İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN HİDROFOBİK MODİFİYE POLİAKRİLAMİD HİDROJELİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE BİLEŞENLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslıhan ARĞUN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN HİDROFOBİK MODİFİYE POLİAKRİLAMİD HİDROJELİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE BİLEŞENLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslıhan ARĞUN
(509101051)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **509101051** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aslıhan ARĞUN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN HİDROFOBİK MODİFİYE POLİAKRİLAMİD HİDROJELİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE BİLEŞENLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Oğuz OKAY** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Candan ERBİL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yard. Doç. Dr. M. Murat ÖZMEN Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

Sevgili Aileme,

ÖN SÖZ

Sabır ve hoşgörü ile bana yol gösteren, destekleyen ve her türlü olanağı sunan sayın hocam Prof. Dr. Oğuz OKAY'a en derin sevgi ve saygılarımı ifade etmek isterim. Araştırma grubumuza dahil olmakla hep gurur duydum. Yüksek lisans çalışmam süresince bilim heyecanı, çalışma disiplini ve etiğine yakından şahit olup hayran olduğum sayın hocama, araştırma grubumuzda geçirdiğim her bir an için minnettar olduğumu ve elimden geldiğince kendisini örnek aldığımı ve alacağımı samimiyetle bildirmek isterim.

Varlıkları ile doğuştan şanslı olmamı sağlayan, gösterdikleri sevgi, sabır, anlayış, verdikleri destek, özveri ve cesaret ile yaşadığım her anı mutlandıran annem Ümmühan ARĞUN, babam Turhan ARĞUN ve ablam Neslihan ARĞUN'a teşekkür ve sevgilerimi iletirim.

Dimdik duruşunu örnek aldığım ve gurur duyduğum, bana güçlü bir birey olmayı öğreten, sevgi ve desteği ile hep yanımda olan sevgili halam, Şadiye ARĞUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim dönemim sayesinde tanıma şansı bulduğum, hep enerjik ve güler yüzlü olan, cesur duruşunu örnek aldığım, çok değerli arkadaşım Deniz CEYLAN TUNCABOYLU'ya, hayatımın birçok ilk ve dönüm noktasını paylaştığım, bütün iyi niyeti ile hep yanımda ve benim için arkadaştan öte olan Pınar KARACAN'a, kendisiyle tanışmış olmayı yüksek lisans hayatımın en önemli kazançlarından saydığım sevgili arkadaşım Gizem AKAY'a ve uzak da kalsak hep yanımda hissettiğim, kadim dostum Münteha Nur SONUÇ'a içten teşekkür ederim.

Polimerik Jeller Araştırma Laboratuvarı'ndaki çalışmalarım sırasında tanıma fırsatı bulduğum, laboratuvarımızda geçmişte çalışmış ve şu anda çalışan, hayatımın önemli ve çok değerli birer parçası olan, kısa zamanda çok şey paylaştığım, İstanbul'daki ailem saydığım tüm arkadaşlarıma en samimi teşekkürlerimi iletmek isterim.

Ayrıca, yüksek lisans çalışmam boyunca bursumu sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu), kısmen destekleyen TÜBA'ya (Türkiye Bilimler Akademisi) ve bilimsel etkinliklere katılımımı destekleyen İTÜ'ye (İstanbul Teknik Üniversitesi) teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2013 Aslıhan ARĞUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR VE SEMBOLLER ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **7**
2.1 Yüzey Aktif Madde (Surfaktan) 7
2.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler 8
2.1.2 İyonik olmayan (non-iyonik) yüzey aktif maddeler 8
2.1.3 Katyonik yüzey aktif maddeler 9
2.1.4 Zwitter iyonik yüzey aktif maddeler 9
2.2 Misel Oluşumu 10
2.3 Misel Türleri ve Büyüme Özellikleri 13
2.4 Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) 17
2.5 Hidrojeller 22
2.5.1 Çapraz bağ türüne göre hidrojeller 23
2.5.2 Üstün özelliklerine göre hidrojeller 23
2.5.2.1 Mekanik direnci yüksek hidrojeller 24
2.5.2.2 Kendi kendini onarma 27
Otonom olmayan, içsel kendini onarma davranışı 29
Otonom, dışsal kendini onarma davranışı 31
2.6 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşturulan Hidrojeller 34
2.6.1 Miseller kopolimerizasyonu 36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **41**
3.1 Malzemeler 41
3.1.1 Çözünürlük denemeleri ve hidrojel sentezinde kullanılan kimyasallar 41
3.1.1.1 Monomerler 42
Hidrofilik monomer 42
Akrilamid 42
Hidrofobik monomerler 42
Lauril metakrilat 42
Stearil metakrilat 42
Oktadesil akrilat 43
Dokosil akrilat 43
3.1.2 Hidrojellerin yüzey aktif madde derişimlerinin ayarlanması için kullanılan kimyasallar ve malzemeler 43
3.2 Çözünürlük Denemesi Serilerinin Hazırlanışı - Çözünürlük Ölçümü 44
3.3 Hidrojel Sentezi 44

3.4 Hidrojellerin SDS Derişiminin Değiştirilmesi 45
4. KARAKTERİZASYON 47
4.1 UV-Vis Spektroskopisi ile Çözünürlük Ölçümü 47
4.2 Universal Test Cihazı ile Çekme Ölçümleri 47
4.2.1 Tek eksenli çekme testi 47
4.2.2 Tek eksenli döngüsel çekme testi 48
5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER 49
5.1 UV- Vis Spektrofotometresi ile Çözünürlük Çalışması 49
5.1.1 Stearil metakrilatın (C17.3M) çözünürlüğü 50
5.1.2 Oktadesil akrilatın (C18A) çözünürlüğü 52
5.1.3 Dokosil akrilatın (C22A) çözünürlüğü 53
5.1.4 Dokosil akrilat (C22A) monomeri için uygulanan ek prosedür 54
5.1.5 Lauril metakrilatın (C12M) çözünürlüğü 57
5.1.6 Yüksek NaCl konsantrasyonlarındaki çözünme davranışı 58
5.1.7 Monomerlerin çözünürlük ölçümlerine ait sonuçların karşılaştırılması ... 64
5.2 HMPAAm Hidrojellerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi 69
5.2.1 Farklı SDS konsantrasyonlarında HMPAAm eldesi 69
5.2.1.1 Hidrojellerin SDS derişimlerinin ayarlanması için yöntem seçimi 69
5.2.1.2 Hidrojellerin SDS derişimlerinin ayarlanması 71
5.2.1.3 Hidrojellerin m_{rel} değerlerinin değişimi 73
5.2.1.4 Farklı SDS konsantrasyonlarındaki jellerin homojenleştirilmesi 74
5.2.1.5 PEG konsantrasyonunun ayarlanması 76
5.2.2 Farklı SDS derişimlerindeki HMPAAm jellerinin mekanik ölçümleri..... 77
5.2.2.1 Çekme testleri 77
Tokluk hesabı 79
Modül hesabı 81
5.2.2.2 Döngüsel çekme testleri 85
Histeresis ve esneklik (rezilyans) enerjisi 87
Sentez sonrası hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi 90
% 5 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi .. 92
SDS içermeyen hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi 94
SDS içeren ve içermeyen jellerin döngüsel çekme sonuçlarının karşılaştırılması 96
6. SONUÇLAR 103
KAYNAKLAR 107
ÖZ GEÇMİŞ 119

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

HMPAAm : Hidrofobik Modifiye Poliakrilamid
AAm : Akrilamid
HM : Hidrofobik Monomer
HA : Hidrofobik Asosiyasyon
SDS : Sodyum dodesil sülfat
NaCl : Sodyum klorür
KMK : Kritik Misel Konsantrasyonu
C12M : Lauril metakrilat
C17.3M : Stearil metakrilat
C18A : Oktadesil akrilat
C22A : Dokosil akrilat
% T : % Geçirgenlik (% Transmittance)
T : Tokluk
P35 : Misel çözeltisi hazırlama sıcaklığı 35 ^{o}C olan prosedür
P50 : Misel çözeltisi hazırlama sıcaklığı 50 ^{o}C olan prosedür
ξ_H : Hidrodinamik koralasyon uzunluğu
$\%\ s$: % Çözünürlük (% Solubility)
T_K : Krafft sıcaklığı/noktası
K_P : Krafft sıcaklığı/noktası (Krafft point)
N_{Agg} : Agregasyon sayısı
N_H : Misel başına düşen hidrofob sayısı
S : Polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok sayısı
f_{HM} : Monomer karışımındaki hidrofobik monomerin mol kesri
N : Polimerin zincir uzunluğu
ΔH : Entalpi değişimi
ΔG : Serbest enerji değişimi
ΔS : Entropi değişimi
APS : Amonyum persülfat
TEMED : *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin
C_o : Başlangıç monomer konsantrasyonu
m : Şişmiş jel kütlesi
m_o : Sentez sonrası jel kütlesi
m_{rel} : Şişmiş jelin sentez sonrası jele oranı, göreceli şime oranı
PEG : Polietilen glikol
t : Zaman
E : Young modülü
λ : Deformasyon oranı
σ : Gerilim
σ_{nom} : Nominal, mühendislik gerilim
σ_{eng} : Nominal, mühendislik (engineering) gerilim
σ_R : Esneklik, rezilyans (resilence) sınırı gerilimi
ε : Gerinim
ε_R : Esneklik, rezilyans (resilience) sınırı gerinimi

l	**:** Yük uygulanmış jel örneğinin boyu
l_o	**:** Yük uygulanmamış jelin boyu, jelin başlangıç boyu
Δl	**:** Yük uygulanmış jelin, yük uygulanmamış, başlangıç, boyundan farkı
F	**:** Yaya uygulanan kuvvet
k	**:** Yay sabiti
x	**:** Yayın uzama miktarı
TP	**:** Topolojik
NC	**:** Nanokompozit
DN	**:** Çift ağ yapı (Double Network)
MMSs	**:** Makro moleküler mikro kürecikler
SR	**:** Kayan halka (Slide ring)
PA	**:** Foto aktif
U_{Tokluk}	**:** Tokluk enerjisi
U_{Hys}	**:** Histeresis enerjisi
U_{xl}	**:** Tek hidrofobik asosiyasyon koparmak için gerekli enerji
U_R	**:** Esneklik (rezilyans) enerjisi
$\% R$	**:** % Esneklik (rezilyans) oranı
U_T	**:** Tersinirlik enerjisi
U_{TDef2}	**:** 2. döngüde uygulanan toplam elastik ve plastik deformasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : SDS'nin sulu çözeltilerinin NaCl varlığı ve yokluğunda, farklı sıcaklıklarda ölçülen KMK'ları. 19
Çizelge 2.2 : SDS'nin sulu çözeltilerinin farklı NaCl derişimlerinde ölçülen N_{Agg} değerlerine ait çizelge. 19
Çizelge 3.1 : SDS derişimi ayarlaması için gerekli, saf su içerisinde bekleme süreleri ve büzücü dış çözelti içeriği. 45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Polimerik ağ yapının şematik gösterimi. 1
Şekil 1.2 : Hidrofobik modifiye hidrojelin ve çapraz bağın şematik gösterimi. 5
Şekil 2.1 : Amfifilik molekülün şematik gösterimi. 7
Şekil 2.2 : Misel oluşturabilen yüzey aktif maddelerin (surfaktan) derişime bağlı değişen fiziksel özelliklerin şematik gösterimi. KMK: Kritik misel konsantrasyonu. [79].....10
Şekil 2.3 : Yüzey aktif madde (surfaktan) molekülünün (unimer), unimerlerin bir araya toparlanma davranışının ve küresel misel oluşumunun şematik gösterimi.....11
Şekil 2.4 : Krafft noktası (K_P) bölgesinde, yüzey aktif madde (surfaktan) çözünürlüğünün sıcaklığa bağlılığını gösteren grafik. KMK: Kritik misel konsantrasyonu. [80].....12
Şekil 2.5 : Misel oluşumunun şematik gösterimi. T_K: Krafft sıcaklığı, $C_{surfaktan}$: Surfaktan derişimi, KMK: Kritik misel konsantrasyonu. 13
Şekil 2.6 : Misel türlerinin şematik gösterimi. [60] 15
Şekil 2.7 : Büyük misellerin seyreltikten, örtüşme derişimi olan yarı seyreltik çözeltiye dönüşümünün şematik gösterimi. ϕ: hacim kesri, ϕ^*: örtüşme hacim kesri. [60].....16
Şekil 2.8 : NaCl derişimi artışı ile büyüyen SDS misellerinin dönüştüğü şekiller şematik olarak gösterilmiştir. 20
Şekil 2.9 : SDS-NaCl çözeltilerinin 35 ^oC'deki hidrodinamik koralasyon uzunluğu (ξ_H) ve NaCl derişiminin fonkiyonu olarak stearil metakrilat (C17.3M) çözünürlüğü (% *s*) ölçümü şematik olarak gösterilmiştir. [28].....21
Şekil 2.10 : (1): Kimyasal çapraz bağ noktaları ile slide-ring (SR) jel çapraz bağ noktalarının çekme dayanımı davranışı karşılaştırması. (2): Sekiz şeklindeki SR jel çapraz bağ noktalarının şematik gösterimi. (3): SR jele ait sentez sonrası şimiş ve kuru jel örneklerinin fotoğrafı. [39,110] 25
Şekil 2.11 : Nanokompozit jelin şematik yapısı ve gerilebilir, tok jel örneğnin çekme (a), bükme (b), düğümleme (c) ve düğümleyerek çekme (d) fotoğrafları. [39].....26
Şekil 2.12 : İlk ağ yapı olarak poli (2-akrilamido-2-propanelsülfonik asit) (PAMPS), ikinci ağ yapı olarak poliakrilamidin kullanıldığı çift ağ yapılı (DN) sistem ile PAMPS jelinin basma testi kaşılaştırması. % 92 deforme edilen DN, PAMPS ve PAAm jellerinin tek eksenli basma testi sonuçlarının şematik gösterimi. [34,39] 27
Şekil 2.13 : Sentetik ve biyolojik kendini onarma davranışının evrelerinin gösterimi. Kendini onarma davranışının sentetik ve biyolojik sistemlerdeki zamana bağlı değişim grafikleri sistemlerin altında şematik olarak verilmiştir. [115,117].....28
Şekil 2.14 : Otonomik olmayan, içsel (sağda) ve otonomik, dışsal (solda) kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [115,117] 29

Şekil 2.15 : Çeşitli otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranış şekillerinin şematik gösterimi. [115,117,120].....30
Şekil 2.16 : İyonomerik polietilen ko-metakrilik asit (EMAA) polimerinin otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [117]...31
Şekil 2.17 : Dışsal kendini onarma davranışını sağlayan, mikrokapsüllerin (a), içi boş cam fiberlerin (b) ve mikro dolaşım sisteminin üç boyutlu ağ yapısının (c) gösterimi. [124,125].....32
Şekil 2.18 : Mikrokapsülleme yöntemi ile elde edilen otonom, dışsal kendini onarma davranışınına ait evreler şematik olarak gösterilmiştir. [131] 32
Şekil 2.19 : İçleri onarıcı yardımcı madde ile doldurulmuş, içi oyuk cam tüplerin, 1,2 ve 3 boyutlu (1D, 2D, 3D) istiflenmesi ile elde edilen, otonom, dışsal kendini onarabilen malzemelerin şematik gösterimi. [117,140,141].....33
Şekil 2.20 : Hidrojel üzerinde uygulanan kuvvet ile kimyasal çapraz bağın kırılışının ve fiziksel çapraz bağ yardımı ile kırılma enerjisinin jele yayılımının şematik gösterimi. (A): Kimyasal çapraz bağ. (B): Fiziksel (Hidrofobik modifiye) çapraz bağ. [48].....35
Şekil 2.21 : Miseller kopolimerizasyonunun işleyişi şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde, (○): hidrofilik monomeri, (●): hidrofobik monomeri, (—⊙): yüzey akti maddeyi ve (*): başlatıcıyı ifade etmektedir. [152] 36
Şekil 2.22 : Monomer özelliği taşıyan yüzey aktif madde (surfmer) kullanılarak gerçekleştirilen miseller kopolimerizasyonunun işleyişi şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde, (○): hidrofilik monomeri, (●): hidrofobik monomeri, (—⊙): yüzey aktif maddeyi ve (*): başlatıcıyı ifade etmektedir. [159].....38
Şekil 2.23 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen jelin şematik gösterimi. Şekilde, ( ): hidrofilik polimer zincirini (poliakrilamid-PAAm), ( ): polioksietilen akrilat (OP-4-AC) monomerini ve ( ): yüzey aktif maddeyi (sodyum dodesil sülfat-SDS) ifade etmektedir. [159].....39
Şekil 2.24 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen, fiziksel çapraz bağlı, yüksek gerinme oranlı, kendini onarabilen, hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojeli ağ yapısının kesit alanının şematik gösterimi. Şekilde, ( ) simgesi ile gösterilen madde, anyonik yüzey aktif madde, sodyum dodesil sülfattır (SDS). [21].....39
Şekil 2.25 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen, fiziksel çapraz bağlı, yüksek gerinme oranlı, hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hirojelinin otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [161].....40
Şekil 3.1 : Sodyum dodesil sülfatın (SDS) yapısı.....41
Şekil 3.2 : Amonyum persülfatın (APS) yapısı. 41
Şekil 3.3 : Akrilamidin (AAm) yapısı.....42
Şekil 3.4 : Lauril metakrilatın (C12M) yapısı. 42
Şekil 3.5 : Stearil metakrilatın (C17.3M) yapısı.....42
Şekil 3.6 : Oktadesil akrilatın (C18A) yapısı. 43
Şekil 3.7 : Dokosil akrilatın (C22A) yapısı. 43
Şekil 3.8 : Polietilen glikolün (PEG) yapısı. 43
Şekil 4.1 : Universal test cihazı ile çekme testi yaparken kullanılan aparatlar ve yöntem. 48
Şekil 5.1 : SDS-NaCl çözeltileri içerisinde hidrofobların çözünürlüklerinin belirlenmesi. C17.3M hidrofobik monomeri için 35 °C'deki SDS (% 7

