- **Dijital Kumpas:** Jel örneklerinin çaplarını ölçmede 0.02 mm.ye duyarlı 0-150 mm. ölçüm aralığına sahip Mitutoyo marka Absolute Digimatic 500 model dijital kumpas kullanılmıştır.
- **Elastik Modül Cihazı:** Grubumuz tarafından geliştirilen elastik modül cihazı kullanılmıştır [67].



Şekil 3.1: Elastik modül cihazının şematik görünümü

- **Tozsuz ortam:** TELSTAR laminar flow, 1800 m³/h HEPA filtreden geçen hava akışı altında çözelti hazırlama işlemleri yapılmıştır.
- **Glove box:** The Plas-Labs, Model 818-GB Basic Glove Box 220/50Hz jel sentezinde örneklerden tozu uzaklaştırmak için jeller glove box içinde filtre edilmiştir.



Şekil 3.2 Glove box

- **Işık saçınım cihazı:** Işık saçınımı ölçümleri için DAWN EOS (Wyatt Technologies Corporation) dalga boyu $\lambda = 690$ nm olan, 18 dedektörlü, 30 mW Gallium-arsenide polarize lazer ışıklı ışık saçınım cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Dawn Eos ışık saçınım cihazı

3.3 Poliakrilamid Jellerinin Sentezi

Jeller akrilamid (AAm) monomeri ile N,N'-metilen(bis)akrilamid (BAAm) çapraz bağlayıcısının su içinde kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Jel sentezlerinde iki farklı başlatıcı sistemi kullanılmıştır:

- 0.474 mM konsantrasyonda potasyum persülfat $K_2S_2O_8$ ile $40^{\circ}C$ de
- 2.63 mM konsantrasyonda amonyum persülfat $NH_4S_2O_8$ ve TEMED, (0.375 ml/100 ml) reaksiyon çözeltisi) redoks başlatıcı sistemi ile oda ısısında

Monomer ve başlatıcının sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılan çözeltilerden 15 dakika N_2 gazı geçirilmiş başlatıcı olarak amonyum persülfat-TEMED kullanılan çözeltilerden azot gazı geçirilmemiştir. Ardından çözeltiler

- elastik modül ölçümleri için iç çapı 5mm olan cam tüplere alınmıştır,
- Işık saçınım ölçümleri için ışık saçınım cihazının kütetine alınmıştır.

24 saat polimerizasyon sonrasında tüpler içerisinde sentezlenen jel örnekleri tüpler kırılarak dışarı alınmış ve yaklaşık 10 mm uzunluğunda parçalara kesilmiştir. Küvetler içerisinde sentezlenen jel örnekleri ise ışık saçınım cihazı içerisinde ölçüme alınmıştır.

Işık saçınım ölçümleri için çapraz bağlayıcı N,N'-metilen(bis)akrilamid (BAAm) içermeyen poliakrilamid çözeltileri de aynı jel sentezinde olduğu gibi hazırlanmıştır.

Tablo 3.1 PAAM jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler

$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{AAm} \end{array}$ <p>Akrilamid (AAm):</p>	Molekül ağırlığı 71.08 g/mol'dür
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \text{BAAm} \end{array}$ <p>N,N'-metilenbisakrilamid (BAAm):</p>	Molekül ağırlığı 154.17 g/mol'dür
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{N} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>N,N,N',N'-tetrametiletildiamin(TEMED)</p>	Molekül ağırlığı 116.21 g/mol'dür.
<p>(K₂S₂O₈)</p> <p>Potasyum persülfat</p>	Molekül ağırlığı 270.33 g/mol'dür.
<p>((NH₄)₂S₂O₈)</p>	Molekül ağırlığı 228.20 g/mol'dür.

3.4 Sentez Sonrası Polimer Ağyapı Konsantrasyonu

Sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu, v_2^0 sembolü ile gösterilmekte ve sentez sonrası jelin seyrelme oranı anlamına gelmektedir. Sentez sonrası jelin hacim fraksiyonunu hesaplamak için 24 saat reaksiyon süresinden sonra jel örnekleri

küçük parçalar halinde kesilip sentez sonrası ağırlıkları (m_{sentez}) hassas terazide belirlendikten sonra su içerisinde yaklaşık bir ay şişme dengesine ulaşana kadar bekletilmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak amacıyla iki günde bir suları değiştirilmiştir. Şişme dengesine ulaşmış jel örnekleri aseton su karışımına alınarak büzülmeleri sağlanmış, daha sonra 90 °C de vakum etüvünde kurutulmuştur. Sabit tartıma gelen jellere gelen kuru ağırlıkları (m_{kuru}) hassas terazide ölçülmüştür[68]

Sentez sonrası jelin hacim fraksiyonu v_2^0 ,

$$v_2^0 = \left[1 + \frac{(q_F - 1)}{d_1} \rho \right]^{-1} \quad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlikte q_F , sentez sonrası ağırlık şişme oranı ($q_F = m_{\text{sentez}} / m_{\text{kuru}}$), ρ , d_1 sırasıyla polimerin ve solventin yoğunluğudur.

Diğer yandan jel oluşumu reaksiyonunda monomer dönüşümünün %100 olduğu ve polimer zincirlerinin tümünün ağ yapıya bağlandıkları varsayılırsa, v_2^0 aşağıdaki denklem yardımı ile de hesaplanabilir.

$$v_2^0 = C_0 \bar{V}_r \quad (3.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte C_0 , başlangıç monomer konsantrasyonu (mol/ml), \bar{V}_r ise ağ yapıdaki ünitelerin ortalama molar hacmi (cm^3/mol) dir.

3.5 Şişme Ölçümleri

Elastik modül ölçümleri için jel örnekleri çapı 4mm olan ince tüplerde sentezlenmiştir. Tüplerden çıkarılan jel örneklerinden yaklaşık 10 mm uzunluğunda üçer örnek alınıp şişme dengesine ulaşabilmesi için $24 \pm 0.5 \text{ C}^0$ de su içinde bekletilmiştir. Bu süre içinde reaksiyona girmeyen monomerleri ve safsızlıkları uzaklaştırmak için sular iki günde bir tazelenmiştir. Şişme dengesine gelen jellere çapları dijital kumpas (IDC tipi Digimatic Indicator 543-262, Mitutoyo Co., sensitivite = 10^{-3} mm) yardımıyla ölçülmüştür.

Jellerin dengedeki şişme oranı V/V_0 ,

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{D}{D_0} \right)^3 \quad (3.3)$$

denklemini yardımı ile hesaplanmıştır.

Bu eşitliklerde D_0 , D jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası çaplarını, V_0 , V ise sentez sonrası ve şişme sonrası hacimlerini göstermektedir.

Bu çalışmada belirtilen her şişme değeri en az 3 ölçümün ortalamasıdır.

Şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranı, q_v ve şişmiş jel hacim fraksiyonu v_2 aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{(V/V_0)}{v_2^0} \quad (3.4)$$

3.6 Mekanik Ölçümler

Tüm ölçümler 24 ± 0.5 °C yapılmıştır. Yaklaşık 4 mm çapında ve 10 mm uzunluğunda silindirik jel örneği dijital terazi üzerine konulmuş ve terazi sıfırlanmıştır (şekil 3.1). Ardından yüzeyi Teflon kaplı bir piston yardımı ile jel üzerine bir kuvvet uygulanmıştır. Jel üzerine etki eden kuvvet teraziden okunan ağırlık (m) dan $f = m g$ denklemi yardımı ile hesaplanmıştır. ($g = 9.803 \text{ m.s}^{-2}$). Bu kuvvet sonucu olan jeldeki deformasyon Δl ($\Delta l = l_0 - l$, l_0 ve l sırası ile başlangıç ve deforme uzunluklardır) dijital komparatör yardımı ile ölçülmüştür. Kuvvet ve deformasyon 20 saniye gevşeme süresi sonunda kaydedilmiş ve ölçümler toplam deformasyon % 15-20 olana kadar sürdürülmüştür. Deformasyon oranı α (deforme uzunluk/ başlangıç uzunluk) $\alpha = 1 - \Delta l/l_0$ olarak hesaplanmıştır. Bu deformasyona karşılık gelen stress F ise $F = f/A$ denklemi ile hesaplanmıştır. (A = jel örneğinin yüzey alanı = πD_0^2 , D_0 = jel örneğinin başlangıç yarıçapı). Stres(F) ile deformasyon oranı (λ) arasındaki

$$f = G(\lambda - \lambda^2) \quad (3.5)$$

bağıntısından jellerin elastik modülü G hesaplanmıştır.

3.7 Işık Saçınımı

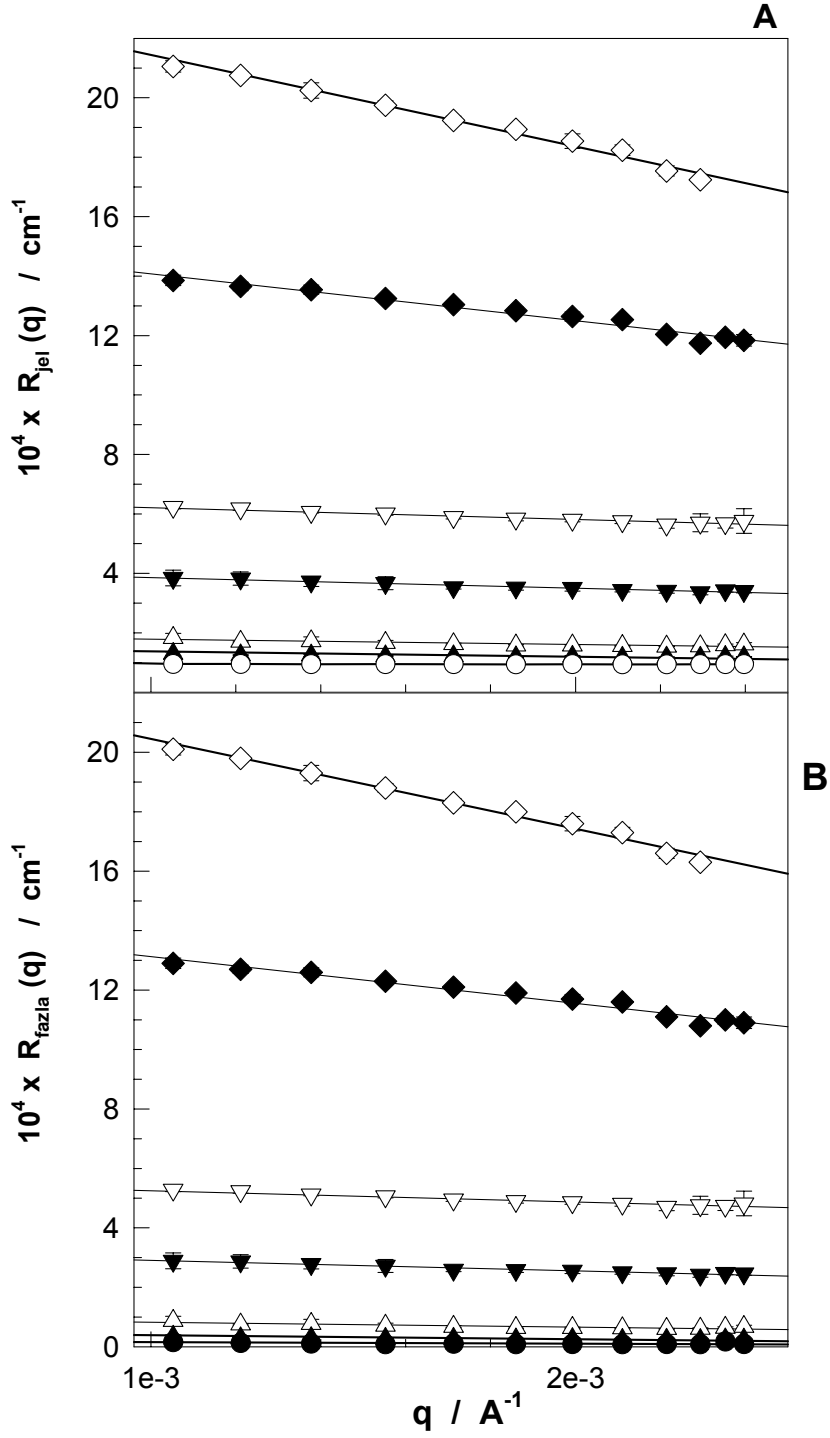
Işık saçınım ölçümleri DAWN EOS çok-açılı ışık saçınım cihazında (MALS) yapılmıştır. Cihazın ışık kaynağı 690 nm dalga boyunda 30 mW GaAs linear polarize lazer ışığıdır. Işık saçınım küvetinden saçınan ışık intensiteleri eş zamanlı olarak 18 farklı açıdan fotodedektörler yardımı ile ölçülmektedir. Dedektör açıları solvent/camın kırılma indislerine bağlı olarak genellikle 15^0 - 160^0 arasında değişmektedir. DAWN EOS cihazında jel ölçümlerini gerçekleştirebilmek için cihazın hassasiyeti dedektörlere jumperların takılması suretiyle yüz kat azaltılmıştır.

DAWN EOS cihazı 690 nm dalga boyundaki lazer ışığını örnek üzerine göndererek molekül ya da molekül toplulukları tarafından saçınan ışığı ölçer. Dedektörden okunan voltajı bilgisayara gönderir. Cihazdan alınan verilerin doğru bir şekilde değerlendirilebilmesi için kalibrasyon, dark offset ve normalizasyon ölçümlerinin yapılması gerekir.

Kalibrasyon: Kalibrasyon sabitini hesaplayabilmek için cihaz her ay bir defa kalibre edilmiştir. Diğer ölçümlerin doğruluğu tamamen kalibrasyon sabitine bağlı olduğundan kalibrasyon büyük bir dikkat ile yapılmalıdır. Kalibrasyon için solvent olarak, Rayleigh oranı bilinmesi ve hidrofobik olması nedeniyle toz tutmayan toluen seçilmiştir. Toluene standardı yardımı ile sadece 90^0 de ki dedektör kalibre edilir. HPLC kalitedeki toluene 0.2 μm selüloz asetat membran filtreden süzülerek ışık saçınım küveti içine alınır. Yapılan ölçümlerde ölçüm sırasında küvet 45^0 açılar ile 3 kere çevrilmiş ve bulunan değerlerin ortalaması alınmıştır. Bu işlem üç kere tekrarlanıp elde edilen değerlerin ortalamasından kalibrasyon sabiti hesaplanmıştır..