ağ/hac)-NaCl (0,5M) çözeltisine ait ölçümlerle hazırlanmış örnek gösterim. 50
Şekil 5.2 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C17.3M konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ºC (A), 24 ºC (B). (C): C17.3M monomerinin iki farklı sıcaklıktaki SDS-NaCl çözeltilerindeki çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac). 51
Şekil 5.3 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C18A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ºC (A), 24 ºC (B). (C): C18A monomerinin iki farklı sıcaklıkta SDS-NaCl çözeltisinde çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac). 52
Şekil 5.4 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C22A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ^{o}C (A), 24 ^{o}C (B). (C): C22 monomerinin iki farklı sıcaklıkta, SDS-NaCl çözeltisinde çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac). 53
Şekil 5.5 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C22A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları grafiklerin üzerinde belirtilmiştir. Sıcaklık: 50 ^{o}C (A), 35 ^{o}C (B), 24 ^{o}C (C). 54
Şekil 5.6 : (A): 0,5 M NaCl konsantrasyonundaki SDS çözeltilerinin ek prosedür (P50) ile elde edilen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimleri (B): 0,5 M NaCl konsantrasyonundaki SDS çözeltilerinin genel prosedür (P35) ile elde edilen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimleri (C): 0,5 M NaCl-SDS çözeltilerinin P35 ile 35 ºC'de (P35/35) ve P50 ile 50 ºC'de (P50/50) ölçülen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimi (D): 0,5 M NaCl-SDS çözeltilerinin P35 ile 35 ºC'de (P35/35) ve P50 ile 35 ºC'de (P50/35) ölçülen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimi. 55
Şekil 5.7 : (A): C22A monomerinin SDS-NaCl (0-1.2 M) çözeltisinde, 50 ºC'den sırasıyla 35 ve 24 ºC'ye soğutulması (P50) ile ölçülen en yüksek çözünürlük değerlerinin NaCl derişimi ile değişimi. (B): P50 ve P35 ile alınan en yüksek çözünürlüğe karşı NaCl derişimi ölçümlerinin karşılaştırılmasına ait grafik. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac). 56
Şekil 5.8 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C12M konsantrasyonu ile değişimi. NaCl (M) derişimleri şekil (A, B) üzerinde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ^{o}C (A), 24 ^{o}C (B). (C): C12M monomerinin 35 ve 24 ^{o}C'de, SDS çözeltilerindeki çözünürlüğününNaCl derişimine bağlı değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac). 57
Şekil 5.9 : (A): SDS-NaCl çözeltilerinin 500nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C17.3M derişimi ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekil üzerinde belirtilmiştir. (B): 0,8 M NaCl derişiminde C17.3M monomeri içeren transparan ve SDS'nin kristallenmesi/çökmesi ile bulanıklaşmış çözeltiler. Sıcaklık: 24 ºC. ...60

Şekil 5.10 : SDS-NaCl (0,8 M) ile C17.3M çözünürlük denemesi için hazırlanmış çözeltiler. Hidrofobik monomerin, % C17.3M ağ/hac miktarları şekil üzerinde belirtilmiştir. (A): Soğuma sırasında SDS'nin kristallenerek çökmesi nedeni ile bulanıklaşan çözelti, (B): Transparan çözelti, (C): Faz ayrımı başlangıcı gözlemlenen çözelti, (D): Çözünmeyen monomer nedeniyle bulanıklaşmış çözelti. Sıcaklık: 24 ºC. 61
Şekil 5.11 : Bütün monomerlere ait, 35 ºC'den 24 ºC'ye soğutulmuş SDS–NaCl çözeltilerinin çözünürlük eğrileri. (A): 0,8 M ve (B): 1,2 M NaCl konsantrasyonları için çizilmiştir. (C): 0,8 M NaCl konsantrasyonundaki C17.3M ölçümü üzerinde üç çözünürlük bölgesinin örnek gösterimi. ...62
Şekil 5.12 : Hidrofobik monomerlerin 35 ve 24 ºC'deki misel çözeltileri içerisindeki en yüksek çözünürlük değerlerinin NaCl derişimi ile değişiminin karşılaştırmasını gösteren grafikler. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac) (A): Bütün monomerlerin karşılaştırması (C12M (○), C17.3M (◊), C18A (□) ve C22A (Δ)), (B): Metakrilat grubu içeren monomerlerin karşılaştırması (C12M ve C17.3M), (C): Akrilat grubu içeren monomerlerin karşılaştırması (C18A ve C22A). 65
Şekil 5.13 : Hidrofobik monomerlerin, 35ºC ve 24ºC'deki, SDS-NaCl çözeltileri içerisindeki en yüksek çözünürlük değerlerinin sütun grafiği ile karşılaştırılması. 66
Şekil 5.14 : Hidrofobik monomerlerin (HM) 0,5 M NaCl derişiminde, 35 ºC ve 24 ºC'deki en yüksek çözünürlük değerlerinin sütun grafiği ile karşılaştırılması. 67
Şekil 5.15 : HMPAAm hidrojelinin ağ yapısına ait resimli gösterim. Misel, hidrofobik ve hidrofilik monomere ait semboller şekil üzerinde gösterilmiştir. 70
Şekil 5.16 : HMPAAm hidrojelinin yüzey aktif madde derişiminin sentez aşamasında değiştirilmesi ile çapraz bağ sayısı ve hidrofobik blok uzunluğunda oluşacak değişimi sembolize eden resim. : Küresel misel, : Solucan benzeri misel, : NaCl, : C17.3M (Hidrofobik monomer). Monomer derişimleri C_o: % 10 ağ/hac, C17.3M: % 2 mol olarak sabitlenmiştir. 70
Şekil 5.17 : Farklı süreller boyunca su içerisinde tutulan HMPAAm hidrojellerinin şişerken SDS salımı yapmaları nedeniyle oluşan SDS derişimi düşüşünün ifade edildiği şema. (A): Sentez sonrası durumda hava ortamında t = 0 sa anındaki jel, (B): t = 4,8 sa, (C): t = 12 sa, (D): t = 16,8 sa ve (E): t = 192 sa (8 gün) anında saf su içerisindeki jel. 72
Şekil 5.18 : SDS salımının neden olduğu farklı şişme oranlarına sahip HMPAAm jellerinin fotoğrafları. Jellere ait özellikler şekil üzerinde belirtilmiştir. Jellerin fotoğrafların aynı mesafeden çekilmiştir.....73
Şekil 5.19 : HMPAAm hidrojelinin saf su içerisindeki zamana bağlı şişme davranışı.....74
Şekil 5.20 : SDS-PEG-NaCl çözeltilerine batırılması için hazırlanan, yılan derisi diyaliz tüpü (3500 MWCO) içerisine alınmış, HMPAAm hidrojeli.....75
Şekil 5.21 : % 5 ağ/hac SDS içeren, m_{rel} değeri 3,2±0,1 olan hidrojel örneklerinin % 5 ağ/hac SDS – 0,5 M NaCl - % 30-3 ağ/hac PEG çözeltileri varlığında gösterdiği m_{rel} değişimine ait grafik. % PEG ağ/hac miktarları şekil üzerinde belirtilmiştir. 76

Şekil 5.22 : % 7 ile 0 ağ/hac aralığındaki derişim oranlarında SDS içeren, m_{rel} değeri 1±0,1 olan hidrojel örneklerinin çekme ölçümleri sonucu elde edilen gerilme (σ) - % Uzama (% gerinim ya da % ε) grafiği. Sıcaklık: 25 ^{o}C. 78
Şekil 5.23 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonucu elde edilen örnek gerilim (σ) - gerinim oranı (λ) grafiği. Şekilde % 7 ağ/hac SDS içeren jel örneğine ait sonuç gösterilmiştir. 79
Şekil 5.24 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonuçları değerlendirilerek hesaplanan toklukların SDS derişimine karşı değişimi grafiği. Kırmızı oklar tokluğun artış yönünü göstermektedir. 80
Şekil 5.25 : İdeal elastik davranan malzemeler için gerilim-gerinim grafiği üzerinde Young modülü gösterimi. 81
Şekil 5.26 : % 7 ağ/hac SDS içeren hidrojele ait σnom - % ε grafiği üzerinde E hesabı yapılan parçanın örnek gösterimi. 82
Şekil 5.27 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonuçları değerlendirilerek hesaplanan Young modüllerinin SDS derişimine karşı değişimi grafiği. Kırmızı ok ile %1 ile %0 ağ/hac aralığındaki SDS derişimlerindeki keskin modül artışı işaret edilmiştir. 83
Şekil 5.28 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonucu hesaplanan çeşitli mekanik özelliklerinin SDS derişimine karşı değişimlerini gösteren grafik. Grafik üzerindeki Kırmızı: Young modülü (E), Yeşil: $\lambda_{(\text{kopma anı})}$, Mavi: çekme dayanımı ($\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$) ve Sarı: tokluk değerlerini ifade etmektedir. 84
Şekil 5.29 : Hidrojel örneğine uygulanan döngüsel çekme testinin şematik anlatımı ve döngülerin grafik üzerinde gösterimi. (A): Döngünün yükleme basamağı, (B): Döngünün yük boşalması basamağı. (A1): Başlangıç konumu, orjinal jel, (A2): Yükleme ile gerilmiş jel örneği, (B3): Yük boşalması ile kısalan jel, (B4): Başlangıç konumuna dönen, deforme olmuş jel, (5): Jelin kendini onarması için tanınan bekleme süresi, (6): Deformasyonu onarıp, orjinal şeklini geri kazanan jel. 2. döngünün başlangıcıdır. 86
Şekil 5.30 : Histeresis (U_{hys} - gri alan) ve rezilyans (U_R - sarı alan) enerjilerini gösteren alanların grafik üzerindeki şematik gösterimi. 88
Şekil 5.31 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan, SDS derişimi % 7 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C. 90
Şekil 5.32 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan SDS derişimi % 5 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom})- gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C. 92
Şekil 5.33 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan SDS derişimi 0 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C. 95
Şekil 5.34 : % 400 gerinim uygulanan hidrojelin iki döngüsü üzerinde, 7 dk bekleme ile kazanılan tersinirlik enerjisinin hesaplanabilmesi için bilinmesi gereken enerjilerin hesaplandığı alanların şematik gösterimi. (A): Uygulanan ardışık 2 döngü, (B): İlk döngü sonucu deformasyon ile yayılan enerji (U_{hys}), (C): İlk döngüde jel yapısında absorbe edilen ve döngü sonunda geri verilen enerji, esneklik/rezilyans (U_R), (D): Bekleme

sonrasında, döngü 2 ile uygulanan toplam yük, başka bir deyişle döngü 2'ye ait elastik ve plastik deformasyonun toplamı. Sıcaklık: 25 ^{o}C'dir. .97
Şekil 5.35 : % 400 gerinim uygulanan hidrojelin ardışık iki döngüsü üzerinde, döngüler arasında 7 dk bekleme ile geri kazanılan tersinirlik oranının SDS derişimine bağlı değişimi. 98
Şekil 5.36 : % 7 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojelin (referans jel) ardışık ve artan deformasyon oranlarındaki davranışı. 99
Şekil 5.37 : % 7 ağ/hac SDS içeren hidrojele (referans jel), altı farklı deformasyon oranında (λ) uygulanan ardışık döngüler. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C. 100
Şekil 5.38 : % 0 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojelin ardışık ve artan deformasyon oranlarındaki davranışı. 101
Şekil 5.39 : % 0 ağ/hac SDS içeren (SDS'siz) hidrojele, sekiz farklı deformasyon oranında (λ) uygulanan ardışık döngüler. Uygulanan λ değerleri 1'den başlayıp 9'a kadar birer birer artmaktadır. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 $^{oC.}$ 101

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN HİDROFOBİK MODİFİYE POLİAKRİLAMİD HİDROJELİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE BİLEŞENLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojeller, kısmen ya da tamamen hidrofilik olan üç boyutlu polimerik ağ yapısı sayesinde içerisinde kuru ağırlığının onlarca katı suyu tutabilen, böylece hem katı hem de sıvı özelliği gösterebilen ilginç malzemelerdir. Yumuşak olmaları ve viskoelastik davranışları nedeniyle biyolojik dokulara oldukça benzerler. Bu nedenle tıp, farmakoloji ve tarım gibi bir çok alanda kullanılmasının yanısıra, gelişmeye ve keşfedilmeye devam eden özellikleri ile farklı endüstriyel alanlarda da potansiyel uygulama alanları vardır. Kullanım alanına göre, farklı hidrojel tiplerine ihtiyaç duyulmaktadır. En çok aranan özelliklerin başında, mekanik dayanıklılık ve çevresel uyarılara hızlı cevap verme yer almaktadır. Bu özelliklerin geliştirilmesi için pek çok yeni araştırma yapılmış ve hala yapılmaktadır. Kullanım alanlarına göre büyüyen beklentiler ile her geçen gün biyolojik dokulara daha yakın özelliklere sahip hidrojeller tasarlanmaktadır.

Biyolojik dokular, insan aklı ile basitçe tasarlanamayacak kadar karmaşık sistemler içermektedir. Bu nedenle, biyolojik dokulara ait davranışlar ancak doğanın üstün tasarımları incelenerek taklit edilebilmektedir. Pek çok önemli endüstriyel, tıbbi ya da farmakolojik sorunun çözümü için doğadan esin alıp, biyolojik dokuların tasarımlarının taklit edilmesine biyomimetik denilmektedir. Biyomimetik davranışlar kazandırılmış hidrojeller, ideal biyomalzeme amacına ulaşılması için her geçen gün daha da geliştirilmektedir. Bir biyomalzemeden beklenen, yerine koyulduğu organ ya da dokunun onarılmasını ya da işlevinin yürütülmesini sağlamasıdır. İdeal bir biyomalzeme için amaçlanan ise, canlı bir dokunun yapısal ve işlevsel olarak bütün özelliklerini taşımasıdır. Günümüzde, ideal biyomalzeme sayılabilecek bir hidrojel ya da herhangi bir malzeme henüz geliştirilememiştir. Ancak, mekanik özellikleri ve uyaranlara hızlı tepki verebilmesi bakımından pek çok yeni hidrojel geliştirilmiştir. Henüz gelişmekte olan ve pek çok sorunun çözümünü kolayca sağlayan, biyomimetik davranış sergileyebilen hidrojeller üzerine ilgi her geçen gün artmakta ve kendi kendini onarma, şekil hafızası gibi heyecan verici özellikleri ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Hidrojelleri önemli kılan, biyolojik dokulara benzemesini sağlayan yüksek su içeriği, aynı zamanda hidrojelin mekanik dayanıklılığını da sınırlayan, kırılganlaştıran ve bazı uygulamalarda kullanımını engelleyen bir özelliktir. Sentetik hidrojeller, uygulanan kuvveti, ağ yapısının tamamına yayabilecek bir mekanizmaya ya da bu kuvvet altında zarar gördüğünde yapısını onarabilecek tersinir özelliğe sahip değildir.

Bu tezin amacı, özel bir teknik olan miseller kopolimerizasyonu yöntemi ile elde edilen, yüksek derecede gerinebilen, kendi kendini onarabilen hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojellerinin mekanik özelliklerini ve ağ yapı bileşenlerinin bu özellikler üzerine etkilerini incelemektir.

HMPAAm hidrojeli, hidrofilik monomer akrilamidin (AAm) az miktardaki hidrofobik monomerle (HM), miseller kopolimerizasyonu tekniği kullanılarak kopolimerleştirilmesi ile elde edilir. Bu teknikte, sulu ortamda hazırlanan sodyum dodesil sülfat (SDS) misel çözeltisinde çözündürülen hidrofobik monomer, hidrofilik monomer ile serbest radikal oluşturan başlatıcı eklenerek kopolimerleştirilir. Miseller içerisinde yüksek derişimde bulunan hidrofobik monomerler, hidrofilik polimer zincirlerine bloklar halinde katılırlar. Alkil zincir uzunluğu 4-12 karbona kadar olan akrilat ve metakrilat gruplu hidrofobik monomerler, AAm ile kolayca kopolimerleştirilebilirken, daha uzun alkil zincirli hidrofobik monomerler için durum çok zor olmaktadır. Bu durumu aşmak için, misel boyutlarının uzun alkil zincirli hidrofobik monomerleri yeterince çözebilecek kadar büyütülmesi gerekmektedir. Sıcaklık düşüşü ile misel boyutlarının arttığı bilinmektedir. Ancak, küresel, sıkı istiflenmiş SDS moleküllerinden oluşan misellerin büyütülebilmesi için SDS moleküllerinin iyonik baş grupları arasındaki itme kuvvetlerinin azaltılması da oldukça etkin bir yöntemdir. Anyonik baş gruplar arasındaki bu itme, çözeltiye eklenen NaCl ile azaltılabilmektedir. NaCl eklenerek büyütülmüş miseller içerisinde 12 karbondan daha uzun alkil grupları çözülebilmekte, böylece daha uzun hidrofobik bloklara sahip hidrofilik zincirlerden oluşan bir ağ yapı elde etmek mümkündür.

Tezin ilk bölümünde, HMPAAm hidrojelinin özelliklerini sentez aşamasında değiştirebilecek parametrelerden, monomer türü, NaCl derişimi ve sıcaklık incelenmiştir. Deneyler, lauril metakrilat (C12M), stearil metakrilat (C17.3M), oktadesil akrilat (C18A), dokosil akrilat (C22A) olmak üzere dört farklı monomer için, 0-1,2 M NaCl derişimindeki misel çözeltilerinde, 35 ve 24 ^{o}C'de olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Araştırma, 35 ^{o}C'de hazırlanan misel çözeltilerinde çözündürülen HM'lerin bu sıcaklıkta ve soğutulup sıcaklık 24 ^{o}C'ye getirildiğinde, görünür bölgede (500 nm) ölçülen bulanıklıkları değerlendirilerek yapılmıştır. Ölçümler sonucu elde edilen % geçirgenlik (transmittance, % T) değerlerinin HM derişimine karşı grafiğe alınması ile gözlemlenen keskin eğri büküm noktalarından, her HM'nin kendine özgü çözünürlük değerlerine ulaşılmıştır. HM'lerin çözünürlüğünün NaCl derişimi artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. HM'ler akrilat ve metakrilat grubu içeriğine göre dikkate alındığında, metakrilat grubu içeren HM'lerin sıcaklık düşüşü ile çözünürlüklerinin arttığı belirlenmiştir. Monomerler bütün sıcaklık ve NaCl derişimlerinde toplu olarak değerlendirildiğinde, çözünülük artışı sıralaması şu şekilde gözlemlenmiştir: C18A > C12M > C17.3M > C22A.

Tezin ikinci bölümünde, C17.3M monomeri ile hazırlanan, yüksek gerinme oranı ve kendini onarma gibi gelişmiş özelliklere sahip sentez sonrası HMPAAm hidrojellerinin mekanik özelliklerinin, SDS içeriği ile değişimi incelenmiştir. Sentez öncesinde yapılacak SDS derişimi değişimi, jel örneklerinin farklı ağ yapılara sahip olmasına sebep olacağından SDS içeriğinin etkisi etkin bir şekilde araştırılamayacaktır. Bu nedenle SDS derişimi değişiminin sentez sonrası jel üzerinde yapılması uygun olacaktır. Sentez sonrasında değişen SDS oranı ile özdeş ağ yapılar üzerindeki SDS içeriğinin etkisinin etkin bir şekilde değerlendirilebilmesi amaçlanmıştır. Sentez sonrası HMPAAm hidrojeli, hidrofilik polimer zincirleri içerisinde yer alan hidrofobik monomer bloklarından oluşan fiziksel çapraz bağ noktalarını çevreleyen ve hidrojel yapısına kimyasal bağlarla bağlı olmayan SDS moleküllerini saf su içerisinde zamanla salmaktadır. Bu salım sırasında jel içerisinde değişen iyonik dengeye göre, hidrojelin şişme oranı da değişmektedir. HMPAAm hidrojelinin saf su içerisindeki SDS salım mekanizmasından yararlanılarak, hidrojellerin SDS derişimleri değiştirilmiştir. Bu derişim değişiminin sebep olduğu

farklı iyonik kuvvetlerdeki hidrojeller, farklı şişme oranlarında jeller elde edilmesine yol açmıştır. HMPAAm hidrojellerini sadece farklı SDS derişimi parametresine göre inceleyebilmek için, saf sudan alınan hidrojeller, büzücü madde olarak polietilen glikol (PEG) içeren NaCl-SDS çözeltilerine batırılmaktadır. Bu yolla elde edilen özdeş ağ yapılı, farklı SDS derişimli jeller ile çekme dayanımı ve döngüsel çekme testleri yapılmıştır. Çekme dayanımı testleri ile, HMPAAm hidrojelinin kopma anındaki deformasyon oranı ($\lambda_{(kopma\ anı)}$), kopma anındaki çekme dayanımı ($\sigma_{nom(kopma\ anı)}$), Young modülü (E) ve tokluk bilgileri elde edilmiştir. Döngüsel çekme testleri ile ise, tersinirlik, esneklik ve kendini onarma davranışı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Elde edilen sonuçlar, SDS'nin, ağ yapının gelişmiş özellikleri üzerindeki önemli etkisini göstermiştir. SDS varlığında ulaşılan sonuçlar ile SDS tamamen yapıdan uzaklaştırıldığında ulaşılanlar oldukça farklıdır. SDS varlığında oldukça yüksek deformasyon oranlarına ulaşabilen HMPAAm hidrojeli SDS'si uzaklaştıkça daha tok ancak daha az gerinebilen bir malzemeye dönüşmüştür. Bu değişim, % 7 ağ/hac'den % 1'e düşerken yavaşça, % 1'den % 0 ağ/hac'e düşerken ise keskin bir şekilde gözlemlenmiştir. Döngüsel çekme testleri uygulanan % 7, 5 ve 0 ağ /hac SDS içeren hidrojellerde azalan SDS derişimi ile tersinirliğin, esnekliğin ve kendini onarma davranışının yitirildiği gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışması ile, kendini onarabilen, yüksek gerinme davranışı gösterebilen HMPAAm hidrojelinin mekanik özellikleri üzerinde, jel sentezinde kullanılan misel çözeltisinin NaCl derişimi ve sıcaklığının, hidrojelde kullanılacak HM türünün ve sentez sonrasında yapıdan gitgide uzaklaştırılan SDS'nin etkisi aydınlatılmıştır. HMPAAm hidrojelinin sahip olduğu gelişmiş özelliklerin, fiziksel çapraz bağ noktalarını çevreleyen SDS miselleri ile sağlandığı belirlenmiştir. Yapıdaki SDS derişimi ile kendini onarma, gerinme, tokluk, tersinirlik, esneklik gibi özelliklerin doğrudan etkilendiği ve kontrol edilebildiği saptanmıştır.

EFFECT OF INGREDIENTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF SELF-HEALING, HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLYACRYLAMIDE HYDROGELS

SUMMARY

Self-healing is a common phenomenon observed in most biological materials such as skin, bones, and wood. Autonomous damage repair and resulting healing in such materials often involve an energy dissipation mechanism created by reversible breakable bonds due to the so-called sacrificial bonds that break and reform dynamically before the fracture of the molecular backbone. In recent years, numerous studies have been conducted to add the self-healing property in synthetic materials. The encapsulation approach is based on the introduction of microcapsules containing materials. Release healing agent within the of the healing agent in case of microcrack repairs the materials. The use of reversible chemistry is another approach to obtain self-healing materials. Hydrogen-bonding interactions, metal-ligand coordination, disulfide links have been shown to be useful to create self-healing materials.

Recently, a simple strategy was presented from our research group to create strong hydrophobic interactions between hydrophilic polymers leading to the production of self-healing polyacrylamide (PAAm) hydrogels. To generate long-lived intermolecular hydrophobic associations making self-healing efficient, blocks of large hydrophobes were incorporated into the hydrophilic PAAm backbone via micellar polymerization technique. In this technique, a water insoluble hydrophobic comonomer solubilized within the micelles is copolymerized with a hydrophilic monomer in aqueous solutions by free-radical addition polymerization. Because of high local concentration of the hydrophobe within the micelles, the hydrophobic monomers are distributed as random blocks along the hydrophilic polymer backbone. The key step of our approach is the solubilization of the hydrophobic monomers in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS). It was shown that n-alkylacrylamides or n-alkyl methacrylates with an alkyl chains length between 4 and 12 carbon atoms can easily be copolymerized with AAm to obtain tough hydrogels. However, larger hydrophobes such as stearyl methacrylate (C17.M) or dococyl acrylate (C22A) cannot be copolymerized with AAm simply in a micellar solution of SDS. This is due to the very low water solubility of these monomers (e.g., 10^{-9} mL/mL for C17.3M), which restricts the monomer transport through the continuous aqueous phase into the micelles. To overcome this problem, we make use of the characteristics of ionic micelles, namely that the addition of salt such as NaCl into aqueous SDS solutions leads to micellar growth and hence, solubilization of large hydrophobes within the grown wormlike SDS micelles. It is known that solutions of wormlike micelles can solubilize rather large amouts of hydrocarbons, whereupon they transform into large spherical micelles for thermodynamic feasibility. After solubilization and, after incorporation of the hydrophobic sequences within the hydrophilic polymer chains by micellar polymerization, strong hydrophobic

interactions were generated in synthetic hydrogels. The surfactant-containing gels formed using hydrophobic blocks as physical crosslinks exhibit unique characteristics such as insolubility in water but solubility in SDS solutions, non-ergodicity, very large elongation ratios at break, and self-healing. Hydrophobic associations surrounded by surfactant micelles acting as reversible breakable crosslinks are responsible for the extraordinary properties of the hydrogels while the existence of non-associated hydrophobic blocks is accounted for their high self-healing efficiency.

Self-healing gels mentioned above were prepared in 7 % SDS solutions and using stearyl methacrylate as the hydrophobic monomer, which is a mixture of 65 % n-octadecyl methacrylate and 35 % n-hexadecyl methacrylate. Understanding the effects of the hydrophobe size and the surfactant concentration on the self-healing performance of hydrogels could be essential for the optimum design of self-healing soft materials and this was the aim of this study.

In the first part of the thesis, the solubilization of n-alkyl (meth)acrylates of various alkyl chain lengths between 12 and 22 carbon atoms was investigated in aqueous SDS-NaCl solutions. Lauryl methacrylate (C12M), stearyl methacrylate (C17.3M), octadecyl acrylate (C18A), and docosyl acrylate (C22A) monomers were used as the hydrophobes. The solubilization tests were carried out in aqueous 7 w/v % SDS solutions containing varying amounts of NaCl between 0 and 1.2M. Hydrophobe solubility was evaluated by measuring the turbidity of the solutions at 500 nm. The transmittance at 500 nm was plotted as a function of the added amount of hydrophobe in the SDS-NaCl solution and, the solubilization extent of hydrophobic monemer was determined by the curve break. It was found that increasing NaCl concentration also increases the solubility of the hydrophobes in SDS solution and, hydrophobic methacrylates are less soluble than the corresponding acrylates in SDS-NaCl solutions. Further, the solubility of the hydrophobic monomers decreases in the order C18A > C12M > C17.3M > C22A.

Another critical parameter for the self-healing performance of hydrophobically modified PAAm hydrogels is the concentration of surfactant micelles within the hydrogels. In the second part of this study, mechanical properties and self-healing performances of the hydrogels were investigated depending on their SDS contents. The hydrogels were prepared by micellar copolymerization of AAm and C17.3M (2 mol % in the comonomer mixture) in 7 % SDS solutions containing 0.5M NaCl. After preparation of the physical gels, they were dialyzed against SDS-NaCl-PEG solutions to obtain gel samples having the same polymer concentration (10 w/v %) but varying SDS contents between 0 and 7 w/v %. Tensile modulus, ultimate strength, elongation at break, and toughness data for gels with different SDS % were recorded. An enhancement in the mechanical strength of the gels was observed when their SDS contents are decreased and, this enhancement becomes dramatic between 1 and 0 % SDS. Gels without SDS exhibit high modulus (~50 kPa), high ultimate strength (~200 kPa) and toughness (~1 MJ/m3) due to the increasing lifetime of hydrophobic associations in the absence of SDS. Elongations at break exhibit a slight dependence on the SDS content and decreases from 1600 to 800 % with decreasing amount of SDS. Thus, the mechanical properties of the physical gels can be varied greatly by changing SDS %. In the tensile testing described above, it was observed that the self-healing ability of gels gradually disappears as the SDS content is decreased. However, the self-healing efficiency cannot be quantified due to the fact that the gel samples were too slippery because of the dialysis procedure

applied to adjust their SDS contents. Tests conducted by firmly stretching virgin and healed gel samples by hand showed that the gels lost their capacity to self-heal at or below 3 % SDS content. Cyclic tensile tests also confirmed the lack of a self-healing mechanism in gel samples containing no SDS. The gel sample with SDS exhibits reversible loading/unloading cycles indicating that the original network structure can be recovered when the damaged gel sample is left to rest for 7 min without stress. Visual observation indeed showed that the residual elongation after the first cycle decreased with increasing waiting time and disappeared after 7 min, so that the next loading cycle follows the path of the first loading. In contrast, the gel sample without SDS exhibited very different behavior. Although the loading curve of the first cycle is different from the unloading and a significant hysteresis occurs as in the case of SDS containing gel, the second and the third cycles are almost elastic with a small amount of hysteresis and, they closely follow the path of the first unloading. This clearly indicates the occurrence of an irrecoverable damage to the gel sample during the first cycle, leading to a permanent residual elongation. The results show that each loading curve of the gel samples without SDS consists of two regions: a) Elastic region that closely follows the path of the unloading curve of the previous cycle, and b) Damage region continuing the loading curve of the previous cycle. Although the physical gels without SDS have no self-healing ability, they are very tough with toughness values about one order of magnitude higher than those of SDS containing gels. This behavior of gels containing no SDS is also completely different from that of chemically crosslinked gels, which are brittle due to their very low resistance to crack propagation. It was suggested that the enhancement in the mechanical strength of the physical gels without SDS arises from the sacrificial bonds broken during the first cycle. Many natural materials have such sacrificial bonds, which are defined as the bonds that break before the molecular backbone is broken. These bonds are weaker than the covalent bonds of molecular backbones and greatly increase the toughness of biomaterials by creating an energy dissipation mechanism under external force. For the present system, the energy dissipation mechanism created by the hydrophobic associations that are destroyed under the applied force prevents the fracture of the molecular backbone up to an elongation ratio of about 800 %.

Polymer hydrogels that are highly swollen in water are known to be very brittle, which limits their application areas. It was demonstrated that PAAm hydrogels possessing a very large extensibility at break and have self healing ability can be prepared via micellar crosslinking copolymerization of acrylamide monomer in the presence of C17.M. Here, it is found that the mechanical properties of the self-healing physical gels via hydrophobic interactions can be varied greatly by changing two crucial structural parameters. One is the length of the alkyl side chain of the hydrophobe, and the other is the SDS concentration in gels. The significant effect of the backbone methyl on self-healing is due to the limited flexibility of the methacrylate backbones leading to a greater number of nonassociated hydrophobic blocks. These non-associated hydrophobic blocks locating near the fracture surface of the gel samples link each other to self-heal the broken hydrogel.

Results of the cyclic tensile tests show that a large number of physical cross-links in SDS containing gels dissociate under force, but reversibly, if the force is removed they reform again. On the other hand, it should be emphasized that, due to the strengthening of the hydrophobic associations in the absence of surfactant micelles, decreasing SDS content leads to a marked increase in the mechanical strength. They

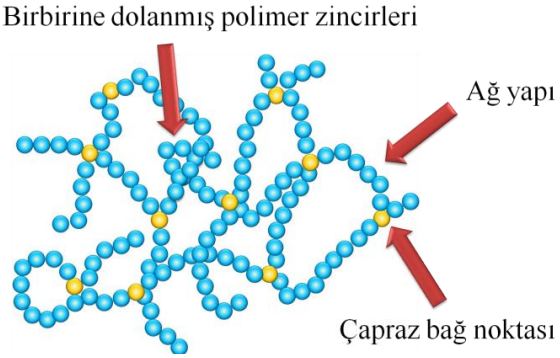
are indicating an energy dissipation mechanism and also very tough with toughness values about one order of magnitude higher than those of SDS containing gels while, simultaneously, the ability of the gels to self-heal disappears. We demonstrated that the enhancement in the mechanical strength of the physical gels without SDS arises from the sacrificial bonds that are broken under the applied force and thus preventing the fracture of the molecular backbone up to high elongation ratios. It is noted that the behavior of the present gels without SDS is very similar to that of double-network (DN) hydrogels, where the firstcycle hysteresis occurs due to the irreversible fracture of covalent bonds in the highly crosslinked primary network.

In conclusion, as a main finding of our experiments, several dynamic characteristics of self-healing hydrogels formed via micellar polymerization technique vanish by gradually extraction of surfactant micelles and enhancement in superior mechanical properties of hydrogels become dramatic even if the change in SDS amount is considerably slight. So, the mechanical properties can be controlled by the amount of surfactant present in the system.

1. GİRİŞ

Hidrojeller, ilk defa hidrofilik poli (2-hidroksietil metakrilat) jeli olarak 1955'de Wichterle ve Lim tarafından sentezlenmiş [1,2], kısa bir süre sonra kontakt lens olarak kullanılarak insan vücudunda kullanılan ilk biyomalzeme olmuştur. 1970'lerden sonra yeni uygulamalar için de modifiye edilmeye başlanan hidrojeller özellikle farmakoloji, tıp ve ziraat alanlarında geniş kullanım alanı bulmuştur. Hidrojeller, günümüzde de hala yeni sayılabilecek, hızlı gelişimine devam eden ve her geçen gün yeni kullanım alanları bulan ilgi çekici bir malzeme grubudur. [3-5]

Gelişimini henüz sürdürdüğü için, hidrojellerin hala kesin ve sınırları belirli bir tanımı yoktur. Genel olarak hidrojeller, tamamen ya da bölgesel olarak hidrofilik polimer içeren ve bu polimerik yapının çapraz bağlanması ile oluşan, üç boyutlu, suda çözünmeyen ağ yapılardır. Çapraz bağ noktaları, bir veya daha fazla komonomerin basit reaksiyonu ile oluşan kovalent bağlardan, polimer zincirlerinin birbirine dolanması ile oluşan fiziksel bağlardan ya da hidrojen bağları, polimer zincirleri arasındaki kuvvetli Van der Waals etkileşimleri, kristalinitenin bir arada tuttuğu iki ya da daha fazla makromolekülden oluşan bir araya gelmelerinden (asosiyasyon) oluşabilmektedir. [2,4,6-15] Şekil 1.1'de polimerik ağ yapının örnek gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1.1 : Polimerik ağ yapının şematik gösterimi.

Kökeni sentetik ya da doğal polimer olabilen hidrojeller, yapısında kuru ağırlığının pek çok katı kadar su tutabilmektedir. Farklı hidrojel türleri, pH, sıcaklık, çözücü, elektriksel alan, iyon şiddeti gibi çeşitli çevre uyaranlarının çoğuna ya da bir kaçına

cevap verebilmekte ve bu uyaranlara karşı kararlı yapısını koruyabilmektedir. Bu yüzden, akıllı malzemeler olarak tanımlanırlar. Diğer sentetik biyomalzemeler göz önüne alındığında, yüksek su içeriği, yumuşak ve elastik oluşu ile fiziksel özellikleri canlı dokulara en yakın malzemelerdir. [2,4,6-18] Biyomalzemeler, canlı doku ya da organların doğal işlevlerini onarması ya da onların yerini tutması için tasarlanan malzemelerdir. İdeal bir biyomalzeme, yerine koyulacağı doku ya da organın biyolojik, biyofiziksel ve yapısal özelliklerini bütün olarak taşımalıdır. Hidrojeller, sadece protez olarak vücudun kalıcı ya da geçici parçaları olarak kullanılmanın ötesinde, tanı ve tedavi yöntemi olarak da kullanılmaktadırlar. [15,16] Bu yönü ile ideal biyomalzeme arayışları için önemli bir kaynak oluştururlar.