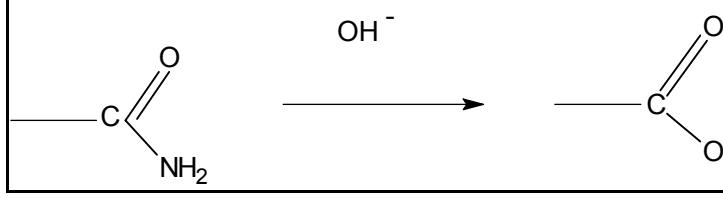
Dark offset: Dark offset ölçülürken cihaz içindeki örnekten ışık geçmez ve bu nedenle sadece cihazdan dedektöre gelen gürültü okunur.

bağımlı olduğu gözlenmektedir. Fazla saçınma intensitesi BAAM konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artmaktadır. Jel içinde çok az miktarda BAAM varlığı bile ışık intensitesinin artmasına neden olmaktadır. $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal inhomojenitenin bir ölçüm parametresi olduğuna göre, çapraz bağlayıcı (BAAM) konsantrasyonu arttıkça jellerdeki inhomojenite derecelerinin arttığı gözlenmektedir



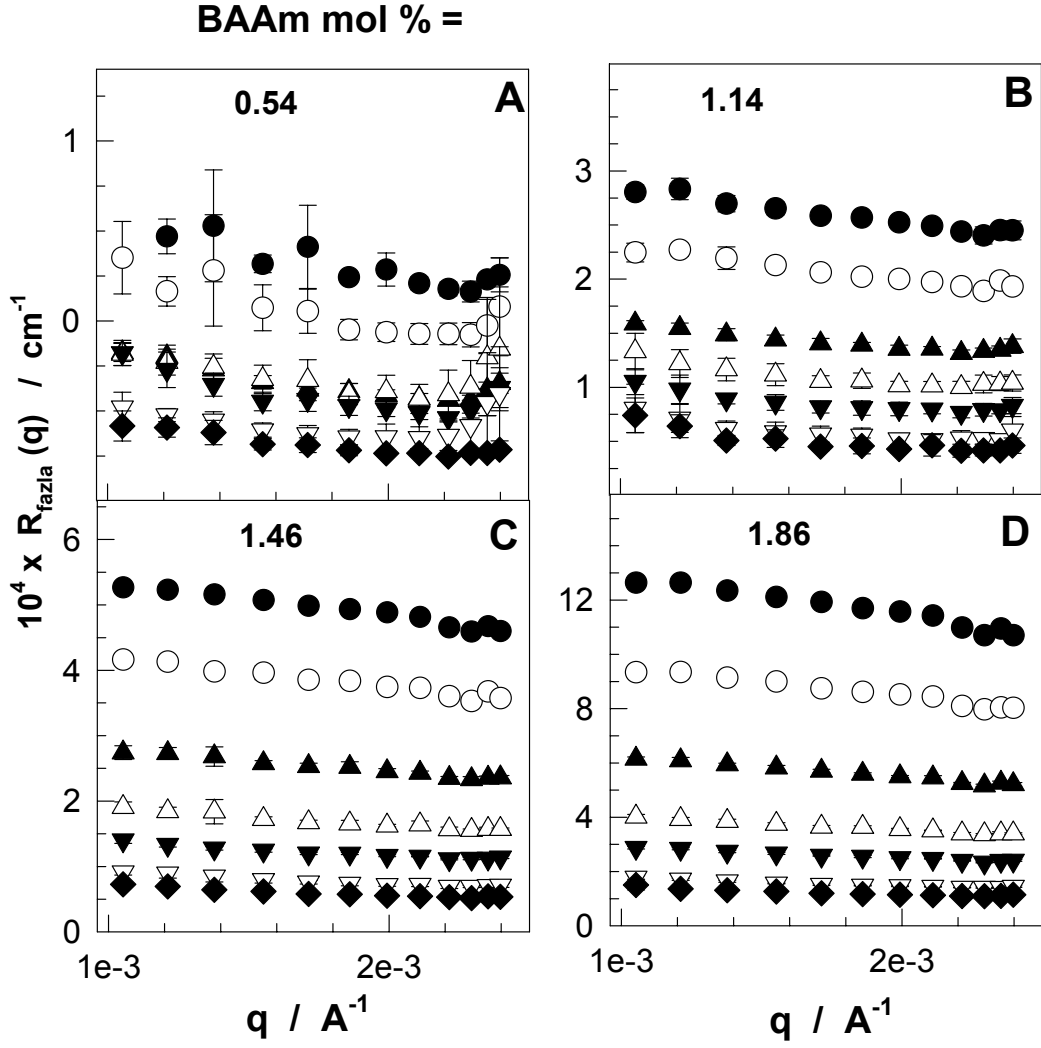
Şekil 4.2: Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jelleri için $R_{gel}(q)$ (A) ve $R_{fazla}(q)$ (B) nun saçınma vektörü q ile değişimi BAAM mol % = 0 (○), 0.10 (●), 0.23 (▲), 0.54 (△), 1.14 (▼), 1.46 (▽), 1.86 (◆), ve 1.94 (◇).

AAC fraksiyonununun 0 dan 0.52 ye yükseldiğini ve jellerin bekleme süresince elastik modüllerinin çok fazla değişmediğini göstermişlerdir[89]. Dolayısıyla Ilavsky'nin çalışması, bekleme süresinde sadece ağ yapının hidrolize uğradığını kanıtlamaktadır.



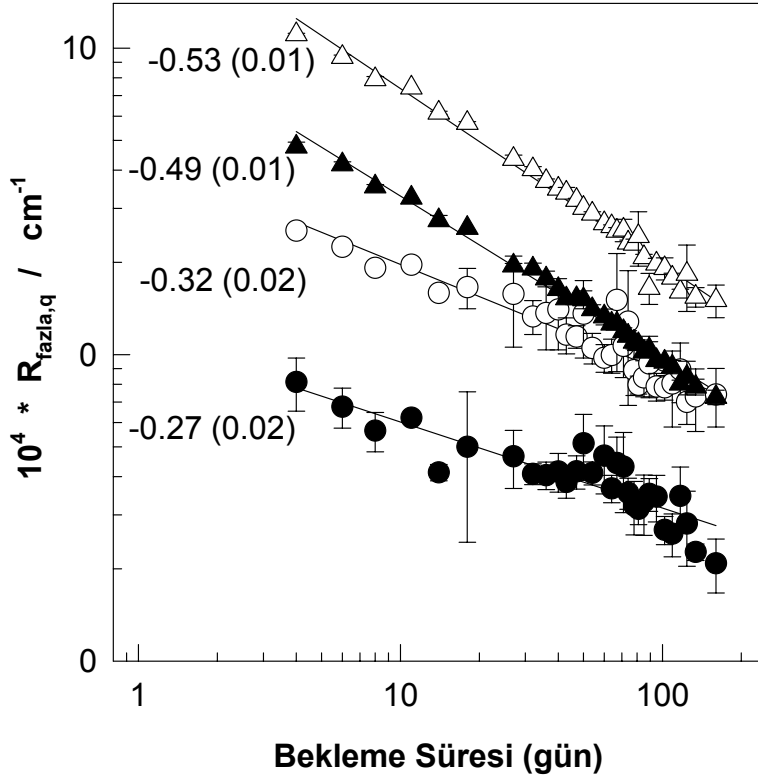
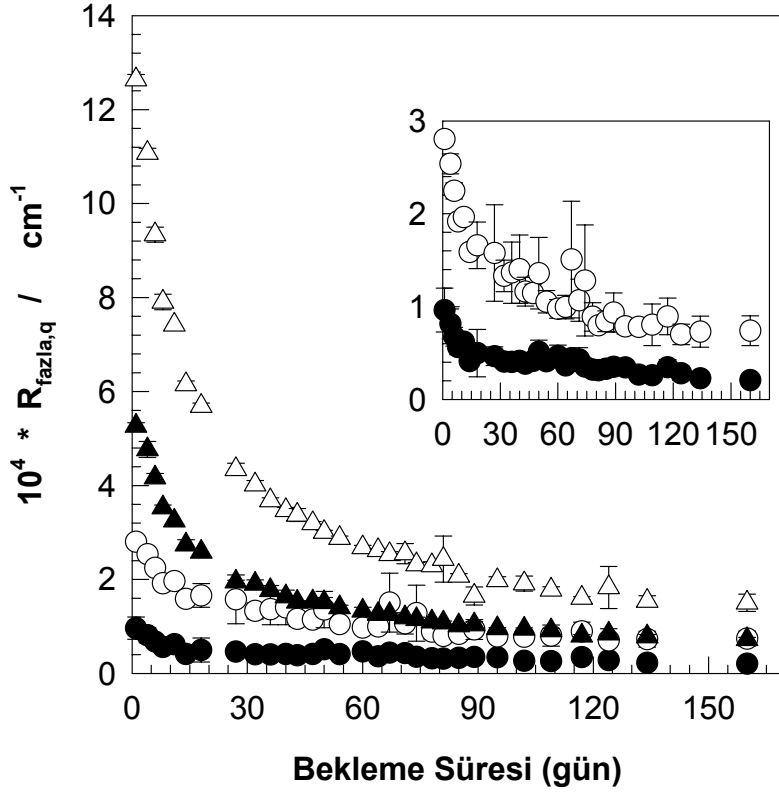
Şekil 4.7: Akrilamid gruplarının hidrolizi

Bu çalışmada, 160 gün boyunca PAAM jelleri ve çapraz bağ içermeyen PAAM çözeltileri 24 C⁰ de vial içinde bekletilerek saçınım değerleri takip edilmiştir. Jellerden ve polimer çözeltilerinden aynı anda ölçümler alınmıştır. Farklı zaman dilimlerinde PAAM jellerinin fazla saçınma ($R_{\text{fazla}}(q)$) değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi şekil 4.8 (a-d) gösterilmektedir. Farklı konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içeren PAAM jellerinin ölçülen fazla saçınma intensitesi $R_{\text{fazla}}(q)$ değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Yani jeller zamanla daha homojen hale gelmektedir.



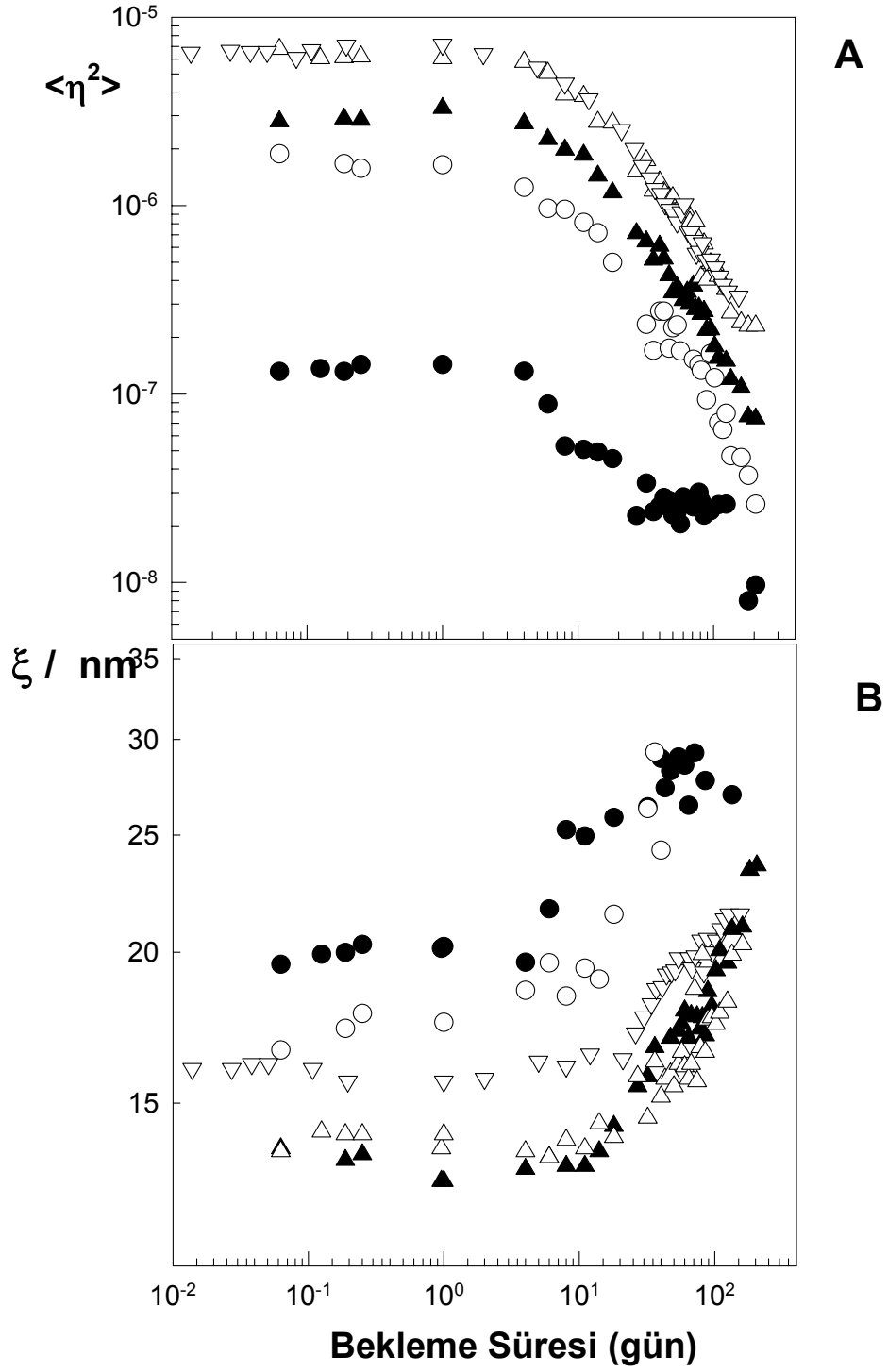
Şekil4.8: Farklı oranlarda BAAm içeren PAAm jellerinin fazla saçınma ($R_{fazla}(q)$) değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi Bekleme süresi 1 (●), 6 (○), 14 (▲), 32 (△), 54 (▼), 109 (▽), ve 160 gün(◆).

Farklı oranlarda çapraz bağ içeren jel örneklerinin tek bir saçınma vektöründen ($q=1 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$) gözlenen $R_{fazla,q}$ değerlerinin zamana göre değişimi ise şekil 4.9.a da verilmiştir. Fazla saçınma değerlerinin 30. güne kadar hızla azaldığı, 30. günden sonra azalmanın daha yavaş ilerlediği görülmektedir. şekil 4.9.b de $R_{fazla,q}$ değerlerinin yaşlanma süresi ile değişimi logaritmik skalaya alınmıştır. Şekide de görüldüğü gibi, fazla saçınım değerlerindeki azalma çapraz bağ konsantrasyonu yüksek olan jellerde daha hızlıdır. Bunun anlamı jellerde çapraz bağ oranı arttıkça jeller daha hızlı bir şekilde homojenize olmaktadır.