Hidrojelleri doğayı taklit edebilen biyomimetik yapılarından dolayı akıllı malzemeler olarak adlandırılır. Biyomimetik malzeme araştırmaları, tıp, biyoloji, kimya, doku mühendisliği gibi alanlardaki sorunları çözerken yeni stratejiler bulmamıza yarayan çok işlevli malzemeler yaratmak, ara yüzleri akılcı kullanmak, aktif ya da kendini onaran malzemeler elde edebilmek için sayısız olanak sunmaktadır. [19,20] Ağaç, deri ve kemik gibi biyolojik malzemelerde görülen, canlı dokulara özgü kendini onarma davranışı, en dikkat çekici biyomimetik davranışlardandır. Bazı malzemelerde oluşan irade dışı (otonom) hasar tamiri ve sonucunda oluşan iyileşme, moleküler omurganın kırılmasını önleyen, tersinir, kırılabilen bağlarla oluşturulmuş bir enerji dağılımı mekanizması ile sağlanmaktadır. [21,22] Son yıllarda, sentetik malzemelerde de kendini onarma davranışını oluşturmak için sayısız çalışma yapılmıştır. Onarıcı madde içeren kapsüllerin malzeme içerisine yerleştirildiği kapsülleme yaklaşımında, kırık oluşumu ile kapsül de kırılmakta ve içerisindeki onarıcı madde kırığı doldurup, onarmaktadır. Elde edilen onarım, malzemenin içeriğindeki onarıcı kapsül ile sınırlıdır. [23] Tersinir iyileşme elde etmek için ise hidrojen bağları [24,25], metal-ligant koordinasyonu [26], disülfür bağları [27] gibi yaklaşımlar kullanılmıştır. [21] Malzemenin kendini onarma davranışına sahip olması, kırılma sonrasında eski şeklini ve orjinal dayanımını geri kazanabilmesi malzeme içerisinde kovalent olmayan bağların oluşturulması ile mümkün olmuştur. [28]

Yumuşak malzemelerin pek çok uygulama alanında, iyi mekanik özelliklere sahip hidrojel tasarlamak kritik önem taşımaktadır. Ancak, sıvı içerisinde çok fazla şişen hidrojeller genellikle çok kırılgandırlar. Mekanik özellikleri kontrol edilebilir ve

geliştirilebilir hidrojel elde edilebilmesi için, ağ yapıda enerji dağılımını moleküler seviyede sağlayan bir mekanizma oluşturarak, viskoelastikliğin jelin bütününde oluşturulması sağlanmalıdır. Son zamanlarda bu alanda, hidrojellerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve kontrol edilmesi için kullanılan beş farklı yöntem göze çarpmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen jeller, topolojik hidrojeller (TP) [29-31], çift ağ yapılı (double network/DN) hidrojeller [29,32-39], nanokompozit jeller (NC) [29,40-46], makromoleküler mikro kürecikli kompozit hidrojeller (MMSs) [36] ve foto aktif hidrojeller (PA) [29,47]'dir. Her ne kadar hidrojellerin bu yöntemlerle mekanik dayanımları artırılsa da kalıcı bağlarla oluşturulan bu yapılar kendini onarma yetisinden yoksundurlar. Bu durum, ağ yapıda oluşan kırığın tersinir olarak onarılmasını sağlayacak kovalent olmayan, geçici, dinamik çapraz bağ noktalarının bulunmamasından kaynaklanmaktadır. [28,29,48]

Biyolojik sistemlerde hidrofobik etkileşimlerin önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu etkileşim yardımı ile biyolojik sistemlerde, canlılığa özgü kendini onarma davranışı ve enerjinin yapı korunarak bütün yapıya dağılması sağlanmaktadır. Aynı özellikler sentetik hidrojellerde hidrofilik ağ yapıya, hidrofobik dizilerin yerleştirilmesi ile elde edilebilmektedir. [5] Okay ve araştırma grubunun yaptığı çalışmalar, hidrofobik etkileşimlerle elde edilen hidrojellerin, hareketli çapraz bağ noktaları yardımıyla kırılma enerjisini bütün ağ yapıya yayabildiğini, böylece yüksek tokluk sergilediğini göstermiştir. [48] Hidrofobik modifiye hidrojel, hidrofilik monomer akrilamidin (AAm), miseller kopolimerizasyonu yöntemi ile az miktar hidrofobik monomer varlığında kopolimerleştirilmesi yoluyla hazırlanmıştır. Bu teknikte, sodyum dodesil sülfat (SDS) miselleri içerisinde çözündürülmüş hidrofobik monomer, sulu ortamda başlatılan serbest radikalik katılma polimerleşmesi ile hidrofilik monomerle kopolimerleştirilir. [49-55] Miseller içerisindeki bölgesel yüksek hidrofob derişimi nedeni ile hidrofobik monomerler hidrofilik polimer zincirlerine rastgele bloklar halinde yerleşmektedir. Alkil zinciri uzunluğu 4-12 arasında değişen hidrofobik akrilat ve metakrilat grubu monomerlerin, AAm ile kolayca kopolimerleşerek tok hidrojeller oluşturabildiği gösterilmiştir. [48,56] Ancak, SDS çözeltileri içerisinde *n*-oktadesil metakrilat (C18M) gibi uzun alkil zincirli hidrofobik monomerler çok az çözünebildiği için (10^{-9} mL/mL) AAm ile kolayca kopolimerleştirilememektedir. [57-59] Uzun alkil zincirli hidrofobik blokların poliakrilamid omurgasına yerleştirilebilmesi, daha uzun ömürlü hidrofobik

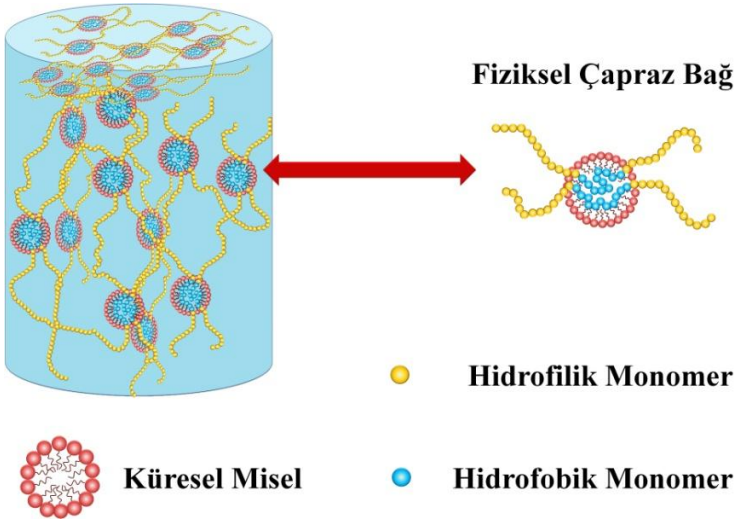
etkileşimler oluşturacak ve kendini onarma davranışını daha etkin hale getirebilecektir. [28]

Yüzey aktif maddeler, kritik misel sıcaklığı (Krafft sıcaklığı-T_K) ve kritik misel konsantrasyonu (KMK) üzerinde, sulu ortamda, toparlanarak (agrege olarak) misel denilen yağ kesecikleri oluşturma eğilimindedirler. [60] Sulu iyonik yüzey aktif madde çözeltilerine elektrolit eklendiğinde elektrostatik etkileşimler azaldığı için misellerin büyüyebildiği uzun zamandır bilinmektedir. [28,61] Misel yapısı elektrolit eklenmesi ile küresel halden önce çubuksu hale sonrasında büyük silindirik agregatlara ya da esnek solucan benzeri misel yapısına dönüşecektir. [28,62-65] Solucan benzeri miseller esnekliği ile polimer zincirlerine benzemekle birlikte sürekli kopup yeniden oluşabilen yapısı ile klasik polimerlerden farklıdır. [28,66] Misellerin küresel halden çubuksu yapıya dönüşmesi, organik ve inorganik elektrolitlerin eklenmesi ile gerçekleşmektedir. [62-72] 0,45 M NaCl üzerindeki derişimlerde, 2,5 nm çapındaki küresel SDS miselleri önemli ölçüde büyümektedir. [73] Örneğin, 25 ^{o}C'de 0,15 M NaCl varlığında 80 olarak bulunan misel agregasyon sayısı (N_{Agg}), 0,6 M NaCl derişimine ulaştığında 1000'e yükselmektedir. [67] Çubuksu misellere dönüşen bu misel çözeltileri çok daha fazla hidrofob çözebilmekte ve bu nedenle termodinamiğe uygun şekilde büyük küresel misellere dönüşmektedirler. [74-77] Yapılan çalışmalar, NaCl derişimi artışı ile gözlemlenen misel boyutu artışının, düşen sıcaklıkla da gözlemlendiğini ortaya koymuştur. [67] Okay ve araştırma grubunun yaptığı çalışma, 35 ^{o}C'de artan NaCl derişimi ile misel boyutlarının arttığını, artan misel boyutlarına paralel olarak, miseller içerisinde çözünen hidrofobik stearil metakrilat (C17.3M) monomeri miktarının da arttığını göstermiştir. [28]

Bu tezin ilk bölümünün amacı, uzun alkil zincirli farklı hidrofobik monomerlerin, farklı sıcaklık ve elektrolit derişimlerinde hazırlanan misel çözeltilerindeki çözünme kapasitelerinin belirlenmesidir.

Yeterli miktarda eklenen NaCl ile büyütülmüş SDS miselleri içerisinde C17.3M ya da dokosil akrilat (C22A) çözündürülebilmiş, böylece hidrofobik monomerler hidrofilik AAm ile kopolimerleştirilebilmiştir. Hidrofilik zincirler arasına yerleştirilmiş bu uzun alkil zincirli hidrofobik monomerlerden oluşan, yüksek hidrofobik etkileşim kazanmış bloklar sayesinde, fiziksel çapraz bağlı hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojeli elde edilebilmiştir. [28,48] Şekil

1.2'de hidrojel örneğinin ve bu hidrojeli oluşturan fizksel çapraz bağ noktasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.2 : Hidrofobik modifiye hidrojelin ve çapraz bağın şematik gösterimi.

Okay ve araştırma grubunun yaptığı bu çalışma ile elde edilen hidrojelleri oluşturan fiziksel çapraz bağ noktalarının, suda çözünmeme, SDS içerisinde çözünme, ergodik olmama, yüksek uzama oranlarına dayanım ve kendini onarabilme gibi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak SDS'si tamamen uzaklaştırılan hidrojel örneklerinin başlangıçtaki mekanik özelliklerini yitirdiği gözlemlenmiştir. Örneğin, SDS'siz hidrojeller kendini onarma özelliği göstermemekte ve uzama oranı düşmektedir. Bunun yanında hidrojelin tokluğu oldukça önemli ölçüde artmaktadır. SDS varlığında hidrofobik etkileşimler zayıflamış, böylece ağ yapıda etkin bir enerji yayılım sistemi oluşturulabilmiştir. Bu durum kendini onarma davranışını sağlayan kilit faktördür. Kırılma sonrası jel örneğindeki hasarlı yüzeylerde yoğunlaşan güçlü hidrofobik ekileşimlerin, SDS varlığında oluşabilen iç dinamiği yardımıyla, kopan çapraz bağ noktaları kendini yenileyebilmekte ve böylece oda sıcaklığında kendini onarma davranışı gözlemlenebilmektedir. [28,48]

Bu tezin ikinci bölümünün amacı, farklı SDS derişimlerinde elde edilen, özdeş ağ yapılı hidrojel örnekleri üzerinde, yüzey aktif madde miktarı farkının sebep olduğu mekanik özellik değişimlerinin incelenmesidir.

Genel olarak tezin bütününün amacı, HMPAAm hidrojeline üstün özellikler sağlayan bileşen ve değişkenlerin etkisinin incelenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Yüzey Aktif Madde (Surfaktan)

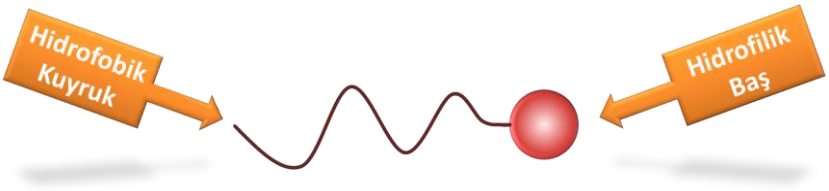
İngilizcesi "**surf**ace **act**ive **a**ge**nt**" olan kelimelerin kısaltması olan "surfactant" terimi dilimize "yüzey aktif madde (surfaktan)" olarak çevrilmiştir. Surfaktanlar, yüzey ve ara yüzeylerde absorblanma eğilimi ile karakterize edilir. Ara yüzey terimi, birbiri ile karışmayan iki faz arasındaki sınır anlamına gelmektedir. Yüzey terimi ise, fazlardan birinin gaz, genellikle hava, olduğunu belirtir. Beş farklı ara yüzey vardır:

1) Katı-gaz (yüzey) 4) Sıvı-gaz (yüzey)

2) Katı-sıvı 5) Sıvı-sıvı

3) Katı-katı

Surfaktan, çok küçük miktarlarda bulunduğunda bile, sıvıların yüzey özelliklerini değiştiren bir maddedir. [78] Amfifil kelimesi çoğu zaman surfaktan ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Yunanca, "her ikiside" anlamına gelen "amphi" kelimesinden türetilmiştir. Bu terim, her biri en az iki parçadan oluşan surfaktan molekülünü ifade eder. Amfifilik molekül, suyu seven (hidrofilik) baş grup ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kuyruk kısımdan oluşur. Su dışında bir sıvıdan bahsedildiğinde ise liyofilik ve liyofobik terimleri kullanılır. [60] Şekil 2.1'de amfifilik molekülün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1 : Amfifilik molekülün şematik gösterimi.

Surfaktanın bir diğer temel özelliği de, her bir molekülünün (unimer) çözelti içerisinde toparlanma (agrege olma) eğiliminde olmasıdır. Unimerlerin agrege olması ile oluşan bu yapıya misel denilmektedir. Misel oluşumu ya da miselleşme,

amfifillerin, hidrofobik kuyruklarını sudan uzaklaştırıp, sistemin serbest enerjisinin düşürülmesi için ara yüzeylerde absorblanmasına alternatif bir mekanizma olarak görülebilir. Unimerler misel içerisinde, serbest haline kıyasla çok daha farklı davranırlar. Bu nedenle, bu önemli bir olgudur. Sadece unimerler yüzeyde bulunur ve yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey gerilimi, birim yüzey alanı başına düşen serbest enerjinin ölçüsüdür. Islanma ve köpürme gibi dinamik olgular sadece çözeltideki unimer derişimi ile kontrol edilir. Miseller, birer unimer deposu olarak görülebilir. [60,78]

Surfaktanlar temel olarak polar baş grubun yükü göz önüne alınarak dört grup olarak sınıflandırılırlar. Bunlar anyonikler, katyonikler, iyonik olmayanlar (non-iyonik) ve zwitter iyoniklerdir. [60]

2.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik surfaktan bulunan polar gruplar karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfatdır. Anyonikler diğer gruplar içerisinde en çok kullanılan surfaktan türüdür. Kaba bir hesapla, dünya çapında, yıllık 10 milyon ton olan toplam surfaktan üretiminin yaklaşık % 60'ını anyonikler oluşturmaktadır. Bunun en önemli sebebi de düşük maliyetle, kolay üretilmesidir. Önemli istisnaları bulunmakla birlikte, genelde katyoniklerle uyumsuzdurlar. Sert suya duyarlıdırlar. Anyonikler pek çok deterjan formülasyonunda kullanılırlar. En iyi deterjan formülasyonları, C12-18 aralığındaki alkil ve alkil aril zincirleri ile elde edilmektedir. [60]

En sık kullanılan karşıt yüklü iyonlar sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve çeşitli protonlanmış alkil aminlerdir. Sodyum ve potasyum suda çözünürlüğü artırırken, kalsiyum ve magnezyum yağda çözünürlüğü geliştirir. Amin/alifatik alkol amin tuzları hem suda hem de yağda çözünürlüğü sağlarlar. Sodyum dodesil sülfat (SDS) bu türdeki en önemli surfaktandır. [60]

2.1.2 İyonik olmayan (non-iyonik) yüzey aktif maddeler

İyonik olmayan (non-iyonik) surfaktan, polar grup olarak bir polieter ya da polihidroksil birimi içermektedirler. Non-iyoniklerin büyük çoğunluğunda polar grup, etilen oksitin polimerizasyonu ile elde edilen, oksi etilen birimleri içeren polieterdir. Burada kullanılan "poli-" ön eki çokça yapılan bir adlandırma hatasıdır. Dispersantlar gibi bazı surfaktanlar sıklıkla çok daha fazla oksi etilen zinciri içerse

de, polar zincirdeki tipik oksietilen birimi sayısı beş-on arasında değişmektedir. İkinci büyük surfaktan grubudurlar. Genellikle bütün surfaktanlar ile uyumludurlar. Sert suya duyarlı değildirler. Sıvı, toz deterjanlarda ve çeşitli endüstriyel alanlarda da kullanılan yağ alkolü etoksilatları en önemli non iyonik surfaktandırlar. İyonik surfaktanların aksine fizikokimyasal özellikleri elektrolit eklenmesi ile önemli bir değişim göstermez. [60]

2.1.3 Katyonik yüzey aktif maddeler

Katyonikler, üçüncü büyük surfaktan grubunu oluştururlar. Katyonik yüzey aktif maddelerin büyük çoğunlunda katyonik yük azot atomu üzerinde taşınır. Hem amin hem de kuaterner amonyum temelli ürünler yaygındır. Aminler sadece protonlanmış halde surfaktan işlevinde kullanılılabilir. Bu yüzden yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Diğer taraftan, kuaterner amonyum bileşikleri pH'a duyarlı değildir. Kuaterner katyonik olmayan katyonikler çok değerlikli anyonlara çok daha duyarlıdırlar. Etoksilenmiş aminler, hem katyonik hem de iyonik olmayan (non-iyonik) surfaktanların karakteristik özelliklerine sahiptirler. Polioksi etilen zinciri uzadıkça bu surfaktan türünün non-iyonik karakteri artar. Kuaterner amonyum bileşiklerinin esterleri, yeni ve çevre dostu bir tekstil yumuşatıcı madde olarak, dialkil kuaterner amonyum bileşiklerinin çok büyük ölçüde yerini almaktadır.

Metaller, mineraller, plastikler, lifler, hücre zarları gibi pek çok yüzey negatif yüklüdür. Katyoniklerin birincil kullanım alanı, yüzeylerde absorblanması eğilimleri ile ilgilidir. Bu doğrultuda katyonik surfaktanlar çelik yüzeyinde korozyon karşıtı (antikorozyon) madde, plastik yüzeylerde statik elektrik yüklenmesini engelleyici (antistatik) madde, bakteri hücre duvarlarında bakteri yok edici (bakterisit) olarak kullanılırlar. Katyonik surfaktanlar genellikle anyoniklerle uyumlu değildirler. [60]

2.1.4 Zwitter iyonik yüzey aktif maddeler

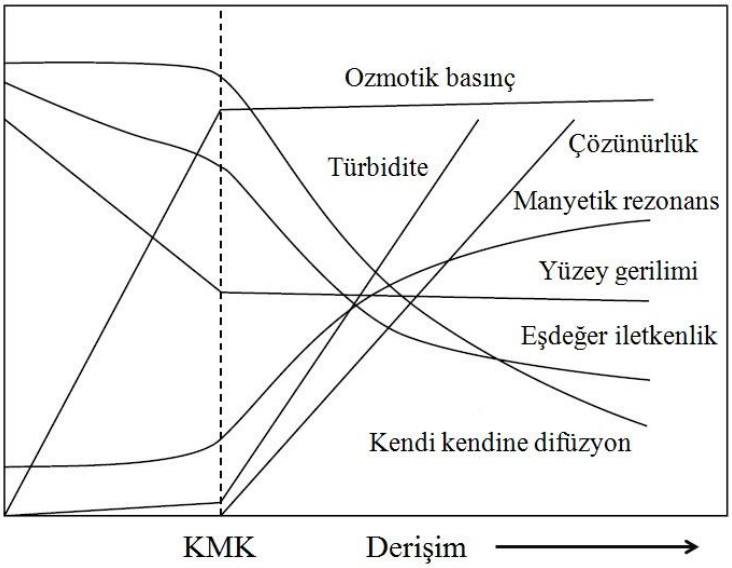
Zwitter iyonik surfaktanların diğerleri arasında en küçük gruptur. Zwitter iyonik surfaktanların baş grubu normal şartlar altında, hem anyonik hem de katyonik yük taşımaktadır. Bu sebeple literatürde sıkça amfoterik olarak anılır. Ancak, bu her zaman doğru bir kullanım değildir. Amfoterik bir surfaktan, pH değerine bağlı olarak, anyonik, katyonik ya da zwitter iyonik davranabilir. Pek çok zwitter iyonik surfaktan amfoteriktir. Basit amino asitler amfoterik bileşiklere en bilinen örneklerdir. Ancak, örneğin, katyonik grup olarak kuaterner amonyum içeren

bileşikler bütün pH değerlerinde, çok düşük pH değerlerinde bile, zwitter iyoniktirler. Bu sebeple, amfoterik surfaktan olarak adlandırılamazlar. En yaygın zwitter iyonik surfaktan türleri, basit amino asitlerin glisin, betain, amino propiyonik asit gibi *N*-alkil türevleridir.

Zwitter iyonik surfaktanlar bütün surfaktan sınıfları ile uyumludurlar. Sert suya duyarlı değildirler. Genellikle asitler ve bazlar içerisinde kararlıdırlar. Özellikle betainler surfaktan özelliklerini kuvvetli alkali ortamda kazanırlar. Pek çok türünün deri ve göz tahriş oranı çok düşüktür. Bu nedenle şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanıma oldukça uygundur. [60]

2.2 Misel Oluşumu

Amfifilik moleküller öncelikle eklendikleri sıvı yüzeyine göç ederler. Moleküller, liyofobik parçası sıvı dışında kalıp, liyofilik kısımı sıvı içerisinde olacak şekilde yüzeye istiflenirler. Bu düzenlenme, yüzeyin serbest enerjisini, yüzey gerilimini düşürür ve yüzeyin viskozitesini artırır. Surfaktan moleküllerinin yüzeye difüzyonu bir denge kurulana dek sürer. [78]



Şekil 2.2 : Misel oluşturabilen yüzey aktif maddelerin (surfaktan) derişime bağlı değişen fiziksel özelliklerin şematik gösterimi. KMK: Kritik misel konsantrasyonu. [79]

Surfaktanın oda sıcaklığında, sulu çözeltisine ait çeşitli fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, amfifillerin pek çok farkı olduğu göze çarpmaktadır. Lindmann ve Wennerström'un iyonik bir surfaktanın sulu çözeltisi ile yaptığı çalışma Şekil 2.2'de

örnek olarak verilmiştir. Çözelti, düşük surfaktan derişimlerinde basit eletrolite benzer bir davranış sergilemiştir. Bu duruma tek istisna, artan surfaktan derişimi ile hızla düşen yüzey gerilimi olmuştur. Surfaktan derişimi artırılmaya devam edildiğinde, her surfaktan için farklı olduğu tespit edilen, yüksek bir surfaktan derişiminde, olağandışı değişiklikler meydana geldiği belirlenmiştir. Örneğin, ozmotik basınç ve yüzey gerilimi bu derişim sonrasında neredeyse sabit bir değere ulaşırken, ışık saçınımı artmaya, kendi kendine difüzyon azalmaya başlamıştır. Ölçümü alınan bütün fiziksel özellikler birbiri ile tutarlı ve belirgin bir sonuç ortaya koymuş ve surfaktan moleküllerinin bu belirli derişim değerinin (KMK) üzerinde serbest moleküler (unimer) halden, kendi kendine bir araya toparlanma davranışı ile unimer birikintisi haline dönüştüğünü göstermiştir. Unimerlerin bir araya gelme davranışının başlangıcı olan derişim (KMK), surfaktanın artan alkil kuyruk uzunuğu ile çok daha net belirlenmiştir. İlk oluşan unimer birikintilerinin biçimi, polar kafaları suya apolar kuyrukları içeri bakan bir küre şeklindedir Unimerlerin küre şeklinde oluşturduğu bu birikintilere misel denilmektedir. Misellerin şekillenmeye başladığı ilk derişim değerine ise kritik misel konsantrasyonu (KMK) adı verilmektedir. Şekil 2.3'de unimer, bir araya toparlanma davranışı ve misel oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. [60]



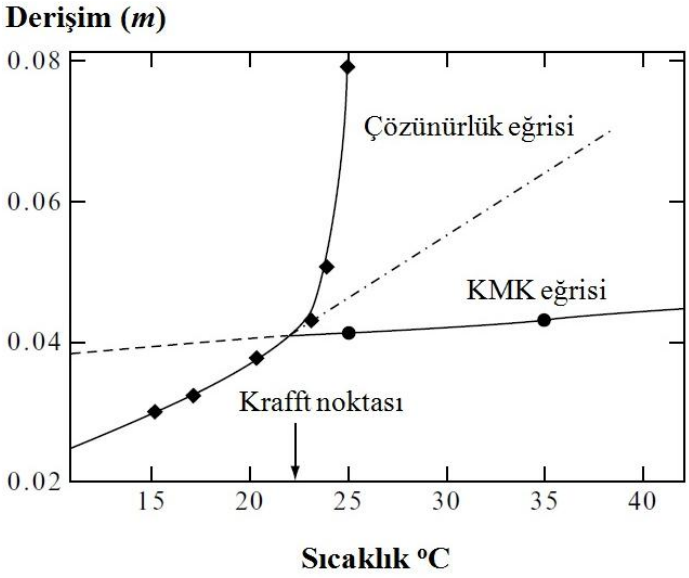
Şekil 2.3 : Yüzey aktif madde (surfaktan) molekülünün (unimer), unimerlerin bir araya toparlanma davranışının ve küresel misel oluşumunun şematik gösterimi.

KMK değeri, surfaktanın kimyasal yapısına göe değişmektedir. Alkil kuyruk uzunluğu artışı KMK'da hızlı bir düşüş sağlamaktadır. İyonik olmayan (non-iyonik) surfaktanlar iyoniklere göre çok daha düşük KMK değerlerine sahiptirler. Katyoniklerin KMK değeri anyoniklere göre çok az fazladır. Polar baş grubunun

değerliği de önemli deişiklikler yaratabilmektedir. Tek değerlikli basit inorganik karşıt yüklü iyonlar neredeyse aynı KMK değerine sahipken, değerliğin ikiye çıkması KMK değerinde yaklaşık dört kat düşüş oluşturmaktadır. Organik karşıt iyon yükleri ise apolarlığı da artırdığı için, inorganiklere göre KMK'yı düşürürler. Yapıda polar ya da apolar kısımları destekleyen grupların eklenmesi, değişmesi ile KMK önemli ölçüde değişmektedir.

Miselleşmenin karakterik özelliği olan KMK, sıcaklıktan bağımsız olarak yapılan ilk yaklaşımdır. Polioksi etilen türevi non-iyonik surfaktanlar diğer bütün surfaktanlara göre ters özellik göstermekte, sıcaklık arttıkça KMK'sı azalmaktadır. Surfaktan unimerinin alkil kuyruk uzunluğu arttıkça ortama eklenen elektrolit KMK'yı daha belirgin düşürmektedir. Çözeltiye eklenen yardımcı katkılar (cosolute), KMK'yı polarlık derecesine bağlı olarak etkiler. Örneğin sulu misel çözeltisine eklenen alkol, suya kıyasla daha az polar olduğu için KMK'yı düşürür.

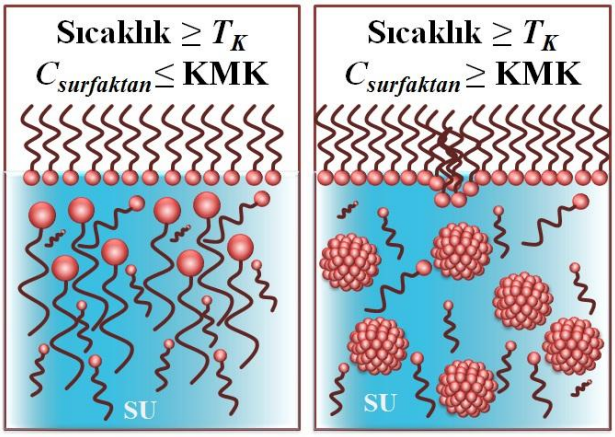
KMK üzerindeki etkisinin yanında, sıcaklığın, unimerlerin bir araya toparlanma davranışı üzerinde de oldukça ilginç etkileri vardır. Örneğin iyonik surfaktanlarda, düşük sıcaklıklarda çözünürlük düşük iken, geniş bir düşük sıcaklık aralığında değişen çözünürlük değerine göre daha yüksek ve daha dar bir sıcaklık aralığında çözünürlük aniden çok yükselebilir.



Şekil 2.4 : Krafft noktası (K_P) bölgesinde, yüzey aktif madde (surfaktan) çözünürlüğünün sıcaklığa bağlılığını gösteren grafik. KMK: Kritik misel konsantrasyonu. [80]

Kraft olgusu olarak bilinen bu durum, surfaktanda keskin bir çözünürlük değeri artışının başlandığı sıcaklığı işaret eder ve bu sıcaklık Krafft sıcaklığı (T_K) ya da

Krafft noktası (K_P) olarak adlandırılır. Şekil 2.4'de, surfaktanın çözünürlük eğrisi, eğrinin büküldüğü Krafft noktası ve aynı surfaktana ait KMK eğrisi şematik olarak gösterilmiştir. Surfaktanın kimyasal yapısındaki en küçük değişiklik bile Krafft noktası üzerinde büyük değişikliklerre sebep olabilmektedir. Genel olarak artan alkil kuyruk uzunluğu ile T_K belirgin şekilde artmaktadır. Bu artış düzenli oranlarda olmamakla birlikte tek-çift sırası gözetmektedir. T_K değeri önemli ölçüde baş grup ve kaşıt iyon yüküne bağlıdır. Karşıt iyon yükü ile T_K değişminin genel bir gidişatı yoktur. Pek çok yardımcı katkı (cosolute) maddesi T_K'yı düşürmesine rağmen elektrolit ilavesi ile karakteristik bir artış gözlenmektedir. [60]



Şekil 2.5 : Misel oluşumunun şematik gösterimi. T_K: Krafft sıcaklığı, $C_{surfaktan}$: Surfaktan derişimi, KMK: Kritik misel konsantrasyonu.

Her surfaktanın farklı bir KMK'sı olduğu gibi, birde kendine özgü bir T_K'sı vardır. Basitçe misel oluşumu, T_K ya da üzerinde bir sıcaklıkta, KMK değerinde ya da üzerinde bir derişimde gerçekleşmektedir. Şekil 2.5'de KMK ve T_K şartlarına bağlı misel oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.

2.3 Misel Türleri ve Büyüme Özellikleri

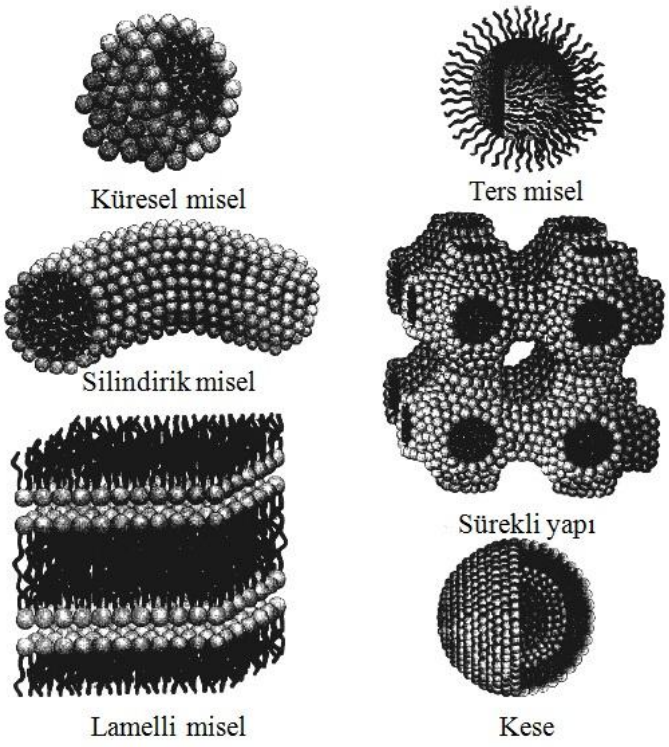
Misel oluşumundaki temel etken, amfifilik molekülün alkil kuyruğunu su ile temastan koruma eğilimidir. Misel boyutu arttıkça miselin hacim/alan oranı arttığı için bu koruma daha da etkin olacaktır. Bu nedenle misel boyutu ve şeklini etkileyen temel özellikler yüzey aktif madde (surfaktan) molekülünün kimyasal yapısı, polar baş grubunun hacimi ve değerliğidir. Bütün bu özellikler misel çapını belirlemektedir. Misel çapına bağlı ve bu çap kadar önemli bir başka karakteristik özellik de misellin unimer birikinti sayısıdır (Agregasyon sayısı-N_{Agg}). [60] Misellerin agregasyon teorisi oldukça karmaşıktır. Bir sürü açıklanmamış kısmı

olmasına rağmen bazı yönleri çeşitli araştırma grupları tarafından araştırılmıştır. Tanford [145], hidrofobik ve ara yüzeye ait serbest enerjiyi göz önüne alarak bazı basit geometrik yaklaşımlar kullanarak, farklı boyut ve şekillerdeki misellerin serbest enerjilerini başarıyla hesaplamıştır. Ara yüzeyin serbest enerjisi, deneysel su-hidrokarbon ara yüzeylerinin basınç alanı izotermlerinden, baş grup başına düşen, baş grubun iç yüzey alanına orantılı olarak alınmıştır. Ancak kavisi çok büyük olan miseller için ara yüzey düzlem gibi olduğu için basınç alanı verileri ile hesaplama yapılamamaktadır. Bu nedenle Israelachvili ve araştırma grubu ile Mitchell ve Ninham ara yüzeyi kavislendirilmiş bir kapasitör olarak modelleyerek kavisin katkısını hesaplamışlardır. Bu model Tanford ile aynı baş grup başına düşen alan bağıntısını ele alarak özellikle kısa mesafelerde ara yüzeyinin bütünüyle elektriksel olarak nötralleştiği yüksek iyon şiddetindeki iyonik surfaktanlarda ve zwitter iyoniklerde geçerli olmaktadır. [81]

N_{Agg} değerinin en iyi floresans sönümü deneyi ile bulunabildiği çeşitli araştırmalar ile bulunmuştur. Örneğin, N_{Agg} değeri oda sıcaklığında sodyum dodesil sülfat (SDS) için 60-70'dir. [60]

Misel çözeltileri su dışında çözücüler ile de hazırlanabilmektedir. Formamid ve etilen glikol gibi kuvvetli polar çözücüler içerisinde oluşan miseller, nitel olarak su içerisinde hazırlananlarla aynı özellikleri göstermektedirler. Apolar çözeltiler içerisinde ise unimerlerin bir araya toparlanma olasılığı daha düşüktür. Bu nedenle sadece küçük ve N_{Agg} değerleri oldukça farklı agregantlar elde edilir. Apolar çözeltiler içerisine çok küçük miktarlarda dahi eklenen surfaktan ile agregant oluşumu tetiklenir ve ters miseller oluşur. Ters miseller, alkil kuyrukları çözeltiye dönük, polar baş grupları misel merkezinde bir su damlası gibi toplanmış halde bulunmaktadırlar. Ters miseller de normal (küresel) miseller gibi silindirik misele dönüşebilirler. Şekil 2.6'da küresel, ters ve silindirik miseller şematik olarak gösterilmiştir.