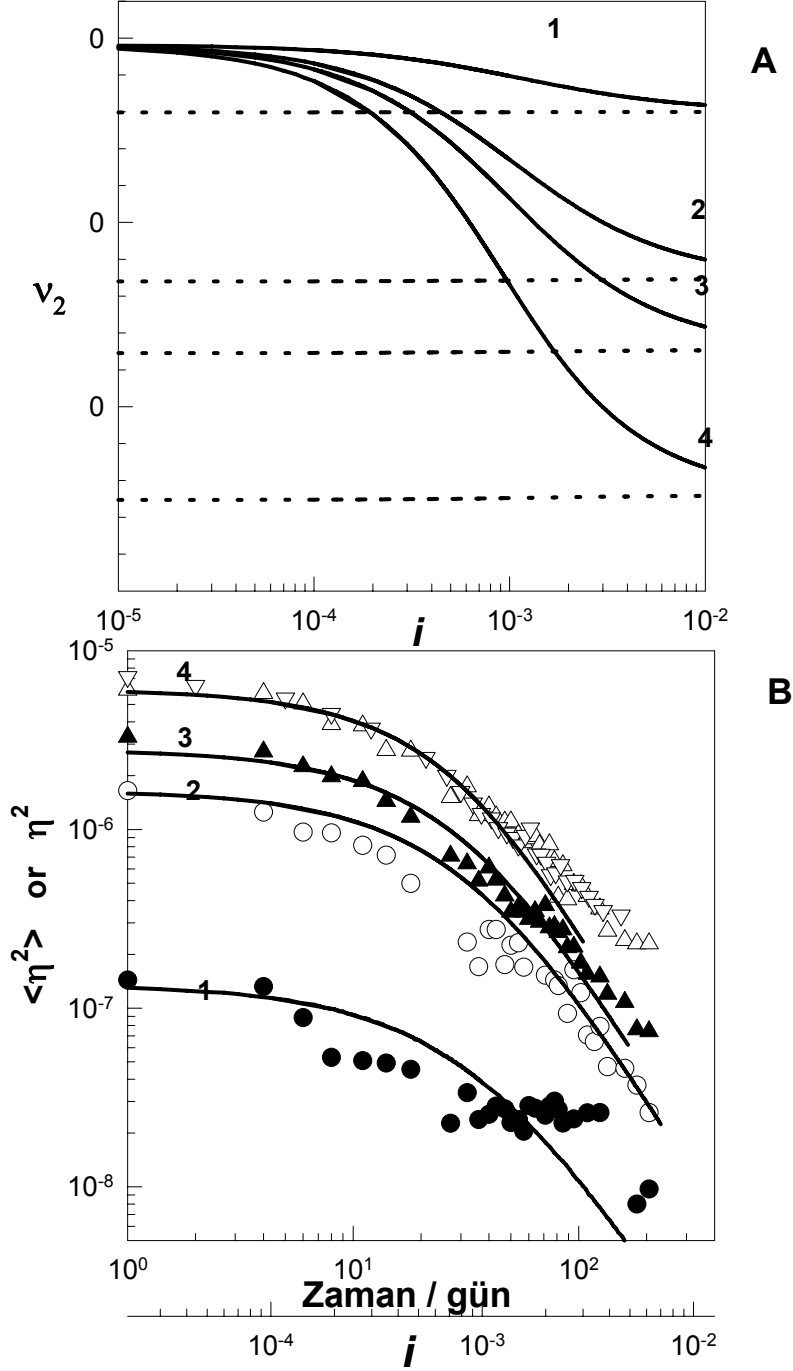
Şekil 4.9: (A): Farklı oranlarda çapraz bağ içeren PAAm jellerinin tek bir saçınma vektöründen $q = 1 \times 10^{-3}$ gözlenen ($R_{fazla,q}$) değerlerinin zamana göre değişimi. BAAM mol % = 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), ve 1.86 (△). **(B):** $R_{fazla,q}$ değerlerinin yaşlanma süresi ile değişimi logaritmik skalada gösterilimi .

Şekil 4.8 de verilen deneysel sonuçların Debye Bueche fonksiyonu kullanılarak fazla saçınmanın karekökünün tersi $(R_{\text{fazla}}(q))^{-1/2}$, q^2 ye karşı çizildiğinde lineer bir bağıntı elde edilmiştir. Elde edilen lineer bağıntının eğim ve kayım değerlerinden denklem 3.7b ve 3.7c de verilen bağıntının yardımı ile jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır. Bulunan ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin geçen süre ile değişimi şekil 4.10 da verilmiştir. İlk 5 gün ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde bir değişim olmamıştır. Daha uzun bekleme süresinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgelerinin boyutu ξ büyürken, kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hızlı bir şekilde azalmaktadır. Aynı deneysel şartlar ve ölçümler TEMED kullanılmadan sentezlenen PAAM jellerine ve çapraz bağ içermeyen PAAM çözeltilerine de uygulanmıştır. 110 gün bekleme süresi boyunca jellerin ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bekleme süresi ile ortamdaki TEMED in jelleri hidrolize uğratarak jelleri daha homojen hale getirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.10: Jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin geçen süre ile değişimi BAAM mol %: 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), 1.86 (△) ve 1.94 (▽).

Şekil 4.13A da , ν_2^g ve ν_2^s nin i ile değişimi verilmektedir. Hesaplamalarda $\nu_e^g = 100 \text{ mol.m}^3$ olarak sabit tutulmuş, kırılma indisi dalgalanmaları karesi ortalaması η_0^2 için farklı değerler verilmiştir. η_0^2 değerleri PAAm jellerinin sentez sonrası konsantrasyon dalgalanmalarının karesi ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri alınmıştır. (Şekil 4.10A). Jellerin η_0^2 değerleri artarken, ν_2^g değerleri azalmaktadır, yani daha hızlı homojen olmaktadır. Bu sonuçlar deneysel sonuçlar ile uygunluk göstermektedir. Şekil 4.13B de, termodinamik model yardımı ile hesaplanan $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin i nin fonksiyonu olarak değişimi kesiksiz çizgiler ile gösterilmiştir. Karşılaştırma için , deneysel $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri ile bekleme zamanının değişimi aynı grafikte verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi deneysel veriler modelleme sonucu elde edilen eğriler ile uyum halindedir.



Şekil 4.13: (A) Ağ yapıdaki i .yük yoğunluğu ile yoğun (içi dolu halka)ve seyreltik bölgelerdeki(içi boş halka) polimer konsantrasyonlarının değişim grafiği (B) ağyapı içindeki i .yük yoğunluğu ile kırılma indisi dalgalanmalarının karesi η^2 değişimikoyu halka. Hesaplamalarda $x_0 = 0.01$ ve $v_e^g = 100 \text{ mol.m}^{-3}$. $\eta_0^2 = 1.35 \times 10^{-7}$ (1), 1.65×10^{-6} (2), 2.8×10^{-6} (3), 6.1×10^{-6} (4). Karşılaştırma için, PAAM jellerinde deneysel $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin zamanla değişimi. BAAM mol %: 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), 1.86 (△) ve 1.94 (▽).

4.3 Başlangıç Monomer Konsantrasyonunun İnhomojeniteye Etkisi

Başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 , 0.36 – 2.09 M arasında değiştirilerek ,çapraz bağlayıcı oranı X (molBAAm/mol AAm); 1/50, 1/61,5, 1/66 ve 1/ 100 de sabit tutularak 4 set jel sentezlenmiştir.

4.3.1 Elastik Modül Ölçümleri

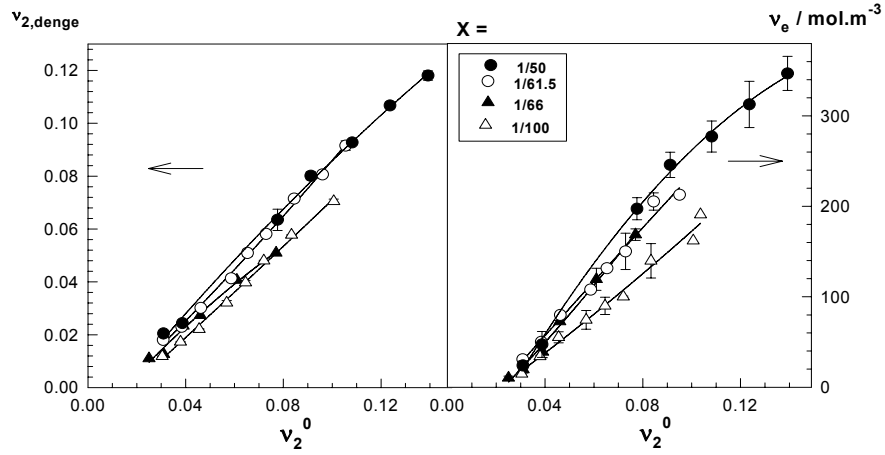
Şişme ve elastik modül ölçüm sonuçları çapraz bağ oranı (X) 1/50, 1/61.5, 1/166 ve 1/100 olan 4 set jel için şekil 4.14 de verilmiştir. Şekil 4.14A da şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerlerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ (1/hacimce şişme) değerlerinin sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi gösterilmiştir. Sentez sonrası modül değerlerinden eşitlik 3.6 kullanılarak etkin çapraz bağ yoğunluğu $v_e \left(v_e = \frac{\rho}{M_c} \right)$ hesaplanmış ve şekil 4.14 b de jellerin hacim fraksiyonunun fonksiyonu olarak gösterilmiştir.

Beklenildiği gibi jellerin sentez sonrası hacim fraksiyonu v_2^0 arttıkça yani monomer konsantrasyonu arttıkça, dengedeki şişmiş jelin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e değerleri artmaktadır. Yani sentez sonrası jelin hacim fraksiyonu v_2^0 arttıkça , jelin şişme oranı azalmakta etkin çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Çünkü başlangıçtaki monomer sayısı artınca halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları oluşumu olasılıkları azalmaktadır. Böylece ortamda yeterince büyüyen zincir olunca zincirler birbirlerine daha kolay ulaşabilmektedirler. Şekil 4.14b de v_2^0 ile v_e değişimi değerleri üzerinden en uygun eğriler çizildiğinde doğrunun orjinden geçmediği fakat x eksenini pozitif x değerlerinde kestiği görülür. Bu sonuçlar Baker ve grubunun elde etmiş olduğu deneysel sonuçlar ile uyum halindedir[94] ve halka ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının varlığını göstermektedir.

Şekil 4 .14 da her bir set de deneysel veriler ile elde edilen fonksiyonların grafiği koyu renkli eğri ile gösterilmiş ve fonksiyonların sabitleri tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1 Şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e nun dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi için deneysel sonuçlardan elde edilen $a + bv_2^0 + c(v_2^0)^2$ fonksiyondaki sabitler

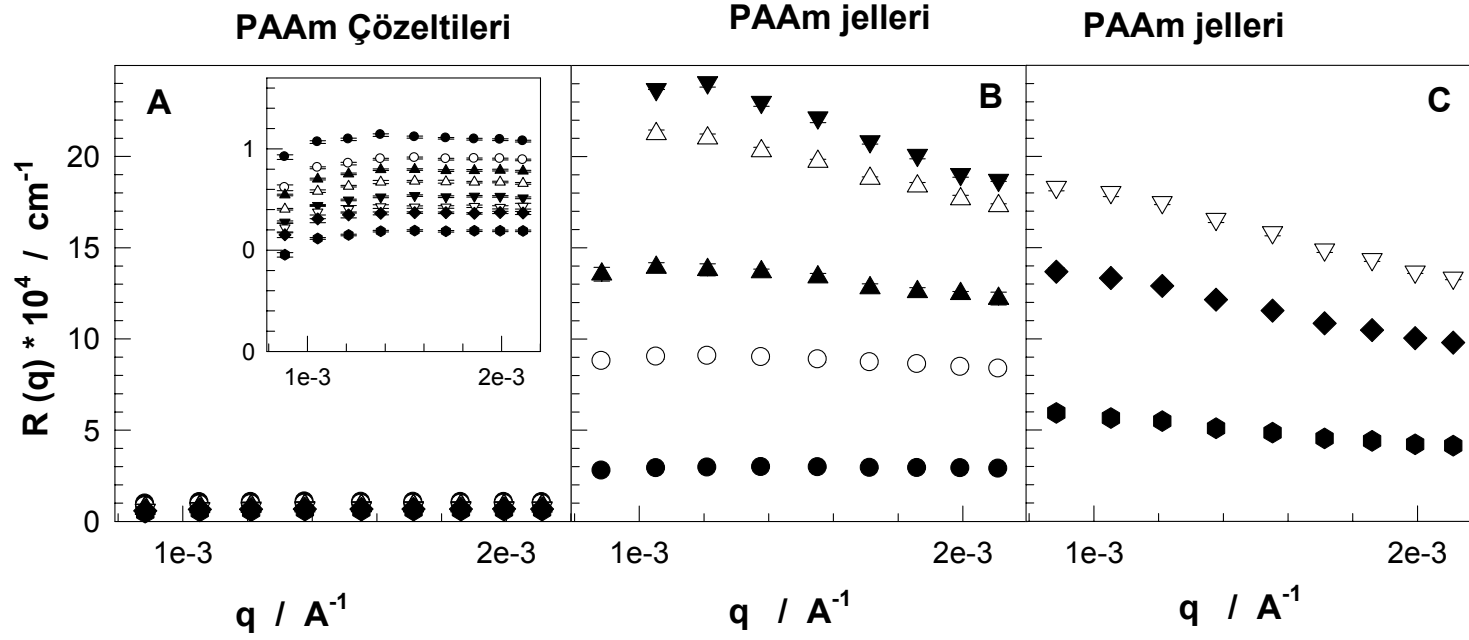
X		a	b	c
1/50	$v_e =$	-129	5215	-13057
	$v_{2,eq} =$	-0.01548	1.13682	-1.23848
1/61.5	$v_e =$	-64	3064	-691
	$v_{2,eq} =$	-0.01112	0.86854	1.02450
1/66	$v_e =$	-61	2509	6453
	$v_{2,eq} =$	-0.01525	1.05653	-2.49385
1/100	$v_e =$	-42	1888	2540
	$v_{2,eq} =$	-0.01476	0.83390	0.23720



Şekil 4.14: Şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğunun v_e , dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi. Hidrojellerin çapraz bağ oranı X sekilde gösterilmektedir . Tablo 1 de verilen fonksiyonlar kalın siyah çizgi ile gösterilmektedir. Sıcaklık=24⁰C

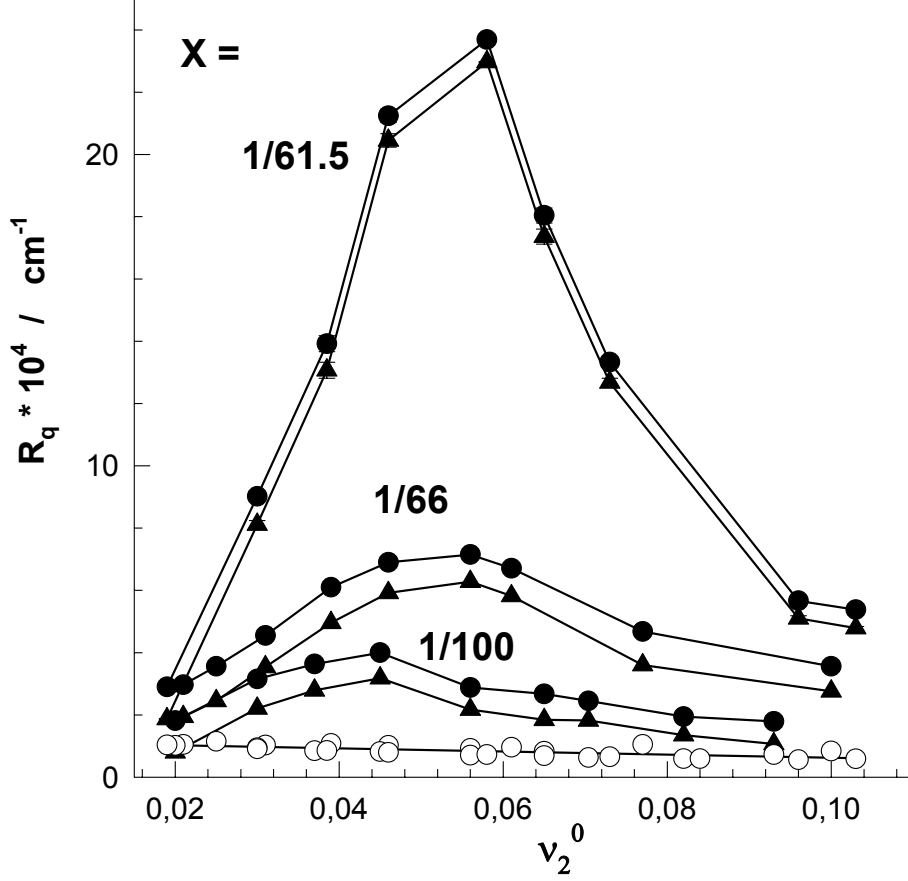
4.3.2 Sentez sonrası PAAM jellerinde Işık saçınım ölçümleri

Işık saçınım ölçümleri için jeller sentez sonrası hacim fraksiyonları (v_2^0) 0.019 ile 0.11 arasında olacak şekilde sentezlenmiştir. Şekil 4.15 de çapraz bağlayıcı oranı $X=1/61.5$ de sentezlenen jeller ve çapraz bağlayıcı içermeyen PAAM çözeltileri için Rayleigh oranı $R(q)$, saçınma vektörü q nun fonksiyonu olarak çizilmiştir. PAAM çözeltileri jeller ile kıyaslandığında ışık saçınım intensitelerinin q saçınma vektörü ve v_2^0 değerleri ile çok fazla değişmediği ve saçınma intensitelerinin jellere göre çok düşük olduğu görülüyor. Şekil 4.15A ve 4.15B de polimer konsantrasyonu (v_2^0) arttıkça ışık saçınım intensitesinin önce arttığı kritik bir değerden sonra tekrar azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.15: PAAm çözeltilerinin(A) ve PAAm jellerinin (B ve c) Rayleigh oranlarının $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimi $R(q) X = 1 / 61.5$, $v_2^0 = 0.019$ (●), 0.030 (○), 0.039 (▲), 0.046 (△), 0.058 (▼), 0.065 (▽), 0.073 (◆), ve 0.096 (●).

Farklı jellerin $R_{\text{fazla}}(q)$ değerlerini kıyaslamak için tek bir saçınma vektörü $q=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ nde ölçülen saçınma intensiteleri $R_{\text{jel}}(q)$, $R_{\text{çöz}}(q)$ ve $R_{\text{fazla}}(q)$ şekil 4.16 de v_2^0 'ın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şekil 4.16 da görüldüğü gibi $R_{\text{jel}}(q)$ ve $R_{\text{fazla}}(q)$ değerleri v_2^0 ile hızlı bir şekilde artmakta kritik bir konsantrasyona gelindiğinde tekrar azalmaktadır. Jellerde $R_{\text{fazla}}(q)$ uzaysal inhomojenitenin bir ölçüsü olduğuna göre fazla saçınmanın maksimum olduğu bir değere ulaştığı andaki polimer konsantrasyonu ($v_{2,\text{kritik}}^0$) değeri inhomojenitenin maksimum olduğu noktayı göstermektedir. $v_2^0 < v_{2,\text{kritik}}^0$ için polimer konsantrasyonu arttıkça jel daha inhomojen olmakta buna karşılık $v_2^0 > v_{2,\text{kritik}}^0$ için inhomojenite polimer konsantrasyonu ile azalmaktadır. Kritik polimer konsantrasyonu sırasıyla $X=1/61.5$, $1/66$, $1/100$ için 0.062 ± 0.004 , 0.054 ± 0.007 ve 0.051 ± 0.005 olarak bulunmuştur. Diğer yandan, çapraz bağlayıcı oranı X arttıkça $R_{\text{fazla}}(q) - v_2^0$ bağıntısındaki tepe nokta daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.

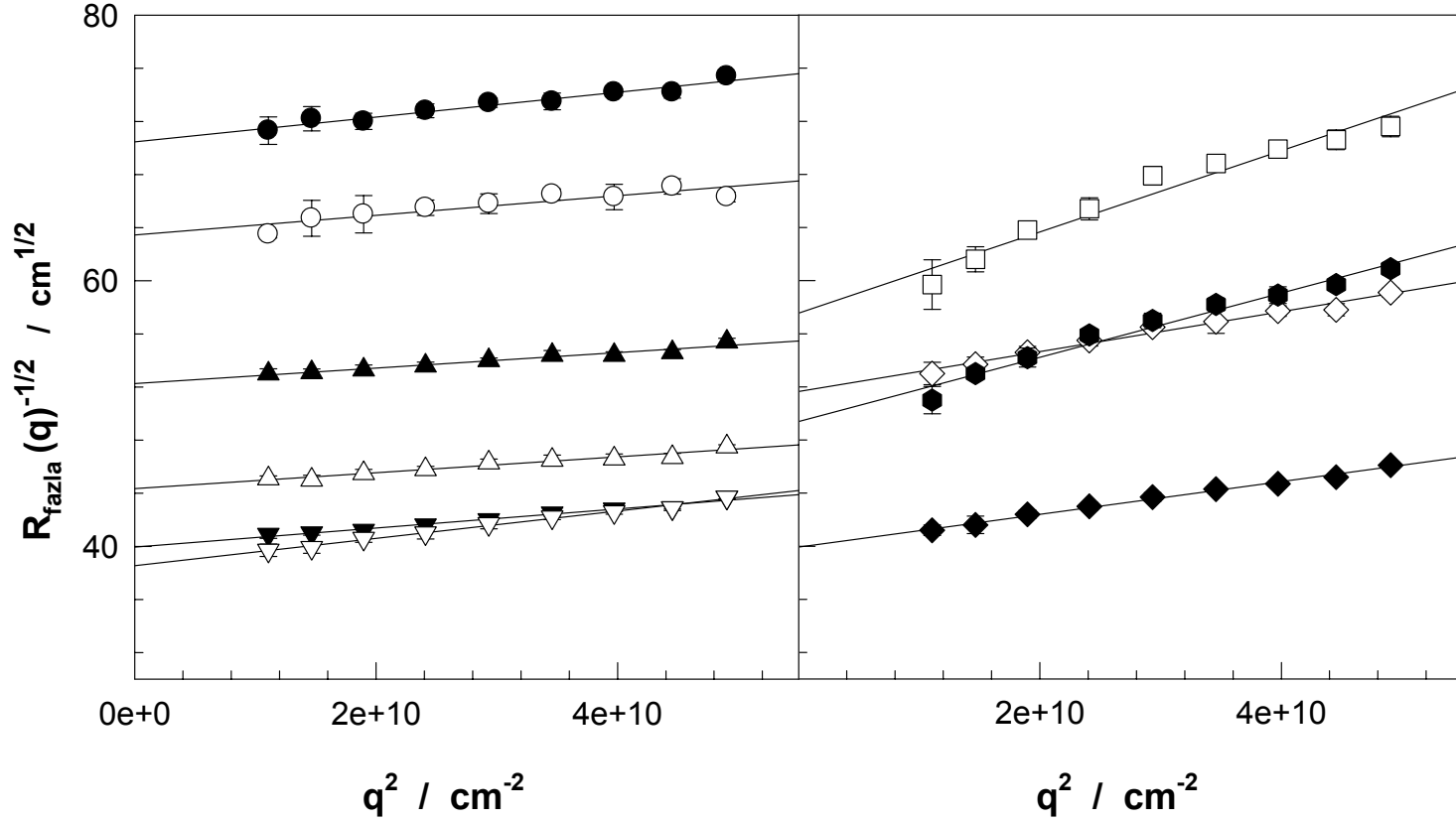


Şekil 4.16: Tek bir saçınma vektöründe ($q = 1 \times 10^{-3}$) ölçülen jellerden $R_{jel,q}$ (siyah halka), ve PAAM çözeltilerinden $R_{\text{çöz},q}$ (içi boş halka) saçınma intensitesinin ve fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerinin v_2^0 ile değişimi

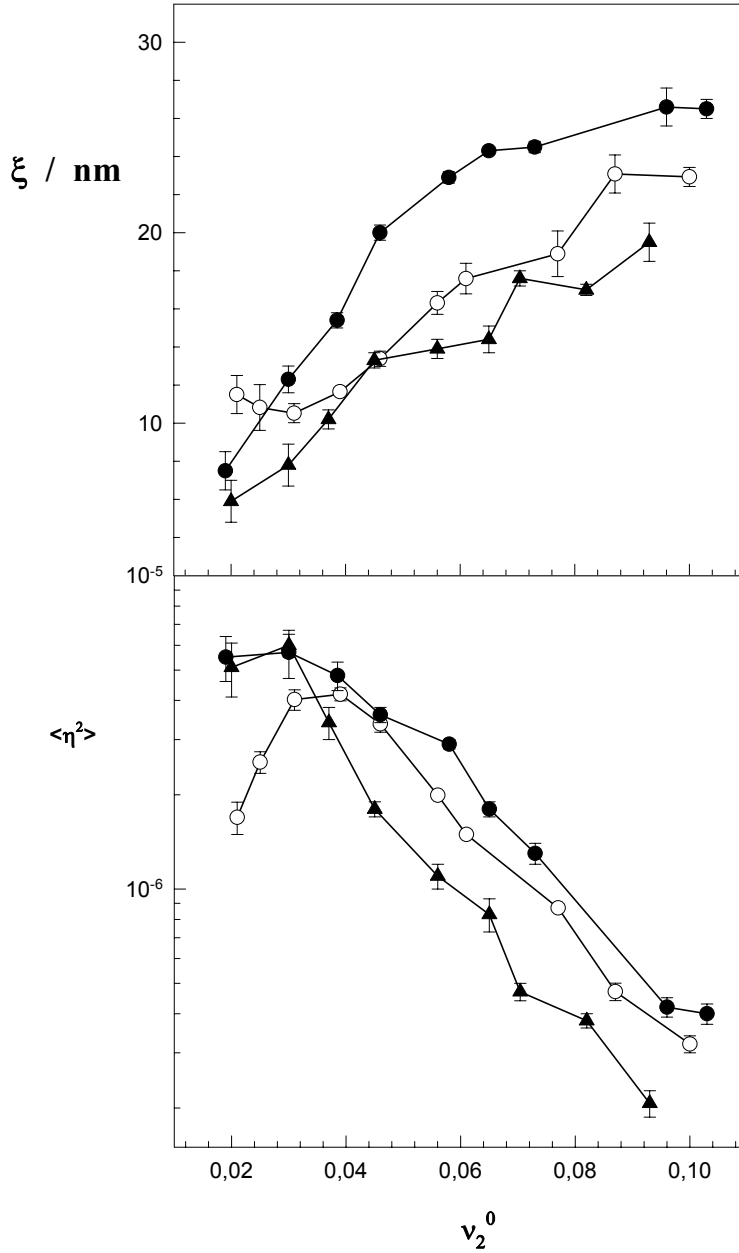
Şekil 4.17 de $X=1/66$ da hazırlanan jel örnekleri için fazla saçınma değerleri Debye-Bueche fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Görüldüğü gibi gözlenen fazla saçınma değerlerinin karekökünün tersi $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$, q^2 ye karşı çizildiğinde DB teorisinde öngördüğü gibi lineer bir bağıntı elde edilmiştir. $X= 1/61.5$ ve $1/100$ de hazırlanan jeller içinde aynı lineer bağıntılar elde edilmiştir. Elde edilen lineer bağıntının eğim ve kayım değerlerinden denklem 3.7 de verilen denklemlerin yardımı ile jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır. Bulunan ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 değişimi şekil 4.17 da verilmiştir. Jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve 6 – 27 nm, kırılma indisi

dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ ise $10^{-7} - 10^{-6}$ arasında bulunmuştur. Polimer konsantrasyonu v_2^0 in 0.04 den daha küçük değerlerinde ξ değerleri azalırken $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri artmaktadır. $v_2^0 = 0.02$ ve 0.04 arasında incelen her üç set jelde kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde maksimum nokta gözlenmiştir. Dolayısıyla PAAM jellerinde inhomojenite derecesinin maksimum olduğu kritik bir polimer konsantrasyonunun varlığı Debye-Bueche metodu ile de saptanmıştır. Litaratürde daha önce gözlenmemiş olan bu sonuçlar, iki zıt etki ile açıklanabilir.

Kritik polimer konsantrasyonundan ($v_{2,kritik}^0$) daha küçük polimer konsantrasyonu v_2^0 değerlerinde, polimer konsantrasyonunun artmasıyla etkin çapraz bağ yoğunluğu artmakta, dolayısıyla inhomojenite de artmaktadır. Fakat kritik konsantrasyon $v_{2,kritik}^0$ değerini geçtikten sonra polimer konsantrasyonunun artmasına rağmen inhomojenite azalmaya başlamaktadır. Yani jel daha homojen hale gelmektedir. Nedeni polimer konsantrasyonunun artması ile çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgelerin boyutu büyümesi sonucu, bölgelerin birbirine çok yaklaşması ve konsantrasyon dalgalanmaları azalması ile açıklanabilir. Hakikatende şekil 4.18 de görüldüğü gibi, kritik konsantrasyon ($v_{2,kritik}^0$) değerinden sonra kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ azalmakta, çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin boyutu ξ büyümektedir.



Şekil 4.17: $X = 1 / 66$. çapraz bağ oranında hazırlan PAAm jelleri için :Debye - Bueche grafiği $v_2^0 = 0.021$ (●), 0.025 (○), 0.031 (▲), 0.039 (△), 0.046 (▼), 0.056 (▽), 0.061 (◆), 0.077 (◇), 0.087 (●) ve 0.100 (□).



Şekil 4.18: PAAM jellerinin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin ν_2^0 ile değişimi. PAAM jellerinin çapraz bağ oranı X : 1 / 61.5 (●), 1 / 66 (○), ve 1 / 100 (▲).

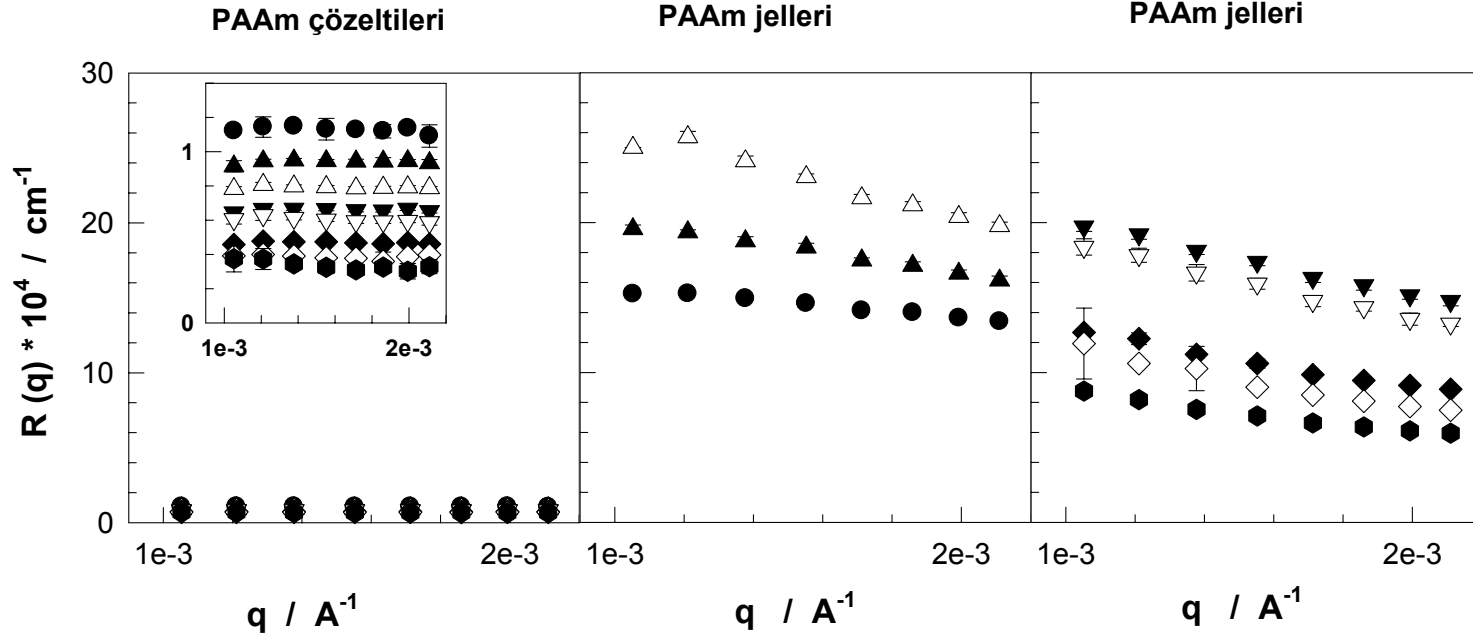
Monomer konsantrasyonu ν_2^0 arttıkça hem hidrojelilerin etkin çapraz bağ yoğunluğu hem de jeldeki polimer konsantrasyonu artmaktadır. Birinci etki inhomojenitenin artmasına neden olurken ikinci etki inhomojenitenin azalmasına neden olur. PAAM jellerinde yapısal inhomojenitenin açıklanmasında bu iki zıt etki rol oynamaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça inhomojenite yükselerek kritik polimer

konsantrasyonunda maksimum noktaya ulaşmakta ikinci etkiden yani polimer konsantrasyonunun artmasıyla konsantrasyon dalgalanmaları azalmakta jel daha homojen olmaya başlamaktadır.