Misel oluşumunda, hidrofobik ve hidrofilik etkileşimlerin karşıt etkileşimi nedeni ile polar baş gruplar arasında bir itme kuvveti oluşur. Baş gruplar bu istenmeyen itme davranışını en düşük seviyede tutacak şekilde düzenlenirler. Bu nedenle, çeşitli etkenler nedeni ile farklı yapıda miseller oluştuğu ya da var olan misellerin büyüyerek şekil ya da boyut değişimine uğradığı bilinmektedir Şekil 2.6'da bazı misel türleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Misel türlerinin şematik gösterimi. [60]

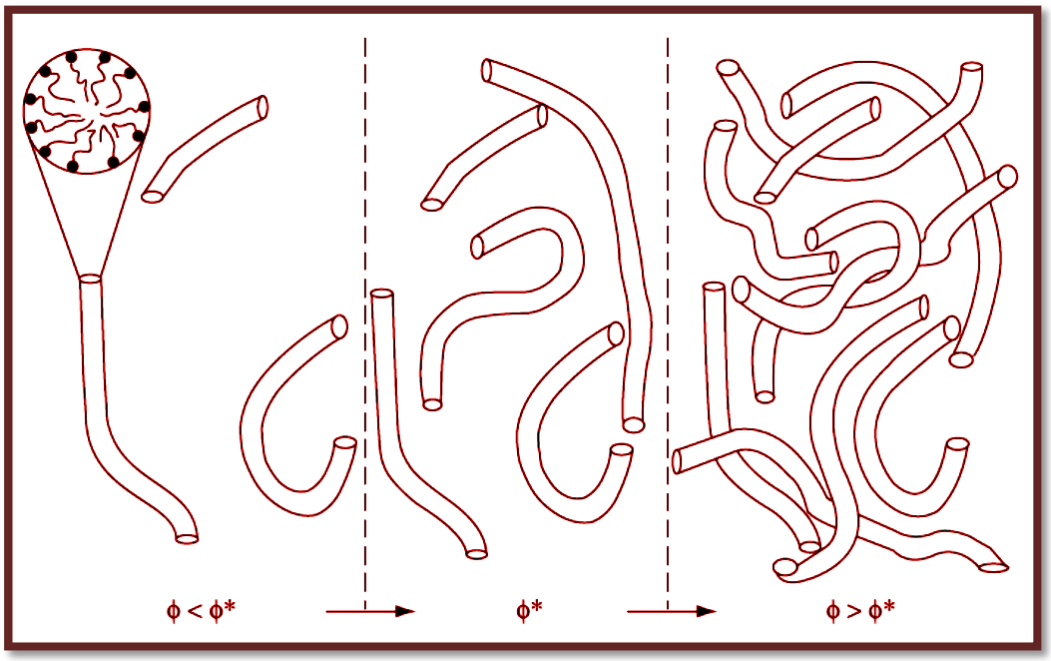
Misellerin büyümesi iyonik surfaktanlar için yaygın bir olgudur. Miselin büyümesinin sıcaklık ile güçlü bir ilişkisi vardır. Büyüme sıcaklık düşüşü ile artar. Ancak karşıt iyon yükü etkisi ile büyüme her surfaktan için özgün bir yol izlemektedir. Çözelti içerisinde surfaktan derişimi artışı da misel büyümesini belirgin şekilde arttırmaktadır. Büyük misellerin, çoklu boyut dağılımı (poli-dispersite) küçük misellere göre daha fazladır. Elektrolit eklenmesi misel büyümesini daha da arttırmaktadır.

Misel büyümesi yardımcı katkılara (cosolute) oldukça duyarlıdır. Misel içerisinde çözünen alkan gibi apolar çözünenler misel büyümesini inhibe etme eğilimindedirler. Ancak alkoller ve aromatik bileşikler gibi misel dışındaki çözeltide bulunan yardımcı katkılar miseli büyümesi yönünce teşvik etmektedirler.

İyonik karakterliler dışındaki surfaktanlar için misellerin büyümesi farklı karakterler göstermektedir. Polioksi etilen tipindeki apolar misellerin büyümesi surfaktan derişimi artışı ile artmaktadır. Yapısında 4-6 oksietilen birimi olan surfaktanlar önemli ölçüde misel büyümesi gerçekleştirebilirken, sekiz ve üzeri oksietilen birimine sahip surfaktanlar göz ardı edilebilecek kadar az büyümektedir. Diğer tür surfaktanlardan farklı olarak bu tür surfaktanın misel büyümesi sıcaklık artışı ile artmaktadır.

Büyük misellerden oluşan çözeltiler lineer polimer çözeltileri ile pek çok paralel özelliğe sahiptir. Bu tür miseller yaşayan/canlı polimerler olarak adlandırılırlar. Polimerlerden farkı ise, polimerleşme sürecinin surfaktan derişimi, sıcaklık gibi koşullara oldukça fazla bağlı olmasıdır. Bu durum polimerlerle karşılaştırılmasını zorlaştıran bir durumdur. Üstelik, yüksek surfaktan derişimi gibi belirli koşullarda büyüme dallanmış bir yapı oluşturmaktadır. Polimerlerde olduğu gibi, surfaktanlar dayanabildiği uzunluk miktarı ile karakterize edilebilirler. İyonik misellerin esnekliği belirgin şekilde eklenen elektrolit miktarına bağlıdır. Eklenen elektrolit ile miselin büyüklüğü esnek olmayan çubuksu halden oldukça esnek misellere dönüşmektedir. Büyük misellerin esnekliği, esnek olmayan çubuk benzeri yapıdan, yarı esnek ya da yüksek oranda esnek yapıya dek büyük bir esneklik skalasında oldukça farklı özellikler gösterebilirler.

Büyük misellerin örtüşmediği seyreltik polimer çözeltilerinde bağımsız birimler gibi davranan yapılar, yarı seyreltik olarak adlandırılan belli bir derişimin üzerinde, birbirine dolanarak geçici bir ağ yapı oluşturmaktadır. Bu ağ yapı misel büyüklüğü ya da çoklu boyut dağılımından bağımsız, korelasyon uzunluğu ile karakterize edilir.



Şekil 2.7 : Büyük misellerin seyreltikten, örtüşme derişimi olan yarı seyreltik çözeltiye dönüşümünün şematik gösterimi. ϕ: hacim kesri, ϕ*: örtüşme hacim kesri. [60]

Uzun lineer misel çözeltilerinin viskoziteleri misellerin hareketleri üzerinden incelenebilmektedir. Viskozite, misel boyutu (unimer birikme sayısı/agregasyon

sayısı-N_{Agg}) ve hacim kesrine (ϕ) bağlı değişmektedir. Deneysel olarak da görülebileceği üzere, visikozite hem artan surfaktan derişimi hem de misel boyutu ile belirgin şekilde değişmektedir. Şekil 2.7'de uzun misellerin seyreltikten, örtüşme derişimi olan yarı seyreltik çözeltiye dönüşümünün şematik gösterimi verilmiştir.

Büyüme önemli ölçüde lineer büyüme şeklinde gerçekleşmektedir. Disk benzeri ya da düzlemsel yapılar da oluşabilmekle birlikte bu yapılar genellikle oldukça küçüktür ve sınırlı koşullar altında oluşabilmektedir. Lineer büyüyen miseller dallanmış misel yapılarını oluşturmaktadırlar. Bu yapı yeterli yüksek konsantrasyonda, ayrık halde miselin kalmaması şeklinde ifade edilebilir. Bu yapı, Şekil 2.6'da sürekli (bicontinuous) yapısı ile şematik olarak gösterilmişir. Bu yapının sürekli olarak adlandırılmasının sebebi çözücünün sürekli olarak bütün bir çözeltide bulunması yani, hem çözeltide hem de surfaktan üzerinde bulunmasıdır. Bu dallanmış yapının çok yoğun surfaktan derişimindeki ortamlarda oluşturduğu sürekli yapı ise "sünger fazı" olarak adlandırılır. Sünger fazı özellikle iyonik olmayan surfaktanlarda olmak üzere bütün surfaktan türlerinde oluşabilmektedir. [60]

2.4 Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)

Sodyum dodesil sülfat (SDS) polar baş kısmı sülfat grubu olan, apolar kuyruk kısmı 12 karbonlu alkil zincirinden oluşan, anyonik bir yüzey aktif maddedir (surfaktan). Bu araştırmada, hem hidrofilik hem de hidrofobik monomer içeren sulu fazdaki polimerleşme reaksiyonunda SDS miselleri hidrofobik monomer taşıyıcısı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle, bu surfaktana özgü özellikler daha ayrıntılı incelenecektir.

Okazaki ve araştırma grubu SDS'nin sulu çözeltisinde misel oluşumu serbest enerjisini hesaplamalamak ve boyut dağılımını elde edebilmek amacıyla moleküler dinamik çalışması yapmışlardır. Çalışmada küresel miseller ele alınmıştır. Hesaplamalar, birikme sayısının (Agregasyon sayısı-N_{Agg}) 57'de keskin bir pik verdiğini ve pikler karşılaştırıldığında, orta boy misellere göre hem küçük hem de büyük misellerin daha kararsız olduğunu göstermiştir. [82] Bu çalışmanın devamında, boyutun bir fonksiyonu olarak küresel SDS misellerinin kararlılıklarını da moleküler dinamik bir çalışma ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, N_{Agg} 31'den küçük olduğunda misel oluşmadığını, 61'den sonra ise misel içerisinde bir boşluk oluşmaya başladığını belirtmişlerdir. Araştırma sonucunda, N_{Agg} 41-81 aralığındaki miselleri orta boy misel olarak tanımlamış ve 81'den büyük N_{Agg}

değerlerinde misellerin kararsız olduğunu belirlemişlerdir. [83] Bir diğer çalışmada, misel boyutu artışının miselin enerjik kararsızlığına katkısını, negatif yüklü baş gruplar arasındaki ortalama mesafenin misel büyümesiyle azalması şeklinde açıklamışlardır. [84] Misel büyümesi için yapılan termodinamik analizler ise, misel boyutlarını ve şeklini ortamdaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimlerin biçimlendirdiğini göstermiştir. Bu etkileşimler literatürde yüzey aktif madde konsantrasyonu, elektrolit konsatrasyonu, sıcaklık, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetleri şeklinde sıralanmıştır. [64]

Gao ve araştırma grubu, monomer özelliği de gösteren iki anyonik surfaktan türü ve SDS'nin karşılaştırıldığı bir çalışma yapmıştır. Araştırma kapsamında, surfaktanların sudaki çözünürlükleri ile krafft sıcaklıklarını (T_K), yüzey gerilimi ölçümleri ile kritik misel konsantrasyonlarını (KMK), Gibbs eşitliği ile absorbsiyon miktarlarını (Γ_m) ve hava-su ara yüzeyindeki moleküler alanları (A_m), kararlı hal floresans prob metodu ile farklı derişimlerdeki N_{Agg} değerlerini hesaplamışlardır. Araştırmanın sonuçlarına göre, SDS için krafft sıcaklığı (T_K) 38 ^oC, KMK ise 40 ^oC'de $9{,}5\times10^{-3}$ mol/L olarak bulunmuştur. Aynı çalışma dahilinde KMK'nın sıcaklıkla değişimi 30-45 ^oC aralığında izlenmiş ancak iyonik surfaktanlarda yaygın olarak bilinenin aksine belirgin bir değişim görmemişlerdir. KMK'nın 3-8 katı derişimlerde agregasyon sayılarını incelemiş, N_{Agg} değerinin 55'den 95'e doğrusal olarak değiştiğini bulmuşlardır. [85] Bales ve araştırma grubu ise, tuzsuz ortamda, oda sıcaklığında, SDS'nin KMK'sını $8{,}3\times10^{-3}$ mol/L, N_{Agg} değerini ise 50 olarak bulmuşdur. [96] SDS'nin sulu çözeltilerinin özellikleri tuzlu ve tuzsuz ortamda kapsamlı olarak incelenmiştir. [67,70,86-95] Düşük iyonik şiddetteki SDS misellerinin eklenen tuz ile küresel halden daha elips benzeri hale döndüğü yaygın olarak bilinmektedir.

Quina ve araştırma grubu [Na^+] ile artan N_{Agg} değerinin kaynağının SDS'mi yoksa hem SDS hem de eklenen NaCl mi olduğu sorusuna cevap aramıştır. Geniş bir NaCl ve SDS derişimi skalasında yaptıkları araştırma sonucu elde edilen eşitliğe göre, N_{Agg} değerinin sadece katyon derişiminin bir fonksiyonu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuca göre, N_{Agg} sayısına etki eden Na^+ iyonunun kaynağının hem eklenen NaCl hem de SDS'nin kendisi olduğu belirtilmiştir. [86,88]

Blume ve araştırma grubu, yüksek hassasiyetli kalorimetri kullanarak misel oluşumunun termodinamiğini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. SDS'nin

sulu çözeltilerini, 0,1 M NaCl içeren ve hiç tuz içermeyen durumlarda, sıcaklığa bağlı KMK değişimlerini Çizelge 2.1'deki gibi hesaplamışlardır. [97]

Çizelge 2.1 : SDS'nin sulu çözeltilerinin NaCl varlığı ve yokluğunda, farklı sıcaklıklarda ölçülen KMK'ları. [97]

SDS / H_2O										
***T* (K)**	279	281	284	292	301	303	320	323	343	353
KMK (mM)	9,2	9,0	8,4	7,8	8,1	8,6	8,6	9,4	10,8	13,1
SDS / 0,1 M NaCl										
***T* (K)**	283		288		298		323		253	
KMK (mM)	1,59		1,56		1,54		1,99		3,54	

Lianos ve Zana yaptıkları çalışmada, NaCl'nin SDS miselleri üzerindeki etkisini incelemiş ve Çizelge 2.2'de verilen, NaCl derişimine bağlı değişen N_{Agg} değerlerini elde etmişlerdir. [98]

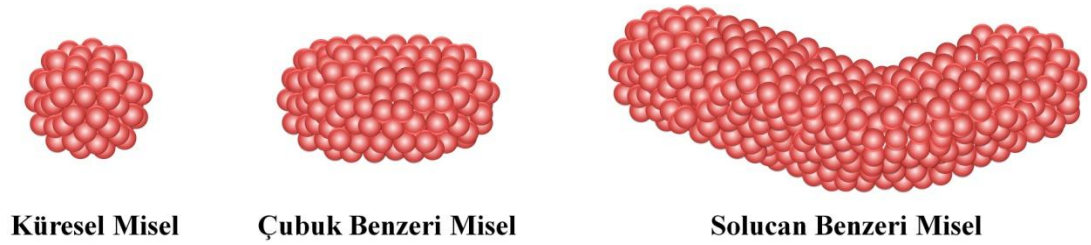
Çizelge 2.2 : SDS'nin sulu çözeltilerinin farklı NaCl derişimlerinde ölçülen N_{Agg} değerlerine ait çizelge. [98]

C_{NaCl} **(M)**	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
N_{Agg}	62 (58)	90 (91)	111 (105)	120 (117)	135	210	400

Yüksek NaCl ve surfaktan derişimlerinde, SDS miselleri küresel durumdan çubuk benzeri ya da solucan benzeri yapıya geçmektedirler. [70] Şekil 2.8'de büyüyen SDS misellerine ait evreler şematik olarak gösterilmiştir.

Almgren ve araştırma grubu, SANS (small angle neutron scattering) ve TRFQ (time resolved fluorescence quenching) tekniklerini bir arada kullanarak 25 ^{o}C'de 10-80 mmol/L SDS derişimi aralığında, 0,8 M NaCl varlığında yaptığı çalışmada çubuk benzeri miseller tespit etmiştir. [86,89] Bu konudaki daha derin bilgi Bergström ve Pedersen'in SANS ölçümleri ile elde edilmiştir. [86,90] Ikeda'nın ışık saçınımı ölçümleri ile çeşitli halojenürlerin çözeltileri ele alınmış, SDS'nin küreselden çubuk benzeri misel yapısına dönüşümü üzerinde, eklenen tuz türünün etkisi olmadığı

belirlenmiştir. Elde edilen sonuca göre, miselin dönüşümünün temelde misel üzerine karşıt iyonun bağlanması ile oluşan elektrostatik etkiden kaynaklandığı ifade edilmiştir. [70]



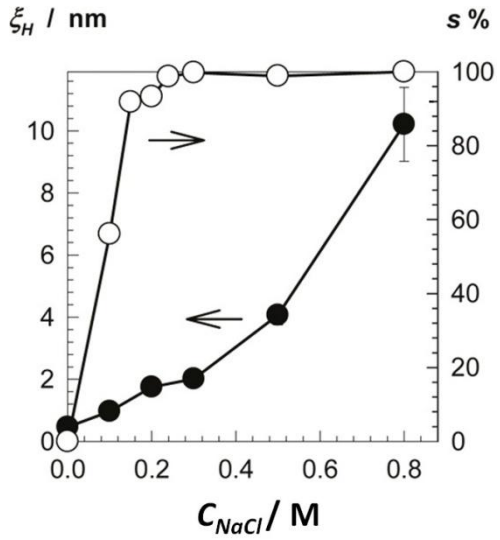
Şekil 2.8 : NaCl derişimi artışı ile büyüyen SDS misellerinin dönüştüğü şekiller şematik olarak gösterilmiştir.