Deneysel olarak gözlenen $R_{\text{fazla}}(q) - v_2^0$ bağıntısının tepe noktasından önce birinci etki, yani çapraz bağlayıcı etkisi daha dominant olarak ortaya çıkmakta ve artan v_2^0 ile, yani artan v_e ile (şekil 4.14) $R_{\text{fazla}}(q)$ artmaktadır. Tepe noktasından sonra ise konsantrasyon etkisi jelin saçınma intensitesini belirlemekte ve bunun sonucu olarak $R_{\text{fazla}}(q)$ azalmaktadır. Dolayısıyla fazla saçınmanın maksimumuna ulaştığı $v_{2,\text{kritik}}^0$ konsantrasyonunu birinci etkiden ikinci etkiye geçişim olduğu konsantrasyon olarak nitelendirebiliriz.

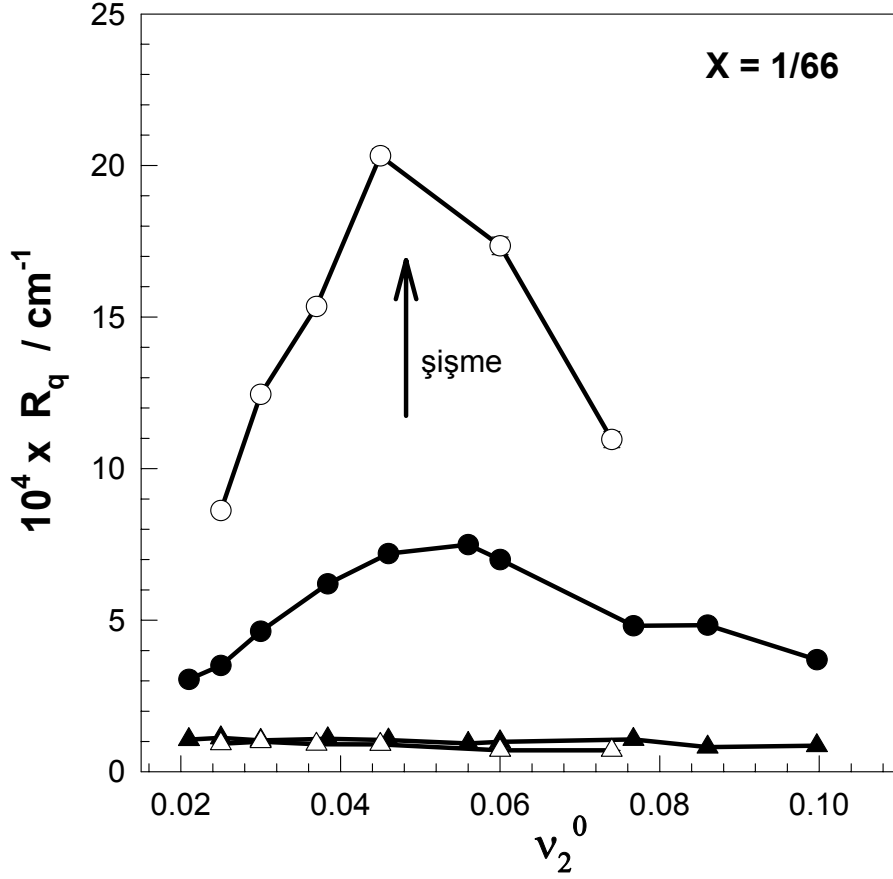
4.3.3 (PAAm) Jellerinde Şişme sonrası Işık Saçınımı Ölçümleri

PAAm jellerinden ışık saçınımı ölçümleri jellerin suda şişmede dengeye geldikten sonra tekrarlanmıştır. Şekil 4.19 de $X=1/61.5$ de şişmede dengeye gelen jeller ve aynı konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içermeyen PAAm çözeltileri için Rayleigh oranı $R(q)$, saçınma vektörü q nun fonksiyonu olarak verilmiştir. PAAm çözeltileri jeller ile kıyaslandığında ışık saçınım intensitelerinin q saçınma vektörü ve v_2^0 değerleri ile çok fazla değişmediği ve saçınma intensitelerinin jellere göre çok düşük olduğu görülmektedir. Şekil 4.19A da polimer çözeltilerinin saçınma intensiteleri ile değişimine yakından bakıldığında konsantrasyonun artması ile saçınma intensitelerinin azaldığı gözlenmektedir. Şekil 4.19B ve Şekil 4.19C de polimer konsantrasyonu arttıkça şişmiş jellerin ışık saçınım intensitesinin arttığı kritik bir değerden sonra tekrar azaldığı görülmektedir. Aynı davranış çapraz bağlayıcı oranı $1/50$, $1/66$ ve $1/100$ olan dengede şişmiş jellerde de gözlenmiştir.



Şekil 4.19: PAAm çözeltilerinin(A) ve PAAm jellerinin (B ve c) Rayleigh oranlarının $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimi. $X = 1 / 61.5$, $v_2^0 = 0.030$ (●), 0.046 (▲), 0.058 (△), 0.065 (▼), 0.073 (▽), 0.084 (◆), 0.096 (◇), ve 0.103 (⬢).

Çapraz bağlayıcı oranı 1/66 da sentezlenen jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası $R_{fazla}(q)$ değerlerini kıyaslamak için tek bir saçınma vektörü $q=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ de ölçülen saçınma intensiteleri $R_{sol}(q)$ ve $R_{jel}(q)$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi Şekil 4.20 de görülmektedir. İçi dolu semboller sentez sonrası jelleri ve polimer çözeltisini içi boş olan semboller ise, şişmede dengeye gelen jelleri ve su ile seyreltilmiş polimer çözeltilerini göstermektedir. $R_{jel,q}$ değerleri sentez sonrası şişme derecesine bağlı olarak belirgin şekilde artarken $R_{sol,q}$ polimer çözeltilerinin seyrelmesi ile yavaşça azalmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi $R_{jel}(q)$ hızlı bir şekilde artmakta kritik bir konsantrasyona gelindiğinde tekrar azalmaktadır. Jellerde $R_{fazla}(q)$ uzaysal inhomojenitenin bir ölçüsü olduğuna göre (v_2^0, kritik) değeri inhomojenitenin maksimum olduğu noktayı göstermektedir. Dolayısıyla, şişmiş durumdaki jeller içinde $v_2^0 < v_2^0, \text{kritik}$ olduğu bölgede polimer konsantrasyonu arttıkça jel daha inhomojen olmakta $v_2^0 > v_2^0, \text{kritik}$ inhomojenite polimer konsantrasyonu ile azalmaktadır.

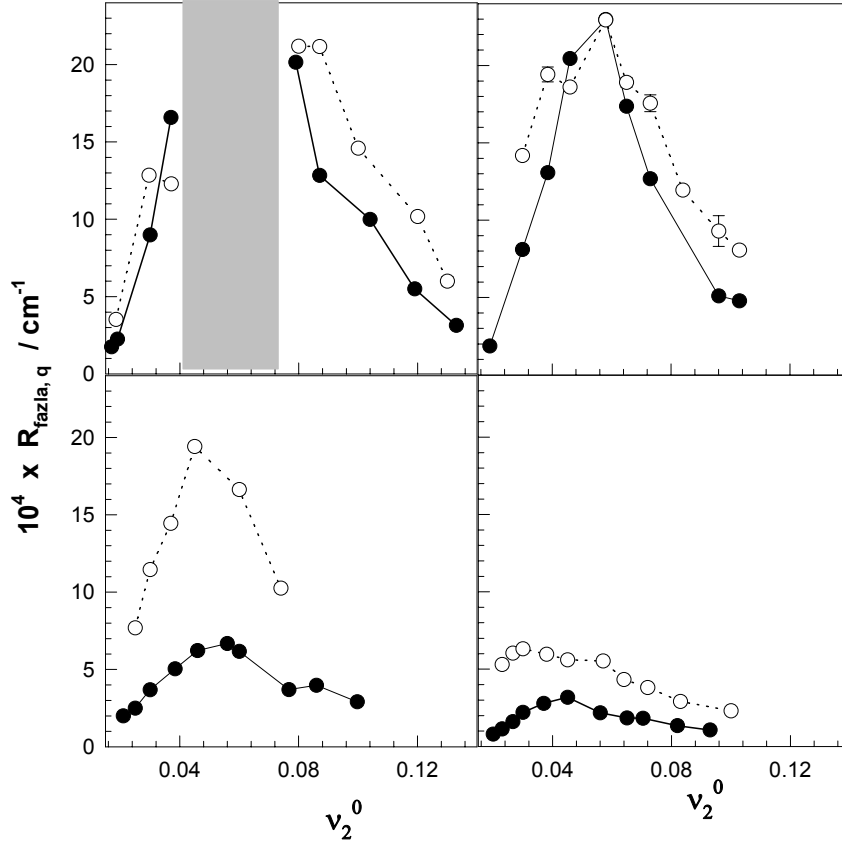


Şekil 4.20: Tek bir saçınma vektöründe ($q = 1 \times 10^{-3} \text{ A}^\circ^{-1}$) ölçülen jellerden $R_{jel,q}$ (halka), ve PAAm çözeltilerinden $R_{çöz,q}$ (üçgen) saçınma intensitesinin v_2^0 ile değişimi. İçi dolu olan semboller sentez sonrası jellerden ve çözeltilerden ışık saçınım intensitelerini, içi boş olan semboller dengede şişmiş olan jellerden ve şişme oranına göre seyreltilmiş çözeltilerden ışık saçınım intensitelerini göstermektedir. $X=1/66$

Şekil 4.21A-D da jellerde sentez sonrası fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerini (içi dolu semboller) şişme sonrası $R_{fazla,q}$ intensitelerinin (içi boş semboller) v_2^0 ile değişimi gösterilmektedir. Şekillerin herbirinde çapraz bağ oranı yazılmıştır. En yüksek çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerde ($X=1/50$) $v_2^0 = 0.045-0.070$ arasında opaklık ortaya çıkmış ve bu bölge şekilde siyah bir alan ile gösterilmiştir. Gözlenen bu opaklığın sebebi bu bölgedeki jellerde faz ayrımı olmasından kaynaklanmaktadır. Kritik alanın dışına çıkınca konsantrasyonun artmasıyla veya azalmasıyla jellerin intensitelerinin azaldığı yani homojenliklerinin hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Çapraz bağlayıcı oranı farklı olan tüm örnekler de görüldüğü gibi şişme sonrası ölçülen saçınma intensiteleri sentez sonrası ölçülen saçınma intensitelerinden

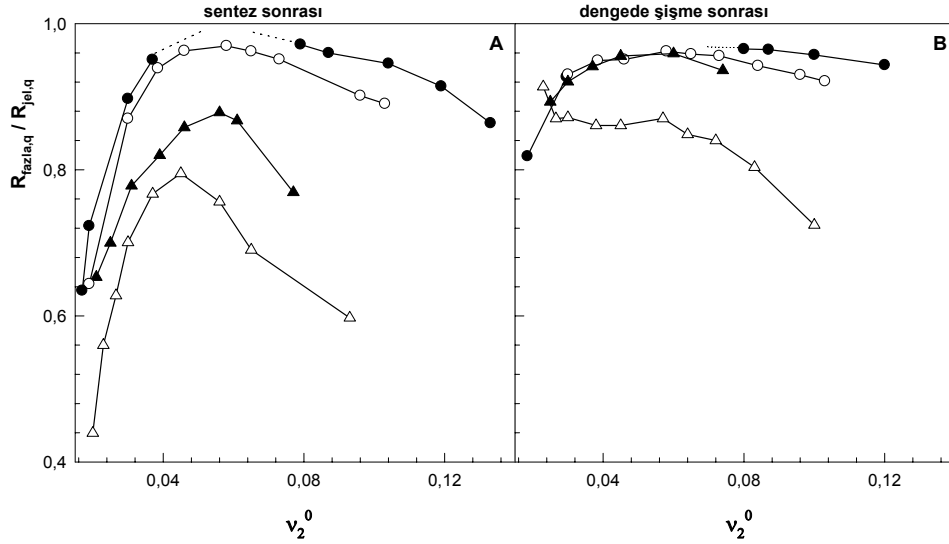
daha yüksektir. Özellikle düşük çapraz baē yoēunluēunda ($X = 1/66$ ve $1/100$) fazla saçınma intensitesi sentez sonrası ölçülen fazla saçınma intensitesinden iki üç kat daha yüksektir. Çapraz baē oranı yüksek olan jellerde konsantrasyon arttıēa saçınma intensiteside artmakta kritik konsantrasyon deēerine yaklaştıkça saçınma intensiteleri sabit olmakta ve pek fazla deēişmemektedir. Oysaki apraz baē yoēunluēu düşük olan jellerde kritik konsantrasyonda sentez ve şişme sonrası durumda belirgin bir Şekilde maksimum yaptıēı yani saçınma intensitesinin arttıēı gözlenmektedir .



Şekil 4.21: Tek bir saçınma vektöründe ($q = 1 \times 10^{-3}$) ölçülen fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerinin v_2^0 ile değişimi. İçi dolu olan semboller sentez sonrası jellerden fazla saçınım intensitelerini içi boş olan semboller şişme sonrası dengeye gelmiş jellerde ölçülen ışık saçınım intensitelerini göstermektedir. Çapraz bağ oranları şekil içinde yazılmıştır.

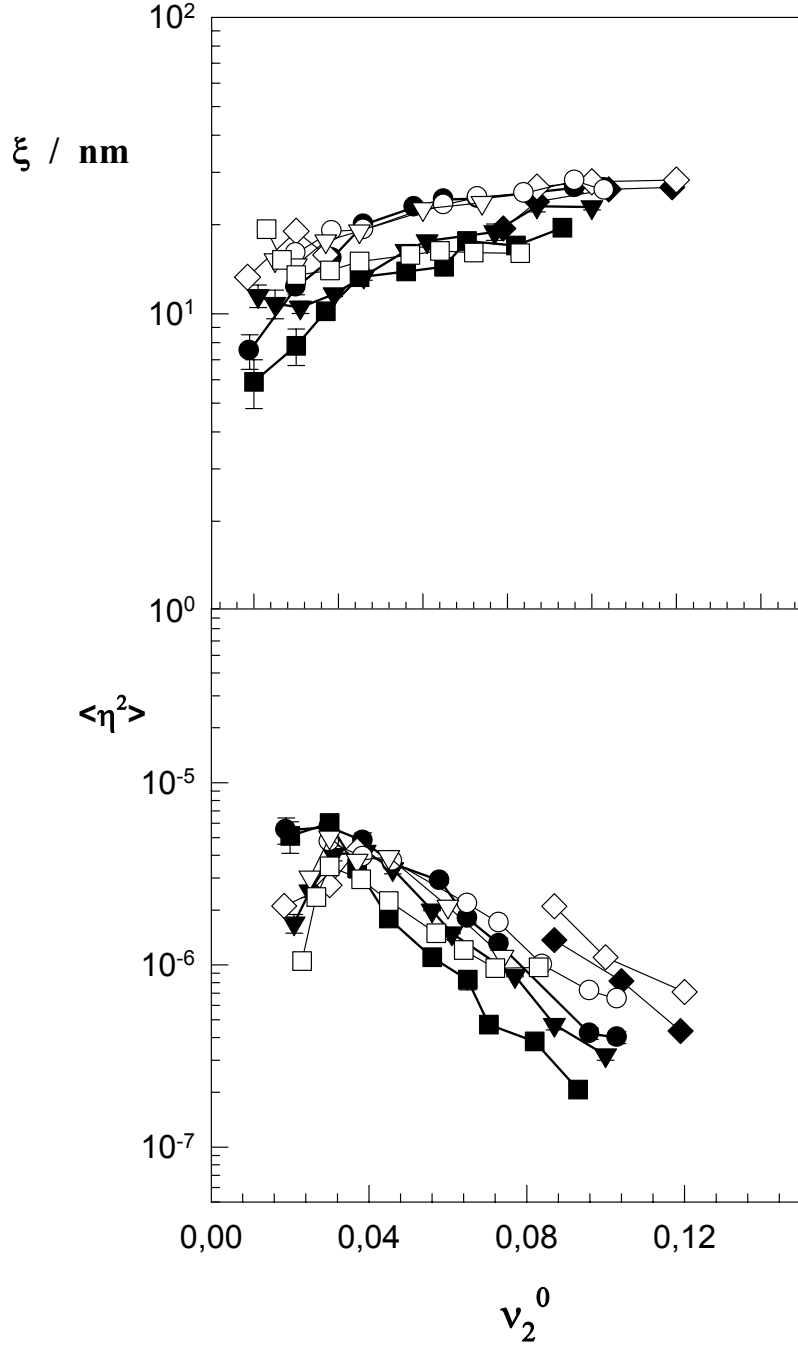
Yapısal inhomojeniteyi sentez sonrası ve şişme sonrası jellerde kıyaslamak amacı ile Şekil 4.22'de jellerde fazla saçınım intensitesinin toplam saçınım intensitesine oranı $R_{fazla,q}/R_{jel,q}$, v_2^0 bağlı çizilmiştir. Şekil 4.22a ve 4.22B de sırası ile sentez sonrası ve şişme sonrası dengeye gelmiş jellerde gözlenen $R_{fazla,q}/R_{jel,q} - v_2^0$ bağıntıları görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi şişme sonrası jellerden saçınan ışığın intensitesinin yaklaşık olarak % 80-100 kadarı yapısal inhomojeniten kaynaklanmaktadır. Ayrıca $R_{fazla,q}/R_{jel,q}$ oranının v_2^0 ile değişiminde gözlenen maksimum, şişme sonrası jellerde gözlenmemektedir. Sebebi düşük ve yüksek

polimer konsantrasyonlarında ölçülen fazla saçınım intensitesinin oldukça büyük değerlere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.22: Sentez sonrası PAAM jellerinde (A) şişme sonrası dengeye gelmiş PAAM jellerinde (B) $R_{fazla,q}/R_{jel,q}$, dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi $X = 1/50$ (●), $1/61.5$ (○), $1/66$ (▲), ve $1/100$ (△).

Şekil 4.22 de $X=1/50$, $1/66$, $1/61.5$ ve $1/100$ de hazırlanan jel örnekleri için gözlenen fazla saçınma değerlerinin karekökünün tersi $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$, q^2 ye karşı çizildiğinde DB teorisinde öngördüğü gibi lineer bir bağıntı elde edilmiştir. Elde edilen lineer bağıntının eğim ve kayım değerlerinden denklem 3.7 de verilen denklemlerin yardımı ile jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır. Bulunan ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 değişimi şekil 4.23 de verilmiştir. İçi boş semboller şişme sonrası jelleri gösterirken içi dolu semboller sentez sonrası durumu göstermektedir. Jellerin korelasyon uzunlukları ξ $6 - 27$ nm, kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$, $10^{-7} - 10^{-5}$ arasında bulunmuştur. Genel olarak $\xi - \langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin şişme ile arttığı gözlenmiştir.

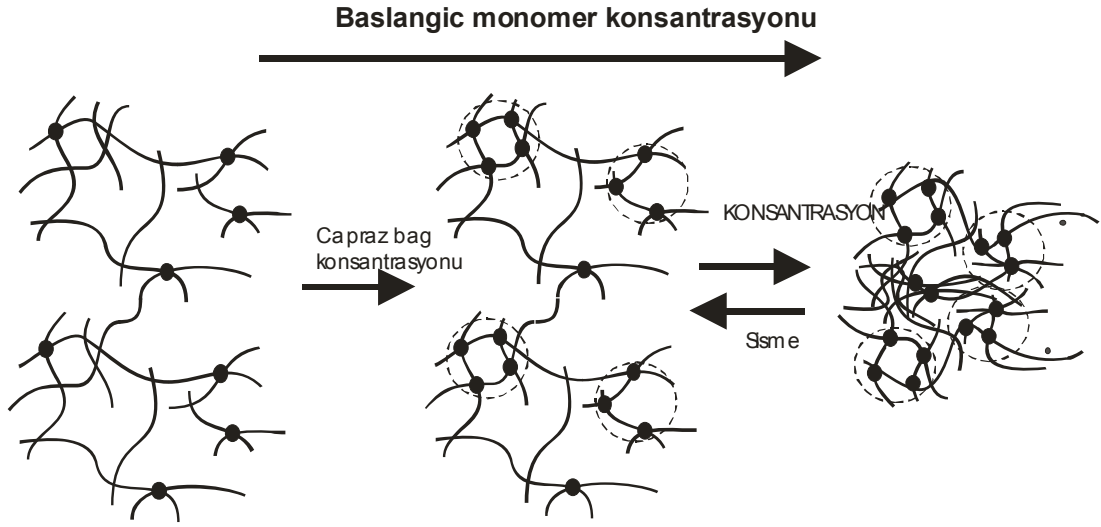


Şekil 4.23: PAAm jellerinin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi. PAAm jellerinin çapraz bağ oranı X : 1/50 (\blacklozenge), 1/61.5 (\bullet), 1/66 (\blacktriangledown), and 1/100 (\blacksquare). İçi dolu olan semboller sentez sonrası jelleri içi boş olan semboller dengede şişmiş olan jelleri göstermektedir.

PAAm jellerinde şişme sonrası elde edilen deneysel sonuçlar çapraz bağlayıcı etkisi, konsantrasyon etkisi ve şişme etkisi olmak üzere üç önemli etkinin incelenmesi ile açıklanabilir (şekil 4.24).

- Çapraz bağlayıcı etkisi: Şekil 4.14B .de görüldüğü gibi polimer konsantrasyonu ν_2^0 ve çapraz bağ oranı X 'in artmasıyla, jeldeki etkin çapraz bağ yoğunluğu ν_e artmaktadır. PAAm jellerinde çapraz bağ yoğunluğunun artması ile ışık saçınım intensitesinin yani inhomojenitenin artığı bölüm 4.1 de çalışmalarımızla kanıtlamıştık. Polimer konsantrasyonunun ν_2^0 artmasıyla yapısal inhomojenitenin artması çapraz bağlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır.
- Konsantrasyon etkisi : Çok yüksek polimer konsantrasyonlarında etkin çapraz bağ oranı sabit kalmakta ve artan polimer konsantrasyonu ile inhomojenitenin sürekli azaldığı gözlenmiştir. Polimer konsantrasyonun artmasıyla çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgeler birbirine çok yaklaşmakta, böylece çapraz bağ yoğunluğu yüksek ve düşük bölgeler arasındaki konsantrasyon dalgalanmaları azalmakta inhomojenitenin düşmesine sebep olmaktadır.
- Şişme etkisi : İnhomojen jel içinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgeler ve bu bölgelerin etrafında çapraz bağ yoğunluğu düşük olan polimer ağ yapısı vardır. Çapraz bağ yoğunluğu düşük bölgelerin şişme kapasitesi çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin şişme kapasitesinden oldukça yüksektir. Bu sebeple jel bölgesi termodinamik olarak dengede değildir. Eğer jel iyi bir solventin içine bırakılırsa çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgeler daha az şişerken çapraz bağ yoğunluğu düşük bölgeler daha fazla şişecek ve

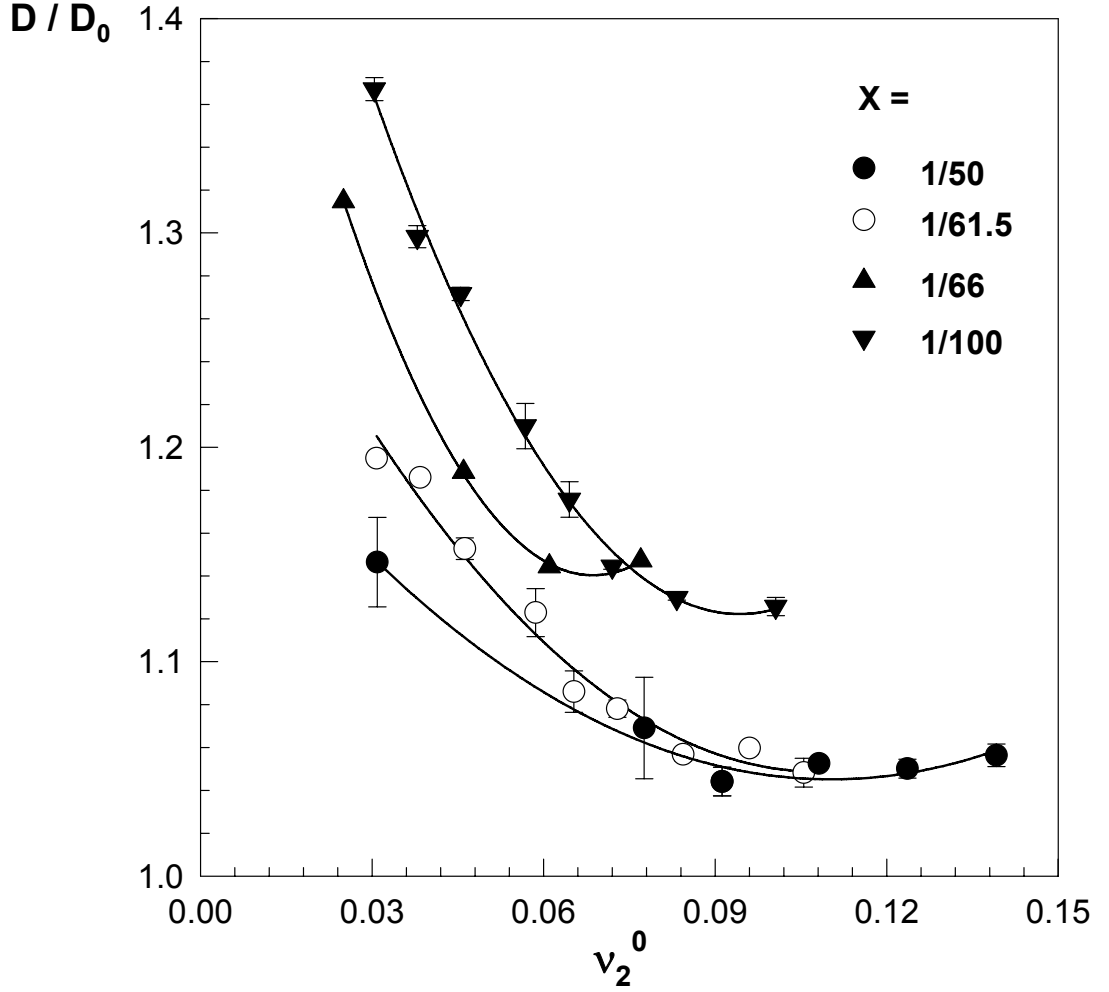
jel içindeki konsantrasyon dalgalanmaları artacak ve şişme prosesinde inhomojenitenin artmasına neden olacaktır.



Şekil 4.24: Jel inhomojenitesine başlangıç monomer konsantrasyonunun etkisinin şematik gösterimi. Siyah halkalar çapraz bağ noktalarını, kesikli çizgi ile çizilmiş halkalar çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgeleri göstermektedir.

Jellerdeki inhomojenite polimer konsantrasyonuna bağlı olarak bu üç etkinin toplamı ile açıklanabilir. Düşük monomer konsantrasyonlarında birinci etki (çapraz bağlayıcı etkisi) ikinci etkiden (konsantrasyon etkisi) daha belirgin olup polimer konsantrasyonunun artması ile fazla saçınma intensitesinin artmasına neden olurken yüksek polimer konsantrasyonlarında konsantrasyon etkisi çapraz bağ etkisinden daha baskın çıkmakta ve fazla saçınmanın azalmasına neden olmaktadır. Bu farklı iki bölge arasındaki gözlenen maksimum intensiteye karşılık gelen konsantrasyonlar, kritik konsantrasyonlardır. Ayrıca çapraz bağ oranı X daha düşük olan jellerde çapraz bağ etkisinin relativ olarak büyüklüğü azalacaktır (şekil 4.13b) ve bu sebepten dolayı konsantrasyon etkisi daha düşük konsantrasyonlarda daha önceden etkili olmaya başlayacaktır. Bu sebeple çapraz bağ oranı azaldıkça kritik konsantrasyon daha düşük polimer konsantrasyonu değerlerine kaymaktadır. Eğer jelle sentez sonrası şişme uygulanırsa şişme etkisi konsantrasyon etkisinin tersine fazla saçınma intensitesinin artmasına yani inhomojenitenin artmasına neden olur.

Şekil 4.25 da şişme oranı D/D_0 , v_2^0 ' in fonksiyonu olarak grafikte gösterilmiştir. Şişme oranı yüksek olunca beklenen saçınma intensitesi de artacaktır. $X = 1/66$ ve $1/100$ çapraz bağ oranına sahip jeller diğer seride hazırlanan jellere kıyasla daha fazla şiştiği gözlenmektedir.



Şekil 4.25: Şişme sonrası dengeye gelmiş jellerin şişme oranını D/D_0 in dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 nun fonksiyonu olarak gösterilimi. Hidrojellerin çapraz bağ oranları şekil içinde gösterilmiştir.

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak PAAm jellerinde uzaysal inhomojenite statik ışık saçınımı tekniği ile incelenmiştir. Deneysel çalışmanın birinci bölümünde farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında PAAm jellerinin yapısal inhomojeniteleri statik ışık saçınımı tekniği ile incelenmiştir. Başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak çapraz bağlayıcı olarak kullanılan N,N – metilen bis(akrilamid) (BAAm) in konsantrasyonu değiştirilmiştir. Sentez sonrası farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında jellerin etkin çapraz bağ yoğunlukları ve inhomojenite dereceleri elastisite ölçümleri ve ışık saçınım yöntemleri ile belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise 160 gün boyunca farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jellerinden ve çapraz bağ içermeyen PAAm çözeltilerinden saçınım ışık intensiteleri takip edilmiş ve zamanla fazla saçınım intensitelerinin azalarak PAAm jellerinin daha homojen olduğu ve bu homojenliğin jel sentezinde hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED den kaynaklandığı kanıtlanmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında bir seri jel sentezlenmiştir. Jellerin sentez sonrası saçınım intensiteleri incelendiğinde inhomojenitenin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı tespit edilmiştir. Hidrojeller şişme sonrası dengeye geldikten sonra da fazla saçınım intensiteleri incelendiğinde inhomojenitenin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı yine gözlenmiştir.