0,45 M NaCl ve üzeri derişimdeki SDS çözeltilerinde, Mazer ve araştırma grubunun dinamik ışık saçınımı tekniği kullanarak yaptığı çalışmada oldukça yüksek oranda çoklu boyut dağılımı (poli-dispersite) gözlemlenmiştir. [67,86] Cabane ve araştırma grubu bu çalışmayı yaptığı SANS ölçümü ile desteklemiş, çok düşük tuz derişimlerinde bile kayda değer poli-dispersite oluşumunu belirlemiştir. Ancak, daha sonra Bhaskar ve araştırma grubunun yaptığı TRFQ ölçümü, çok yüksek tuz derişimlerinde bile SDS misellerinin tek boyutlu dağılımlı (mono dispers) olduğunu göstermiş ve bu konudaki tartışmaların sürmesine sebep olmuştur. [86,95] Gao ve Ge'nin yaptığı moleküler dinamik simülasyon sonucu ise farklı NaCl derişimlerinde N_{Agg} değerleri ölçülmüş ve artan tuz derişimi ile poli dispersitenin düştüğü bildirilmiştir. Ancak bu çalışma dahilinde, literatürde belirtildiği gibi [86,99], 0,4 M NaCl derişimi üzerindeki SDS çözeltilerinde küreselden, çubuk benzeri misellere dönüşüm gözlenmemiş, küresel misellerin boyutlarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır. [86]

Yüksek miktarda hidrofob çözebilmek için, misellerin yüksek NaCl derişimi (C_{NaCl} > 0,45 M), KMK ($8{,}2\times10^{-3}$ mol/L) değeri üzerinde yüksek bir yüzey aktif madde derişiminde ve krafft sıcaklığı (T_K) üzerindeki düşük bir sıcaklıkta tutulması gerektiği belirtilmiştir. [64] Elektrolit eklendiğinde, anyonik SDS moleküllerinin (unimerlerinin) hidrofilik sülfat baş grupları arasında, karşıt iyon etkisi ile elektriksel bir çift tabaka oluştuğu, böylece baş gruplar arasında azaltılabilen iyonik itme kuvvetleri yardımıyla misellerin sıkı paketlenmiş küresel misel halinden, solucan şeklindeki esnek tüplere dönüştüğü belirlenmiştir. [48,64]

Artan NaCl derişimi ile KMK'nın düştüğü, krafft noktasının yükseldiği tespit edilmiştir. Sulu SDS çözeltisinde (6,9 x 10^{-2} M), 0,5, 0,6 ve 0,8 M NaCl varlığında krafft noktasının NaCl'siz ortamda 16 ^{o}C olarak ölçülen sıcaklıktan sırasıyla 25, 26,9 ve 29,2 ^{o}C'ye yükseldiği bildirilmiştir. [48,64] Agregasyon sayısının (N_{Agg}) 6,9 x 10^{-2} M SDS için 0,6 M NaCl varlığında, sıcaklık 85'den 18 ^{o}C'ye düşürülürken 60'dan 1600'e yükseldiği, aynı yüzey aktif madde derişiminde 0,15'den 0,6 M'a yükseltilen tuz derişimi ile 25 ^{o}C'de agregasyon sayısının 80'den 1000'e yükseldiği ölçülmüştür. Belirtilen SDS derişiminde, krafft noktası altına aşırı soğutulan yüksek NaCl derişimindeki çözeltinin aşırı doymuş olduğu kanıtlanmış ve yarı-kararlı durumda olduğu rapor edilmiştir. Krafft noktası altında kristallenerek çökmesi beklenen aşırı doymuş çözeltinin aşırı soğutma nedeniyle yarı-kararlı kaldığı, bu nedenle çökmeyen transparan bir çözelti olarak saatlerce, hatta günlerce aynı şekilde kalabildiği ifade edilmiştir. [48,64]

En küçük küresel misellerin yarı-çapının SDS molekülü ile aynı uzunlukta olduğu, tuz eklenmesi ile solucan benzeri silindirik hale geçmiş uzun miselin de küresel hal ile aynı yarı-çapa sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu uzun silindirik misellerin içerisinde hidrokarbon çözündürülmesi ile oluşan hidrofobik etkileşimlerin, misel büyümesini inhibe ettiği ve miselin tekrar küreselleştiği, bu kürenin yarı-çapının ise SDS agregantı uzunluğundan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. [28,74-77]



Şekil 2.9 : SDS-NaCl çözeltilerinin 35 ^{o}C'deki hidrodinamik koralasyon uzunluğu (ξ_H) ve NaCl derişiminin fonkiyonu olarak stearil metakrilat (C17.3M) çözünürlüğü (% *s*) ölçümü şematik olarak gösterilmiştir. [28]

Okay ve araştırma grubu yaptığı dinamik ışık saçınımı (DLS) çalışması ile % 7 ağ/hac SDS'nin ve 0-0,8 M aralığında altı farklı NaCl derişiminde, 35 ^{o}C'de,

ölçümlerini almıştır. Aynı ölçümler sterail metakrilat (C17.3M) monomeri de eklenerek tekrarlanmıştır. Şekil 2.9'da bu ölçüme ait grafik verilmiştir. Deney sonuçları, artan tuz konsantrasyonu ile artan misel boyutlarını ve boyut artışına pararalel artan C17.3M çözünürlüğünü (% s) göstermektedir. [28]

2.5 Hidrojeller

Jeller içeriğindeki çözücünün akıp gitmesini engelleyen bir polimer ağ yapı ve bu ağ yapıyı şişmiş halde tutup çökmesini engelleyen çözücü sisteminden oluşur. [100] Tamamen ya da bir kısmı hidrofilik polimer ağ yapının oluşturduğu ve çözücüsünün su olduğu koşullarda jel, hidrojel olarak adlandırılır. Hidrojellerin su emip yapısında tutabilme özelliği, polimer zincirleri üzerindeki hidrofilik gruplarının su çekmesi, aynı zamanda ağ yapıyı oluşturan çapraz bağ noktalarının yapının çözünüp dağılmasına direnmesi ile sağlanmaktadır. Hidrojellerin bir diğer önemli özelliği de, ağ yapıyı oluşturan polimer zincirlerinin birbirine çapraz bağlar ile bağlı olması nedeniyle hidrojelin makroskopik büyüklükte tek bir molekül olmasıdır. Bu durum da elastik davranan ağ yapı polimer zincirlerinin konformasyonal geçişlerinin makroskopik ölçüde görünür olması fikrini ortaya koymaktadır. Hidrojeller, ne tamamen katı ne de tamamen sıvı olan yapılardır. Yarı-katı ya da yarı-sıvı olarak adlandırılabilen bu malzeme tam katı ya da tam sıvı halin göstermediği ilginç gevşeme (relaksasyon) özellikleri göstermektedir. Bu nedenle, mekanik özellikleri bakımından hidrojeller grafik üzerinde uzun zaman skalası boyunca gözlemlenen bir düzlük olarak açıklanan elastik modül ve viskoz modül ile tanımlanır. Viskoz modül, elastik modüle göre oldukça düşük değerde görülmektedir. [5,12]

Hidrojeller sıcalık, pH, elektriksel alan ve çözüzü kalitesi gibi özel dış uyaranlara hacimlerindeki önemli değişim ile cevap verebilmektedirler. [101,102] Hidrojellerin yapısı ve buna bağlı özellikleri ağ yapıyı oluşturan kimyasal gruplar, çapraz bağlayıcı derişimi, başlangıç monomer derişimi gibi sentez koşullarına bağlı büyük değişiklikler göstermektedir. Hidrojelin oluşum mekanizmasını bu özelliklerin kontrolü altında değerlendirerek anlamak, fiziksel özelliklerinin tahmin edilebilmesi için önemli bilgiler taşımaktadır. [11]

Hidrojeller, kimyasal özellikleri, doğal ya da sentetik oluşu, mekanik özellikleri ve çapraz bağ türü gibi çeşitli sınıflandırmalar altında incelenmektedir. Bu tez çalışması içerisinde elde edilen hidrojel örneği, mekanik özellikleri ile değerlendirilecek olan,

fiziksel çapraz bağlı bir ağ yapıdır. Fiziksel çapraz bağ noktaları hidrofobik etkileşimlerle oluşturulmuş ve reaksiyon, miseller kopolimerizasyonu yöntemi izlenerek gerçekleştirilmiştir.

2.5.1 Çapraz bağ türüne göre hidrojeller

Hidrojeller temel olarak kovalent bağlardan oluşan kimyasal ya da kovalent olmayan etkileşimlerle oluşan fiziksel çapraz bağlardan oluşurlar. [103] Kimyasal çapraz bağ noktaları sınırsız (kalıcı) ömürlü ve tersinmezdirler. [28] Kimyasal çapraz bağlanma, aldehitler gibi tamamlayıcı grupların kimyasal reaksiyonu ile oluşan çapraz bağlanmayla, kimyasal çapraz bağlayıcı varlığında düşük molekül ağırlıklı monomerlerin radikalik polimerleşmesiyle, katılma reaksiyonlarıyla, enzimlerin kullanılmasıyla, kondenzasyon reaksiyonlarıyla, ya da yüksek enerjili ışıma ile gerçekleştirilebilmektedir. [2] Genellikle, kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin özellikleri ve morfolojisi teknik uygulamaları sınırlamaktadır. Morfolojik inhomojenite, mekanik zayıflık, sınırlı şişme ve denge durumu, uyaranlara yavaş cevap vermeleri bu sınırlamalar arasında sayılabilir. [103]

Fiziksel çapraz bağlar, dinamik ve tersinirdirler. Bu özellikler fiziksel çapraz bağı, kimyasaldan ayıran temel özelliklerdir. Kuvvetli ve zayıf olmak üzere iki farklı şekilde oluşabilirler. Zayıf fiziksel çapraz bağlar kırılıp, deney süresi içerisinde yeniden oluşabilirler. Kuvvetli çapraz bağlar ise deney süresince sabit kalıp, değişen deney koşulları (ör. sıcaklık) nedeniyle kırılabilirler. Fiziksel çapraz bağlara, hidrojen bağları, seçilen bir çözeltideki misellerin blok ya da graft kopolimerleri örnek verilebilir. Bu bağların kopma eşiği genellikle termal enerjilerinin 10-20 katını geçmemektedir. Çapraz bağ noktalarının ömrü mikrosaniyeden saniyeye varan bir aralıkta değiştiği için deney sırasında defalarca kopup yeniden oluşurlar. Mikrokristaller, ikili ya da üçlü sarmallar, sabitlenmiş deney koşulları altında kararlı kalabilen kuvvetli fiziksel çapraz bağlara örnek verilebilir. [104]

2.5.2 Üstün özelliklerine göre hidrojeller

Hidrojeller ilginç özellikleri ile kendi başına bir araştırma alanı olmakla birlikte, geniş kullanım alanı ve yeni uygulama alanı olma ihtimali taşıyan keşfedilmiş ve hala keşfedilmekte olan özellikleri ile önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Çeşitli alanlardaki kullanımları hidrojellerin farklı özelliklerini geliştirmeyi gerektirmektedir. [7] Bazı uygulamalar mekanik olarak dirençli hidrojelleri, bazıları

hızlı cevap verebilen hidrojelleri gerektirirken, bazı kullanım alanları hem hızlı cevap verebilen hem de mekanik direnci yüksek hidrojellere ihtiyaç duymaktadır. 1980'lerde ortaya atılmış ve özellikle son on yıldır oldukça artan bir ilgi ile incelenen üstün özelliklerden biride kendi kendini onarma davranışıdır. [105]

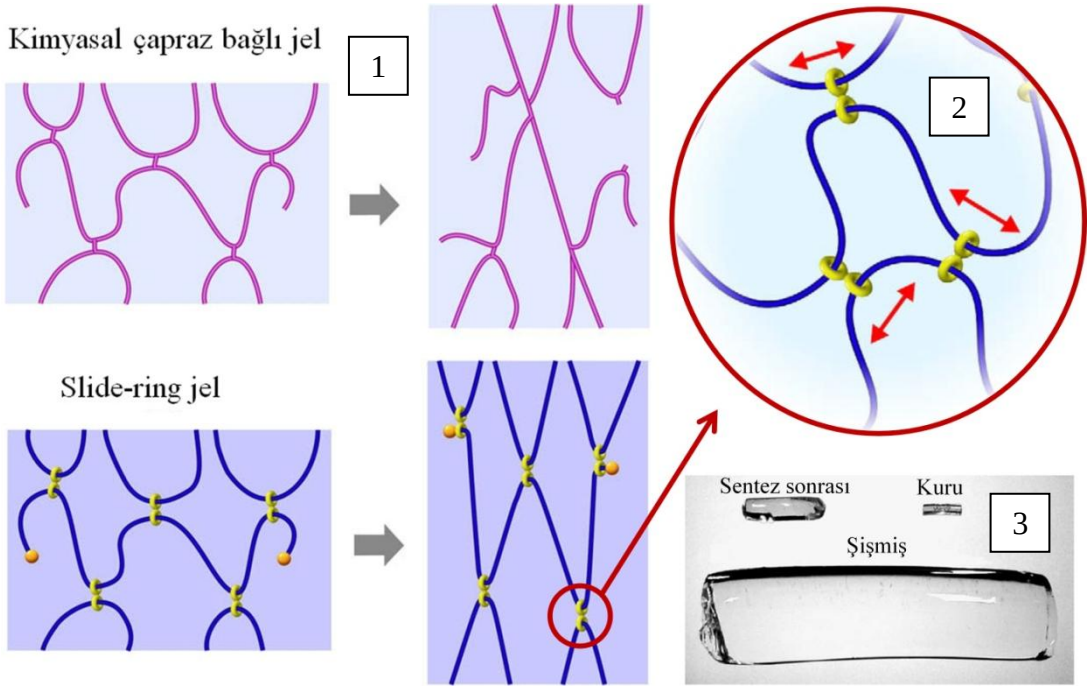
2.5.2.1 Mekanik direnci yüksek hidrojeller

Mekanik gereç olarak hidrojel kullanımı, düşük mekanik direçleri nedeniyle malzemenin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Genellikle yapısının en az % 50'si sudan oluşan polimerik ağ yapılar, hidrojel olarak adlandırılmaktadır. Makroskopik ölçekte katı, moleküler ölçekte ise sıvı özellik gösterirler. Bu durum pek çok araştırmacıya hidrojeller için mekanik dayanıksızlığın kaçınılmaz olduğunu düşündürmektedir. Hidrojellerin tipik kırılma enerjisi 10^{-1}-10^{0} J/m^2 aralığına düşmektedir. [106-108] Bu değer kağuçuğun kırılma enerjisinden çok küçüktür. [39] Kauçuk ve tipik hidrojeller arasındaki bu fark, kauçuğa göre, hidrojelin viskoelastik enerjiyi, bütün ağ yapıya yayacak etkin bir mekanizmadan yoksun olmasındandır. [39,48]

En bilinen doğal hidrojellerden kıkırdak, yüksek mekanik dirence sahiptir. Modern jel biliminde, bu tür doğal jellerin yerini dolduracak yapay malzemeler elde edebilme fikri oldukça ilgi çekmektedir. Son zamanlarda araştırmacılar mekanik olarak dirençli hidrojeller elde etmek için pek çok başarılı çalışma sürdürmüşlerdir. Bu çalışmalar arasında, geliştirilen en dikkat çekici üç hidrojel türü: topolojik (TP) [109] jeller, nanokompozit (NC) [40] jeller ve çift ağ yapılı (double network-DN) jeller) [34] olarak sıralanabilir. [39]

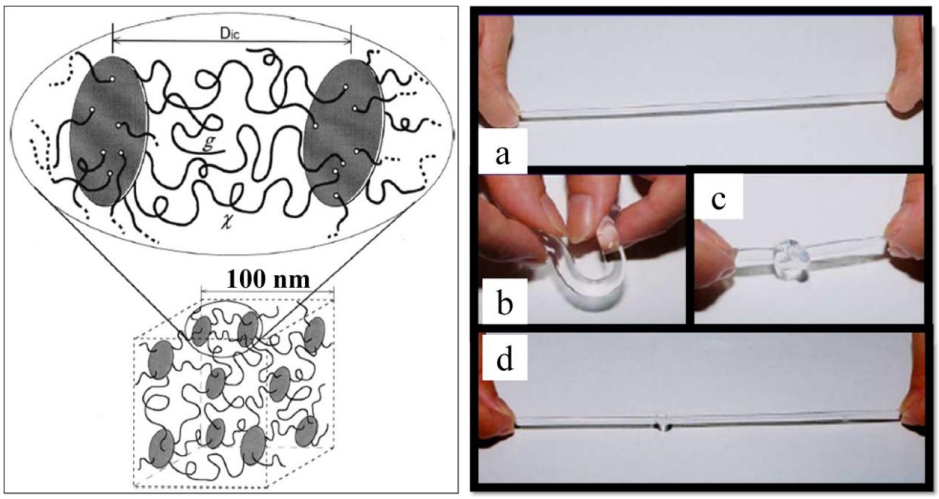
Okumura ve Ito tarafından tanımlanan topolojik jeller, polimer zinciri boyunca kayabilen, sekiz şeklinde çapraz bağ noktalarına sahiptir. [109] Çapraz bağ noktaları polietilen glikol (PEG) içeren polyrotaxane zincirlerinde, farklı PEG zincirleri üzerinde kayabilen α-cyclo dextrin (CD) moleküllerin kimyasal olarak bağlanması ve büyük uç gruplarının bu hareketli çapraz bağ noktalarını zincirde hapsetmesi ile oluşur. Böylece, ne kimyasal ne de fiziksel çapraz bağ özelliği taşır. Çapraz bağ noktasının kayabilmesi özelliği ile bu jel "slide-ring (SR)/kayan halka" adını almıştır. Şekil 2.10 (2)'de "makara etkisi/pulley effect" olarak adlandırılan, sekiz şeklindeki çapraz bağ noktası şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.10 (1) üzerinde bu özel bağın ve kimyasal çapraz bağın çekme dayanımının karşılaştırması şematik olarak

verilmiştir. Makara etkisinin sağladığı hareketlilik ile SR jelleri başlangıç uzunluğunun 20 katına katar gerilebilmektedir. SR jelleri, sentez sonrası hacminin 500 katına kadar şişebilmektedir. Şekil 2.10 (3)'de sentez sonrası, kuru ve şişmiş SR jel örneklerine ait fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 2.10 : (1): Kimyasal çapraz bağ noktaları ile slide-ring(SR) jel çapraz bağ noktalarının çekme dayanımı davranışı karşılaştırması. (2): Sekiz şeklindeki SR jel çapraz bağ noktalarının şematik gösterimi. (3): SR jele ait sentez sonrası şimiş ve kuru jel örneklerinin fotoğrafı. [39,110]

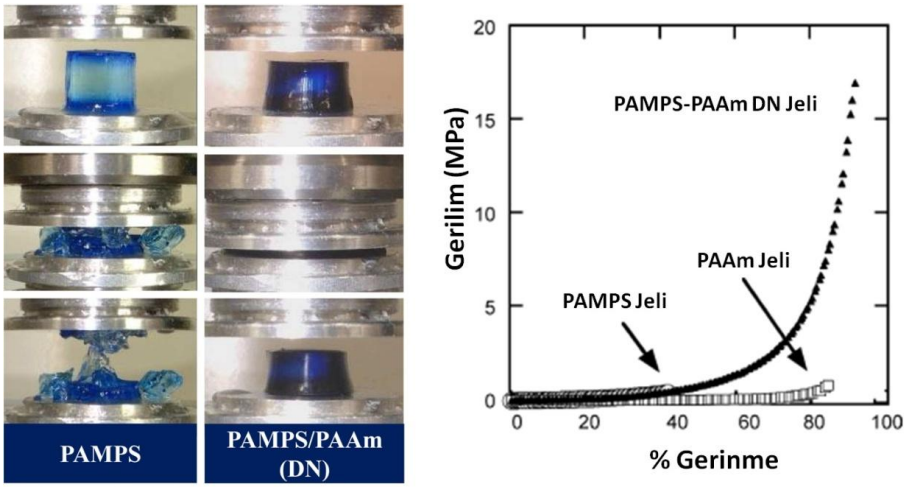
Nanokompozit (NC) jeller ise, organik çapraz bağlayıcı yerine, nanometre ölçeğinde inorganik kil levhalar ile çapraz bağlanmaktadır. Çok işlevli çapraz bağlayıcı Laponite, potasyum persülfat (KPS) radikal başlatıcı sistemi ile hazırlanan *N*-izopropil akrilamid (NIPAAm) esaslı jellerdir. Yapraksı levhacıklar halinde hazırlanan kilin NIPAAm'ın sulu ortamına eşit oranda dağıtılması sağlanır ve NIPAAm zincirinin bir, iki ucunun levha yüzeylerine tutunması ile nanokompozit jeller elde edilir. Başlangıç uzunluğunun 10 katına kadar gerilebilen, mekanik olarak dirençli jellerdir. Ağırlıkça NIPAAm/su oranı 0,1 olan jelin elastik modülü 10^4 Pa'dır.