PAAm jellerinde başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak sadece çapraz bağ yoğunluğunun değiştirilmesi ile elde edilmiş sonuçlar şunlardır.

1. Artan BAAm konsantrasyonu ile jellerin sentez sonrası elastik modülleri 400 kPa dan 2000 kPa kadar artmaktadır. Diğer yandan hidrojel sentezinde ortama katılan çapraz bağlayıcının hepsi etkin olarak reaksiyona girdiği varsayılarak teorik elastik modül değerleri hesaplandığında bu değerlerin sentez sonrası ölçülen elastik modül değerlerinden çok daha yüksek çıkması

reaksiyon sırasında çapraz bağlayıcı moleküllerinin %80-90 lara varan oranlarda hidrojel sentezi sırasında etkin olarak kullanılmaması ve halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarına harcanması sonucudur.

2. Işıık saçınımı ölçümlerinde jellerden saçınan ışığın intensitesi, polimer çözeltilerinden saçınan ışığın intensitesinden daima daha yüksek çıkmıştır. Jellerde gözlenen bu fazla saçınım intensitesi BAAM konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artmaktadır. Çapraz bağ içermeyen polimer çözeltilerinin ışık saçınım intensiteleri ile jel örneklerinin ışık saçınım intensiteleri arasındaki farktan fazla saçınım intensiteleri hesaplanmıştır. Sonuçlar artan çapraz bağ oranı ile fazla saçınım intensitelerin arttığını ortaya koymuştur. Bu ölçülen fazla saçınım intensitesi $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal inhomojenitenin ölçüm parametrisi olduğundan çapraz bağlayıcı konsantrasyonu artıkça jellerdeki inhomojenite derecesinin arttığı sonucuna varılmıştır.
3. Düşük BAAM konsantrasyonlarında fazla saçınım $R_{fazla}(q)$ saçınım vektörü q dan bağimsiz iken artan BAAM konsantrasyonu ile saçınım vektörü q ya bağımlı olduğu gözlenmiştir.
4. $R_{fazla}(q)$ değeri % 1.5 BAAM konsantrasyonuna kadar yavaş artmakta bu konsantrasyondan sonra daha hızlı artmaktadır. %2 konsantrasyondan sonra jeller faz ayırımından dolayı opaklaştığından ışık saçınımları ölçülemez.
5. Debye Buche metodu yardımıyla jel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artışı ile inhomojen bölgelerin boyutlarının ξ küçüldüğü konsantrasyon dalgalanmalarının $\langle \eta^2 \rangle$ hızla arttığı gözlenmiştir. Jellerin korelasyon uzunlukları ξ değeri 16 ± 3 ve kırılma indisi dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta \rangle$ değeri 10^{-7} - 10^{-5} arasında bulunmuştur.

PAAM jellerinde hidrolizinin inhomojenliğe etkisinin incelenmesi sonucu elde edilen bulgular ise şunlardır:

1. 160 gün boyunca hem jellerin hem de aynı konsantrasyonda çapraz bağ içermeyen polimer çözeltilerinin ışık saçınım intensiteleri ölçülmüştür. Farklı zaman dilimlerinde PAAm jellerinin fazla saçınım değerlerinin zamanla azaldığı gözlenmiştir. Fazla saçınım intensitesindeki azalmanın çapraz bağlayıcı konsantrasyonu yüksek olan jellerde daha hızlı olduğu bulunmuştur. Yani jeller zamanla daha homojen olmakta konsantrasyon artıkça homojenleşme hızının arttığı sonucuna varılmıştır.
2. Kıyaslama yapmak için aynı konsantrasyondaki jeller, tekrar serbest radikal polimerizasyonu ile fakat başlatıcı sistemi değiştirilerek potasyum persulfat ($K_2S_2O_8$) ile $40\text{ }^\circ\text{C}$ de su banyosu içinde sentezlenmiş ve bu jellerinde fazla saçınım değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi incelendiğinde fazla saçınım değerlerinin değişmediği yani inhomojenitelerinin aynı kaldığı gözlenmiştir.
3. Debye Bueche analizi sonucu inhomojen bölgelerin boyutlarının ξ ve konsantrasyon dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde 5 gün boyunca bir değişim olmamıştır. Geçen süre ile çapraz bağ bölgelerinin boyutları büyürken ξ konsantrasyon dalgalanmalarının kareleri ortalaması değerleri hızlı bir şekilde azalmıştır. TEMED kullanılmadan sentezlenen PAAm jellerinde ise ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde bir değişim olmamıştır. Bu elde edilen sonuç bekleme süresi ile ortamdaki TEMED in jelleri hidrolize uğratarak jelleri daha homojen hale getirdiğini kanıtlamaktadır.
4. Jellerin hidrolizi ile daha homojen hale gelmeleri, jel içinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgelerde oluşan iyonik grup konsantrasyonu ile çapraz bağ yoğunluğu düşük bölgelerdeki iyonik grup konsantrasyonu farkının yol açtığı osmotik basıncı veren termodinamik bir model ile hesaplanmış ve termodinamik model ile hesaplanan ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri, deneysel elde edilen ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çapraz bağlayıcı oranı sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan PAAm jellerinde sentez sonrası yapısal inhomojeniteyi incelerken elde edilen sonuçlar:

1. Elastik modül ölçüm sonuçlarından monomer konsantrasyonu v_2^0 arttıkça dengedeki jelin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ artmaktadır. Yani konsantrasyon arttıkça jellerin şişme kapasiteleri azalmaktadır..
2. Ayrıca elastik modül ölçüm sonuçlarından monomer konsantrasyonu v_2^0 arttıkça etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e artmaktadır. Yani konsantrasyon arttıkça ortamda yeterince büyüyen zincir olması nedeniyle zincirler birbirine daha kolay ulaşabilmekte böylece halka oluşum reaksiyon sayısı azalmaktadır sonucuna varılmaktadır.
3. Çapraz bağ oranı $X = 1/61.5$ da sentezlenen jeller ve çapraz bağ içermeyen polimer çözeltilerinin ışık saçınım intensitelerinin saçınma vektörü q ile değişimleri incelendiğinde çapraz bağ içermeyen PAAm çözeltilerinin jellere göre çok daha az ışığı saçtığı ve polimer konsantrasyonu v_2^0 ile ışık saçınım intensitelerinin pek fazla değişmediği tespit edilmiştir.
4. Jellerin ise ışık saçınım intensitelerinin $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimleri incelendiğinde v_2^0 değerleri arttıkça saçınım intensitesinin $R(q)$ arttığı ve kritik bir konsantrasyondan $v_{2,kritik}^0$ sonra tekrar azaldığı gözlenmiştir.
5. Debye Bueche analizi sonucu inhomojen bölgelerin boyutlarının ξ ve konsantrasyon dalgalanmaların kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi incelendiğinde jellerin korelasyon uzunlukları ξ 6-27 nm ve $\langle \eta^2 \rangle$ 10^{-7} ile 10^{-6} arasında değiştiği bulunmuştur. v_2^0 in 0.04 den daha küçük değerlerinde ξ değeri azalırken yani çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin boyutları küçülürken $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri artmakta kritik konsantrasyondan sonra ise ξ değeri artarken yani çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin boyutları büyürken $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri azalmaktadır.

6. $v_2^0=0.02-0.04$ arasında incelenen her üç settede $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde maksimum nokta gözlenmiştir. Böylece Debye Bueche metodu ile inhomojenitenin maksimum olduğu kritik konsantrasyon varlığı kanıtlanmıştır.
7. Bu sonuçlar birisi çapraz bağ etkisi ikinci etki ise polimer konsantrasyonu olmak üzere iki zıt etkiden kaynaklanmaktadır. Kritik polimer konsantrasyonundan daha küçük polimer konsantrasyonu değerlerinde etkin çapraz bağ yoğunluğu artmakta bu da inhomonitenin yükselmesine sebep olmaktadır. Fakat kritik konsantrasyonu geçtikten sonra polimer konsantrasyonunun artmasına rağmen ışık saçınım intensitesi azalmakta yana jel daha homojen olmaya başlamaktadır. Polimer konsantrasyonu artınca çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgelerin boyutları büyüyerek birbirlerine daha fazla yaklaşacak ve sonuçta konsantrasyon dalgalanmaları azalacaktır. Birinci etki inhomojenliğin artmasına neden olurken ikinci etki inhomojenliğin azalmasına neden olmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu artıkça inhomojenite yükselerek kritik polimer konsantrasyonunda maksimum noktaya ulaşmakta ikinci etkiden yani polimer konsantrasyonunun artmasıyla jel daha homojen olmaya başlamaktadır.

Çapraz bağ oranı sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan PAAM jellerinde şişme sonrası dengeye geldikten sonra yapısal inhomojeniteyi incelerken elde edilen sonuçlar:

1. Çapraz bağ oranı $X = 1,61.5$ da sentezlenen jellerin şişme sonrası dengeye geldikten sonra ve çapraz bağ içermeyen polimer çözeltilerinin aynı oranda seyreltikten sonra ışık saçınım intensitelerinin saçınma vektörü q ile değişimleri incelendiğinde çapraz bağ içermeyen PAAM çözeltilerinin jellere göre çok daha az ışığı saçtığı ve polimer konsantrasyonu v_2^0 ile ışık saçınım intensitelerinin pek fazla değişmediği tespit edilmiştir.
2. Şişme sonrası dengeye gelmiş jellerin ise ışık saçınım intensitelerinin $R(q)$ saçınma vektörü q ile değişimleri incelendiğinde aynı sentez sonrası jellerdeki gibi v_2^0 değerleri artıkça saçınma intensitesinin

$R(q)$ arttığı ve kritik bir konsantrasyondan $v_{2,kritik}^0$ sonra tekrar azaldığı gözlenmiştir. Aynı sonuçlar $X=1/50$, $1/66$ ve $1/100$ için şişmede dengeye gelmiş PAAm jelleri içinde bir kritik konsantrasyonun var olduğu bulunmuştur. Jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası $R_{fazla}(q)$ değerlerini kıyaslamak için tek bir saçınma vektörü $q=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ nde ölçülen saçınma intensiteleri $R_{sol}(q)$ ve $R_{jel}(q)$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi incelendiğinde $R_{jel,q}$ degerleri sentez sonrası şişme derecesine bağlı olarak belirgin şekilde artarken $R_{sol,q}$ polimer çözeltilerinin seyrelmesi ile yavaşça azaldığı ve $R_{jel}(q)$ değerlerinin artan polimer konsantrasyonu ile hızlı bir şekilde arttığı kritik bir konsantrasyona gelindiğinde ise tekrar azaldığı gözlenmiştir. Jellerde $R_{fazla}(q)$ uzaysal inhomojenitenin bir ölçüsü olduğuna göre ($v_{2,kritik}^0$) değeri inhomojenitenin maksimum olduğu noktayı göstermektedir. $v_2^0 < v_{2,kritik}^0$ olduğu bölgede polimer konsantrasyonu arttıkça jel daha inhomojen olmakta $v_2^0 > v_{2,kritik}^0$ inhomojenite polimer konsantrasyonu ile azalmaktadır.

3. Jellerde sentez sonrası fazla saçınım $R_{fazla,q}$ intensitelerinin ve şişme sonrası $R_{fazla,q}$ intensitelerinin v_2^0 ile değişimi incelendiğinde en yüksek çapraz bağlayıcı oranına ($X= 1/ 50$) sahip olan jellerde v_2^0 değeri 0.045 a ve 0.070 arasında opak olmuştur. Gözlenen bu opaklığın sebebi bu bölgedeki jeller de faz ayrımı olmasından kaynaklanmaktadır. Kritik alanın dışına çıkınca konsantrasyonun artmasıyla jellerin intensitelerinin azaldığı $R_{fazla,q}$ yani homojenliklerinin hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir
4. Debye Bueche analizi sonucu Jellerin korelasyon uzunlukları $\xi = 6 - 27 \text{ nm}$ kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle = 10^{-7} - 10^{-5}$ arasında bulunmuştur. Her bir setteki jel örneklerinde polimer konsantrasyonu $v_2^0 = 0.03$ ve 0.04 jellerde $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri bir maksimum gösterirken polimer konsantrasyonu v_2^0 artarken ξ

artmaktadır. Genel olarak ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri şişme ile artığı gözlenmiştir.

5. Şişme sonrası jellerde gözlen bu davranış farklı üç farklı etkinin rol oynadığı ortaya konmuştur. Bunlar çapraz bağlayıcı, konsantrasyon ve şişme etkisidir.. Jel inhomojenitesinin polimer konsantrasyonuna bağlı olarak bu üç etkinin incelenmesi ile açıklanabilir. Düşük monomer konsantrasyonlarında yani kritik konsantrasyondan daha düşük polimer konsantrasyonlarında birinci etki (çapraz bağ etkisi) ikinci etkiden (konsantrasyon etkisi) daha baskındır. Artan polimer konsantrasyonu ile kritik konsantrasyonu geçtikten sonra fazla saçınım intensitesinde azalma vardır ve bu bölgede ikinci etki (konsantrasyon etkisi) daha baskındır. Ayrıca düşük çapraz bağ oranına sahip jellerde konsantrasyon etkisi (ikinci etki) daha düşük polimer konsantrasyonlarında etkili olmaya başlamakta bu sebeple kritik polimer konsantrasyonu daha düşük polimer konsantrasyonlarına kaymaktadır. Eğer jele sentez sonrası şişme uygulanırsa şişme etkisi konsantrasyon etkisinin tersine yani fazla saçınmayı azaltıcı etkinin tersine fazla saçınma intensitesinin artmasına yani inhomojenitenin artmasına neden olmaktadır. Düşük çapraz bağ yoğunluğundaki jellerin şişme kapasiteleri daha büyük olduğundan bu hidrojellerde şişmenin etkisiyle fazla saçınım intensitelerinde daha fazla artış gözlenmektedir.
6. Tüm bu deneysel sonuçlardan sentez sonrası ve şişmede dengeye gelmiş PAAm jellerinde yapısal inhomojenitenin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı, şişmenin yapısal inhomojeniteyi özellikle şişme kapasitesi yüksek olan jellerde arttırdığı ve son olarakta çapraz bağ yoğunluğu azaldıkça kritik konsantrasyonun daha düşük polimer konsantrasyonlarına kaydığı söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **De Rossi D, Kajiwara K, Osada Y, Yamauchi A**, 1991. *Polymer Gels*, Plenum press, New York
- [2] **Shibayama, M., Mallam, S.**, 1998. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1-30.
- [3] **Tanaka, T.**, 1981. Gels, *Sci. Am.*, **244**, 110-123.
- [4] **Tanaka, T.**, 2000. *Experimental Methods in Polymer Science*, Chapter VI, Academic Press, Boston.
- [5] **Hirokawa, Y., Tanaka, T.**, 1984. Volume phase transition in a non-ionic gel, *J.Chem. Phys.* **81**, 6379-6380.
- [6] **Shibayama, M., Tanaka, T.**, 1993. Volume phase-transition and related phenomena of polymer gels, *Advances in polymer science*, **109**, 1-62.
- [7] **Lindemann, B., Schröder, U. P., Oppermann, W.**, 1997. Influence of the cross-linker reactivity on the formation of inhomogeneities in hydrogel *Macromolecules*, **30**, 4073-4077.
- [8] **Okay, O.**, 2000. Macroporous copolymer networks, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711-779.
- [9] **Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A. M., Geissler, E.**, 1989. Scattering and swelling properties of inhomogeneous polyacrylamide gels, *Macromolecules*, **24**, 3356-3361.
- [10] **Ikkai, F., Shibayama, M., Kashiwara, H., Nomura, S.**, 1997. Anomalous cross-link density dependence of scattering from charged gels *Phys. Rev. E, Rapid commun.*, **56**, R51-R54
- [11] **Cohen, Y., Ramon, O., Kopelman, I. J., Mizraki, S.**, 1992, Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1055-1067
- [12] **Schosseler, F., Skouri, R., Munch, J.P., Candau, S.**, 1994. Swelling and cross-linking density effects on the structure of partially ionized gels *J. Phys. II*, **4**, 1221-239

- [13] **Shibayama, M., Tanaka, T., Han, C.C.J.**, 1992. Smallangle neutron scattering study on poly(N-isopropylacrylamide) gels near their volume-phase transition temperature, *Chem. Phys* **97**, 6829-6841
- [14] **Horkay, F., McKenna, G. B., Deschamps, P., Geissler, E.**, 2000. neutron scattering properties of randomly cross-linked polyisoprene gels, *Macromolecules*, **33**, 5215-5220.
- [15] **Shibayama, M., Ikkai, F., Nomura, S.**, 1994. Complexation of Poly(vinyl alcohol)-Congo red aqueous solutions, 2 SANS and SAXS studies on sol-gel transition, *Macromolecules*, **27**, 6383-6388.
- [16] **Shibayama M, Ikkai F, Shiwa Y, Rabin Y.**, 1997. Effect of degree of crosslinking on spatial inhomogeneity in charged gels. 1. t-Theoretical predictions and light scattering study, *J. Chem Phys*; **107**:5227-5235
- [17] **Bastide, J., Mendes, E.**, 1990. Enhancement of inhomogeneities in gels upon swelling and stretching, *Jr Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **40**, 81-99.
- [18] **Ikkai, F., Īritani, O., Shibayama, M., Han, C.C.**, 1998 Effect of Degree of Cross-Linking on Spatial Inhomogeneity in Charged Gels. 3. Ionization Effect, *Macromolecules* **31**, 8526-8530
- [19] **Bastide J, Candau S.J.**, 1996 ‘Structure of Gels as Investigated by Means of Static Scattering Techniques’, in ‘Physical Properties of Polymeric Gels’, Ed. J.P. Cohen- Addad, Wiley, NY, p.143
- [20] **Geissler E, Horkay F, Hecht A.M.**, 1994. Structure and thermodynamics of flexible polymer gels *J Chem Phys*; **100**:8418-8424
- [21] **Mendes E, Lindner P, Buzier M, Boue F, Bastide J.**, 1991. *Phys Rev Lett.* **66**:1595-1598
- [22] **Takata, N., Norisuye, T., Shibayama, M.**, 2002. Small-angle Neutron-scattering study on preparation temperature dependence of thermosensitive gels, *Macromolecules*, **35**, 4779-4784
- [23] **Shibayama, M.**, 1998. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1-30.
- [24] **Moussaid, A., Candau, S. J., Joosten, J. G. H.**, 1994. Structural and dynamic properties of partially charged poly(acrylic acid) gels: Nonergodicity and inhomogeneities, *Macromolecules*, **27**, 2102-2110.
- [25] **Okay, O., Kızılay, M.Y.**, 2003. Effect of hydrolysis on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels of various crosslink density, *Polymer*, **44**, 5239-5250.
- [26] **Okay, O., Kızılay, M.Y.**, 2003 Effect of initial monomer concentration on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels *Macromolecules*, **36**, 6856-6862

- [27] **Okay, O., Kızılay, M.Y.**, 2004. Effect of swelling on spatial inhomogeneity in poly(Acrylamide) gels formed at various monomer concentrations, *Polymer*, **45**, 2567-2574.
- [28] **Soni, V. K., Stein, R. S.**, 1990. Light scattering studies of poly(dimethylsiloxane) solutions and swollen networks, *Macromolecules*, **23**, 5257-5265.
- [29] **Hecht, A. M., Duplessix, R., Geissler, E.**, 1985. Structural inhomogeneities in the range 2.5-2500 Å. in polyacrylamide gels, *Macromolecules*, **18**, 2167-2173.
- [30] **Shibiyama, M., Morimoto, M., Namura, S.**, 1994. Phase separation induced mechanical transition of poly(N-isopropylacrylamide)/ water isochore gels, *Macromolecules*, **27**, 5060-5066.
- [31] **Wu, C., Zuo, J., Chu, B.**, 1989. Molecular weight distribution of a branched epoxy polymer: 1,4- butanediol diglycidyl ether with cis-1,2- cyclohexane dicarboxylic anhydride, *Macromolecules*, **22**, 633-639.
- [32] **Bastide, J., Leibler, L.**, 1988. Large-scale heterogeneities in randomly cross-linked networks, *Macromolecules*, **21**, 2647-2649.
- [33] **Kara, S., Pekcan, Ö.**, 2001. Drying of heterogeneous hydrogels formed with various water contents: a photon transmission study, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1944-1951.
- [34] **Bawn, C.E.H., Fröhlich, H., Hirsch, P.B., Mott, N.F.**, 1975: Monographs on the physics and chemistry of materials, Clarendon press, Oxford
- [35] **Kuhn, W.**, 1934, Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen, *Kolloid-Z*, **68**, 2-11
- [36] **Guth, E., Mark, H.**, 1934, Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I, *Monatsch. Chem.*, **64**, 93
- [37] **Flory, P.J., Rehner, J.**, 1943, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling *J.Chem.Phys.*, **11**, 521-526
- [38] **Shibiyama, M., Morimoto, M., Namura, S.**, 1994. Phase separation induced mechanical transition of poly(N-isopropylacrylamide)/ water isochore gel *Macromolecules*, **27**, 5060-5066.
- [39] **Cowie J.M.G.**, 1973, *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*, International textbook company limited London
- [40] **Flory, P.J.**, 1950, Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures, *J.Chem.Phys.*, **18**, 108-111
- [41] **Frato, E.K.**, 2003. Characterization of an unknown polymer using static and dynamic

light scattering, Physics department, The College of Wooster, Wooster, Ohio 44691.

- [42] **Bohren, F.C., Huffman, R.D.**, 1988. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience Press.
- [43] **Rayleigh, L.**, 1912. *The Scientific Papers of Lord Rayleigh vols.1-4*, Cambridge University Press, New York,
- [44] **Hiemenz, P.J., Rajagopalan R.**, 1997. *Principles of colloid and surface chemistry*, Dekker Press, New York.
- [45] **Wyatt, P.J.**, 1993. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules
Analytica Chimica Acta **272**,1-40
- [46] **Erkut, H., Tüzün, Ş.**, 1984, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kolloid Kimya, İstanbul.
- [47] **Cummins, H.Z.**, Department of physics, New York university, Applications of light beating spectroscopy to biology, New York 10003, U.S.A.
- [48] **Long, P.**, 2003. *Scattering methods: basic principles and application to polymer and colloidal solutions, Part I*, New York.
- [49] **Johnson, C.S., Gabriel, Jr., Gabriel, D.A.** 2003, *Light Scattering*, Dover Publications.
- [50] **DeGennes P.G.**, 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, NY: Cornell University Press
- [51] **Shibayama, M., Mallam, S.**, 1998. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1-30.
- [52] **Stein RS, Soni VK, Yang H, Erman B.**, 1988, *The Scattering of Light by Swollen Network*, in "Biological and Synthetic Networks", Ed. O. Kramer, Elsevier, NY, p. 383
- [53] **Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A. M., Geissler, E.**, 1989. Scattering and swelling properties of inhomogeneous polyacrylamide gels *Macromolecules*, **22**,3356-3361.
- [54] **Candou, S., Bastide, J., Delsantini M.**, 1982. Structural, elastic, and dynamic Properties of swollen polymer networks, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 27-71.
- [55] **Matsumoto, A., Asai, S., Shimizu, S., Aota, H.**, 2002. Free-radical cross-linking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds 2. steric effect on gelation in the copolymerization of allyl methacrylate with several alkyl methacrylates, *European Polymer Journal*, **38**, 863-868.

- [56] **Okay, O., Durmaz, S.**, 2002. Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels, *Polymer*, **43**, 1215-1221.
- [57] **Funke W, Okay O, Joos-Muller B.**, 1998. Microgels- intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure , *Advances in Polymer Science* **136**,139-234
- [58] **Okay O, Kurz M, Lutz K, Funke W.**, 1995, Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-radical Crosslinking Polymerization of 1,4-Divinylbenzen, *Macromolecules* **28**, 2728 – 2737
- [59] **Okay, O.**, 2000, Macroporous Copolymer Networks, *Progress in Polymer Science* **25**, 711-779
- [60] **Okay, O.**, 1994. Kinetics of gelatin in free radical crosslinking copolymerization, *Polymer*, **35**, 2613-261
- [61] **Okay, O., Naghash, H.J., Capek, I.**, 1995. Free-radical crosslinking copolymerization: effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion, *Polymer*, **36**, 2413-2419.
- [62] **Eisenberg, H.**, Intensity studies in multicomponent solutions, New York, U.S.A.
- [63] **Debye P.J.**, 1959. Angular Dissymmetry of the Critical Opalescence in Liquid Mixtures, *J Chem Phys* **31**:680-687
- [64] **Bueche F.**, 1970, Light scattering from swollen gels *J Colloid Interface* , **33**:61-66
- [65] **Hecht Tobita H, Hamielec A.E.**, 1990. Crosslinking kinetics in polyacrylamide Networks, *Polymer* ;**31**:1546-1552
- [66] **Debye, P., Bueche, A. M.**, 1949. Scattering by an inhomogeneous solid, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518-525
- [67] **Sayil C, Okay, O.**, 2001, Macroporous poly(N-isopropyl) acrylamide networks: Formation conditions, *Polymer*, **42**, 7639 - 7652
- [68] **Durmaz, S., Okay, O.**, Polymer 2000, Acrylamide / 2-acrylamido- 2- methyl propane sulfonic acid sodium salt –based hydrogels: Synthesis and characterization *Polymer* **41**, 3693-3704
- [69] **Baumgaertner, A.**, Picot,,1989, Molecular Basis of Polymer Networks; Springer-VerlaBerlin.
- [70] **Horkay, F., Hecht, A. M., Geissler, E.**,1994, Small Angle Neutron Scattering in Poly(vinyl alcohol) Hydrogels *Macromolecules*, **27**,1795-1798
- [71] **Higgins, J. S., Benoit, H. C.**, Polymers and Neutron Scattering; Clarendon Press: Oxford, 1994, 27, 1795

- [72] **Shibayama, M., Tanaka, T. J.** 1992. Small angle neutron scattering study on poly(N-isopropyl acrylamide) gels near their volume-phase transition temperature, *Chem.Phys.* **97**, 6829-6841
- [73] **Wu, W., Shibayama, M., Roy, S., Kurokawa, H., Coyne, L. D., Nomura, S., Stein, R.S.**,1990, Physical gels of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions: a small-angle neutron-scattering study *Macromolecules* ,**23**,2245-2251
- [74] **Flory, P.J.**, 1953. Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, NY: Cornell University Press.
- [75] **Treloar, L.R.G.**, 1975. The Physics of Rubber Elasticity, University Press, Oxford.
- [76] **Okay O, Sarıoık SB.** 2000; Swelling Behavior of Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Hydrogels in Aqueous Salt Solutions: Theory versus Experiments *Eur. Polymer J.* **36**, 393-399
- [77] **Okay O, Balımtas NK, Naghash HJ.**, 1997, Effects of cyclization and pendant vinyl group reactivity on the swelling behavior of polyacrylamide gels *Polymer Bulletin* **39**, 233-239
- [78] **Naghash HJ, Okay O.**, 1996. Formation and structure of polyacrylamide gels *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 971-979
- [79] **Baselga J, Liorente MA, Hernandez – Fuentes I, Pierola IF.**, 1989, Polyacrylamide gels. Process of network formation *Eur Polym J* **25**:477-480
- [80] **Hecht AM, Duplessix R, Geissler E.**, 1985. Structural inhomogeneities in the range 2.5-2500 .ANG. in polyacrylamide gels *Macromolecules*,**18**:2167-2173
- [81] **Okay O, Kurz M, Lutz K, Funke W.**, 1995. Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-radical Crosslinking Polymerization of 1,4-Divinylbenzen, *Macromolecules* **28**, 2728 - 2737
- [82] **Elliott JE, Bowman CN.**, 1999. Kinetics of Primary Cyclization Reactions in Cross-Linked Polymers: An Analytical and Numerical Approach to Heterogeneity in Network Formation, *Macromolecules*, **32**:8621-8628
- [83] **Elliott JE, Anseth JW, Bowman CN.** Kinetic modeling of the effect of solvent concentration on primary cyclization during polymerization of multifunctional monomers, *Chem Eng Sci* 2001;**56**:3173-3184
- [84] **Elliott JE, Bowman CN.**, 2001, Monomer Functionality and Polymer Network Formation, *Macromolecules*;**34**:4642-4649
- [85] **Tobita H, Hamielec AE.** Crosslinking kinetics in polyacrylamide networks *Polymer* 1990; **31**:1546-1552

- [86] **Tanaka, T.**, Collapse of Gels and the Critical Endpoint, *Phys. Rev Lett* 1978,**40**,820-823.
- [87] **Zurimendi JA, Guerrero SJ, Leon V.**, 1984 The determination of the degree of hydrolysis in poly(acrylamides): simple methods using C^{13} n.m.r., and elementary analysis, *Polymer* **25**:1314-1316
- [88] **Takata SI, Norisuye T, Shibayama M.**, 1999. Preparation Temperature Dependence and Effects of Hydrolysis on Static Inhomogeneities of Poly(acrylamide) Gels *Macromolecules*, **32**:3989-3993
- [89] **Ilavsky M, Hrouz J, Stejskal J, Bouchal K.** 1984. Phase transition in swollen gels. 6. Effect of aging on the extent of hydrolysis of aqueous polyacrylamide solutions and on the collapse of gels, *Macromolecules*, **17**:2868-2874
- [90] **Frenkel J.**, 1940. A Theory of Elasticity, Viscosity and Swelling in Polymeric Rubberlike Substances, *Rubber Chem Technol.* **13**:264-274
- [91] **Ying Q, Wu G, Chu B, Farinato R, Jackson L.**, 1996. Laser Light Scattering of Poly(acrylamide) in 1 M NaCl Aqueous Solution *Macromolecules*, **29**:4646-4654
- [92] **Durmaz S, Okay O.** Polymer 2002 Charge density dependence of elastic modulus of Stron polyelectrolyte hydrogels *Polymer* **43**, 1215-1221
- [93] **Baker, J. P., Hong, L. H.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M.** 1994. Effect of Initial Total Monomer Concentration on the Swelling Behavior of Cationic Acrylamide-Based Hydrogels *Macromolecules* **27**, 1446-1454

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Dil ve İnkılap Tarihi Fakültesi İngilizce bölümünde İngilizce eğitimi gördü. 1994 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı ve 1996 yılında bu öğrenimi tamamladı. 1996 yılında aynı fakültenin Fiziksel Kimya Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak atandı ve aynı fakültenin Kimya bölümünde doktora öğrenimine başladı. 1996 yılından beri aynı anabilim dalında araştırma görevlisidir.