Şekil 2.11 : Nanokompozit jelin şematik yapısı ve gerilebilir, tok jel örneğnin çekme (a), bükme (b), düğümleme (c) ve düğümleyerek çekme (d) fotoğrafları. [39]

Haraguchi ve araştırma grubu, AAm esaslı monomerler ile Laponite kullanarak hazırladığı jellerde kimyasal çapraz bağlar yerine fiziksel çapraz bağlar oluşturmuştur. Bu yolla, oldukça tok ve çekme dayanımı yüksek jeller elde edilmiştir. Şekil 2.11'de Haraguchi'nin elde ettiği jel örneğinin şematik yapısı verilmiş ve çekme (a), bükme (b), düğümleme (c), düğümleyerek çekme (d) gibi uygulamalarda segilediği esneklik fotoğraflanmıştır. [39] Okay ve çalışma grubu da yaptığı çalışma sonucunda, nanokompozit jel özelliklerinin kullanılan kil oranı ve monomer türüne bağlı olduğunu belirtmişlerdir. [111-113]

Çift ağ yapılı (double network-DN) jel, iç-içe geçmiş ağ yapıların (interpenetrating networks-IPNs) alt grubudur. DN jeller, biri esnek olmayan, yüksek derecede çapraz bağlı, biri esnek ve düşük derecede çapraz bağlı ağ yapı olmak üzere, iç içe geçmiş iki ağ yapıdan oluşmaktadır. % 90 su içeren bir DN jeli, 0,3 MPa elastik modül ve 10 MPa çekme gerilimi ile hem sert hem de tok özellik göstermektedir. Şekil 2.12'de ilk ağ yapı olarak poli (2-akrilamido-2-propanelsülfonik asit) (PAMPS), ikinci ağ yapı olarak poliakrilamidin kullanıldığı çift ağ yapılı (DN) sistem ile PAMPS jelinin tek basma testi fotoğrafı ve bu teste ait gerilim-gerinim grafiği şematik olarak gösterilmiştir. Jelin sertlik ve tokluk özellikleri, iki ağ yapısından her birinin bileşiminde yapılan değişiklikler ile kontrol edilebilmektedir. Bu durum DN jellerini uygulamalar için uygun kılmaktadır.



Şekil 2.12 : İlk ağ yapı olarak poli (2-akrilamido-2-propanelsülfonik asit) (PAMPS), ikinci ağ yapı olarak poliakrilamidin kullanıldığı çift ağ yapılı (DN) sistem ile PAMPS jelinin basma testi kaşılaştırması. % 92 deforme edilen DN, PAMPS ve PAAm jellerinin tek eksenli basma testi sonuçlarının şematik gösterimi. [34,39]

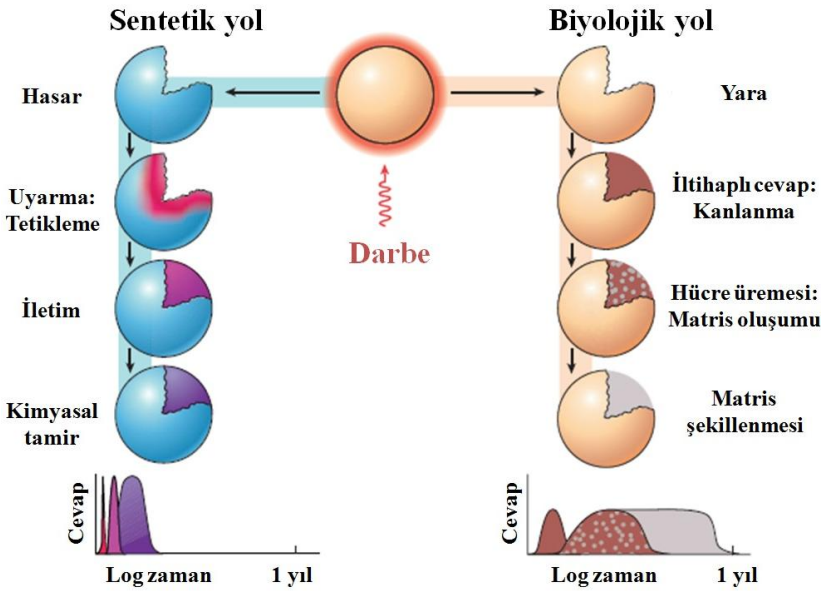
Son zamanlarda geliştirilen, mekanik olarak dirençli jeller olarak bahsedilen topolojik (TP), nanokompozit (NC) ve çift ağ yapılı (DN) jellerin her birinin mekanik direnç arttırma problemine yaklaşım türü farklıdır. TP jelinin ayarlanablir çapraz bağ yapısı vardır. NC jelleri, inhomojeniteyi etkin olarak azaltan bir çapraz bağlanma yöntemi kullanmaktadır. DN jelleri ise inhomojeniteyi kullanarak mekanik direnci arttırmaktadır. Mekanik olarak dirençli bu jeller, yakıt pili membranında, ayırma membranlarında, baskı endüstriside, düşük sürtünme jel makinelerinde, yapay kıkırdak, kas ve damarlarda, diğer biyolojik dokularda kullanılabilmektedir. [39]

2.5.2.2 Kendi kendini onarma

Biyolojik sistemlerin algılama, tepkime, düzenlenme, büyüme ve kendini onarma becerileri vardır. [114] Bu özellikleri ile biyolojik yapılar teknolojik pek çok sorunun çözümü için malzeme bilimcilere esin kaynağı olmaktadır. [19] Son zamanlarda malzeme kimyası, mikro- ve nano- ölçekli üretim teknikleri üzerine yapılan çalışmalar, biyolojik sistemlere ait bu üstün özelliklerin bir çoğunu taklit edebilen, biyolojik sistemlerden esinlenilen malzeme sistemleri elde edilmesini sağlamıştır. [114] Kendi kendini onarma, deri, kemik, ağaç gibi biyolojik malzemelerde gözlemlenen en dikkat çekici canlılık becerilerindendir. [28] Günümüzde, herhangi bir hasar sonrasında yapısal bütünlüğünü geri kazanabilen sentetik bir malzeme elde etmek mümkün hale gelmiştir. [115] Polimerler, metaller, seramikler ve kompozitleri kendini onarabilen malzemelerdir. [116] Kendini

onarma, malzemenin tamamen bozulan ya da hasar gören yapısını, otomatik ve irade dışı (otonom) olarak, dışarıdan bir müdaheleye gerek kalmaksızın tamir edebilmesi yeteneğidir. [115,117] Bu davranış, otonomik onarım, kendini tamir etme, kendini iyileştirme gibi çeşitli şekillerde adlandırılmaktadır. [115] Onarımın otonom olup olmaması, tamirin sıcaklık, UV ışıması gibi herhangi bir dış uyarana, dışarıdan müdaheleye bağlı olup olmamasına göre sınıflandırılır.

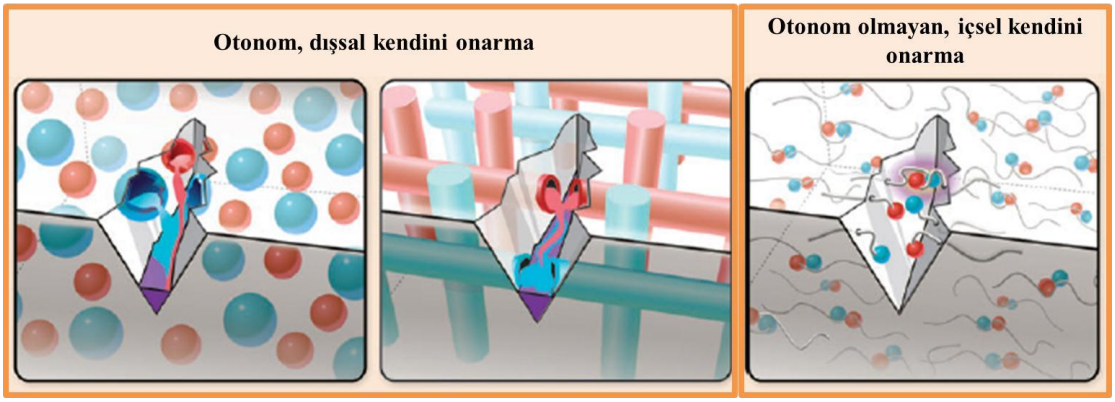
Malzeme bilimi ışığında yapılan çalışmalarla elde edilen sentetik malzemeler, ne yazık ki bir canlılık özelliği olan otonomik kendini onarma davranışına henüz yetkin seviyede sahip değildir. Ancak, dışarıdan müdahele gerektiren, otonomik olmayan, içsel kendini onarma ya da sınırlı sayıda tekrarlanabilen, otonomik kendini onarma çeşitli yöntemlerle başarılmış ve incelenmiştir. [114,115,118]



Şekil 2.13 : Sentetik ve biyolojik kendini onarma davranışının evrelerinin gösterimi. Kendini onarma davranışının sentetik ve biyolojik sistemlerdeki zamana bağlı değişim grafikleri sistemlerin altında şematik olarak verilmiştir. [115,117]

Onarımın otonom olup olmamasından bağımsız olarak, hasar tamiri, içsel ve dışsal olarak da sınıflandırılır. İçsel onarım, tamir yeteneğinin polimer matrisinin doğal özelliği olması anlamına gelirken, dışsal onarım, bu yeteneğin polimer matrisinin özünde bulunmadığı durumlarda, onarım yardımcı maddesi yüklenen yapıların malzeme içerisine yerleştirilmesi ile sağlandığı anlamına gelmektedir. Şekil 2.13'de, sentetik ve biyolojik yapıların kendini onarma davranışlarının evreleri şematik olarak gösterilmiştir.

Kendini onarabilen, sentetik malzemeler otonomik olmayan tamiri içsel (intrinsic) ve otonomik, dışsal (extrinsic) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirebilmektedir. **[**119**]**



Şekil 2.14 : Otonomik olmayan, içsel (sağda) ve otonomik, dışsal (solda) kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [115,117]

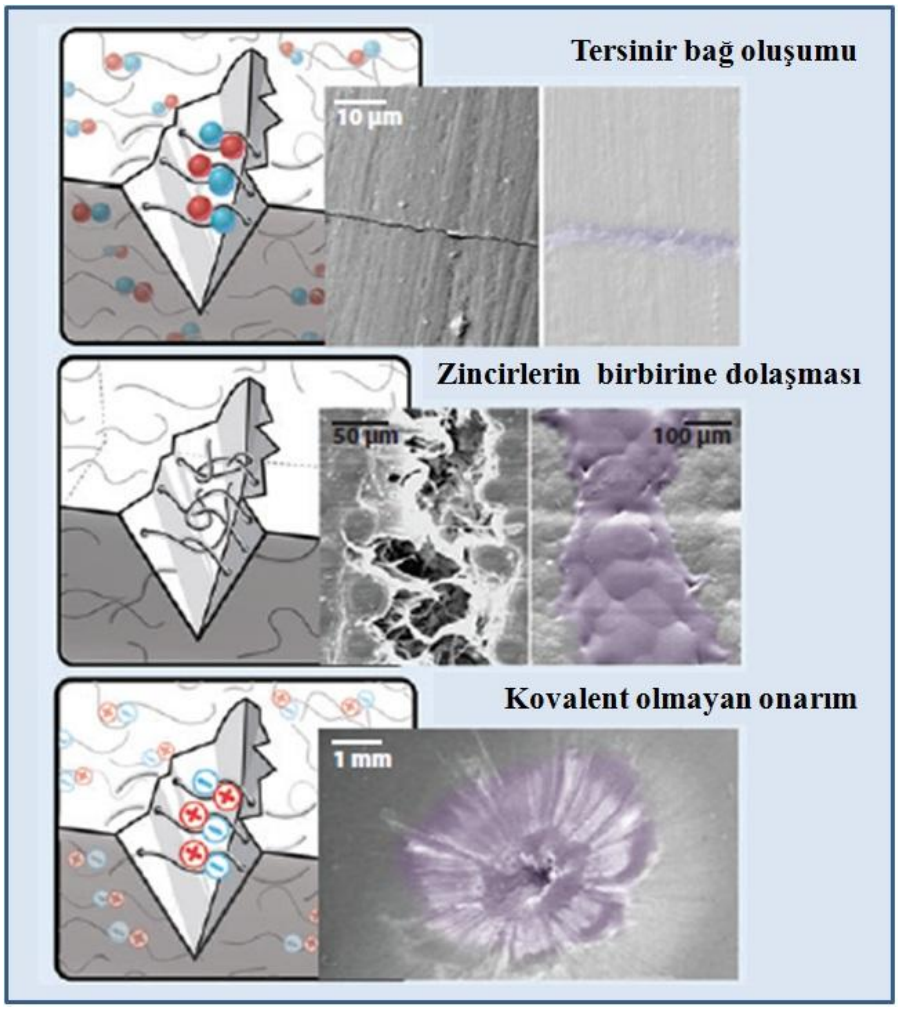
Şekil 2.14'de otonom olmayan, içsel ve otonom, dışsal onarım şematik olarak gösterilmiştir. İçsel onarım sürekli bir onarım sağlarken, dışsal onarım, onarım yardımcı maddesi miktarı ile sınırlıdır. [115,117]

Otonom olmayan, içsel kendini onarma davranışı

Otonom olmayan, içsel (intrinsic) kendini onarma davranışı, polimer matrisin tersinir bağ yapılı doğasından faydalanarak gerçekleşen tamirdir. İçsel onarım, termal-tersinir reaksiyonlar, hidrojen bağları, iyonomerik eşleşme, eriyebilen-yayılmış termoplastik faz ya da moleküler difüzyon ile mümkündür. Bu tür malzemelerin tasarımı, dışsal onarım için gerekli kompleks sistemli yapılara göre oldukça basittir. Şekil 2.15'de, otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışı çeşitleri şematik olarak gösterilmiştir. İçsel kendini onarım davranışı, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı etkileşimin sonucunda oluşabilmektedir. Şekil 2.15'de en üstte yer alan resimde, içsel, tersinir, kimyasal bağ oluşumu ile kendini onarma davranışı gerçekleştirilmiştir. [115,117,120] Bu davranış, monomerik yapı ile çapraz bağlı polimerik yapı arasında tersinir olarak oluşabilen kimyasal etkileşim ile sağlanmaktadır. Bu amaçla en yaygın kulanılan sistem, Diels-Alder ya da retro Diels-Alder reaksiyonlarıdır. [117]

Termosetlerde, eriyebilen teroplastik katkısı ile kendini onarma sağlanmıştır. Bu onarım, Şekil 2.15'de ortadaki resimde şematik olarak gösterilmektedir. Tamir, hasar

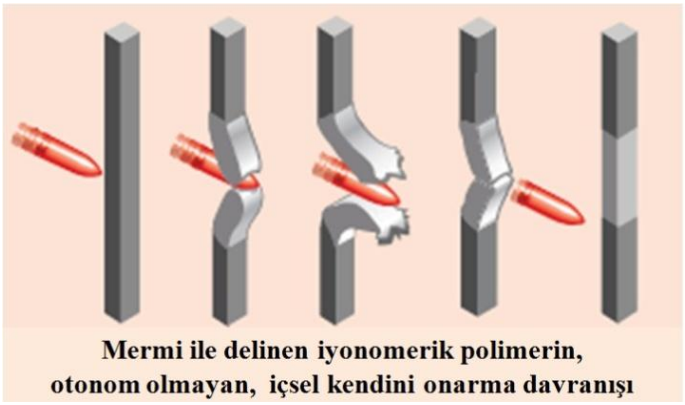
gören bölge ısıtıldığında, eriyebilen termoplastik katkının kırığa dolup, çevreleyen matrisin mekanik olarak kırığı kilitlemesi ile sağlanır. [117]



Şekil 2.15 : Çeşitli otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranış şekillerinin şematik gösterimi. [115,117,120]

İyonomerik kopolimerler, yapısındaki iyonik paçalarla tersinir çapraz bağ görevi gören kümeler oluşturabilen mazemelerdir. İyonomerik eşleşme ile sağlanan içsel kendini onarma davranışı, Şekil 2.15'de en alttaki resimle şematize edilmiştir. İyonomerik kopolimerler içerisinde oluşan kümeler, sıcaklık, UV ışıması gibi dış uyaranlar ile aktive edilmektedir. [117]

Şekil 2.16'da, iyonomerik polietilen ko-metakrilik asit (EMAA) polimerinin, merminin polimeri delmesi sırasında açığa çıkan sıcaklık ile uyarılarak kendi kendini otonomik olmayan, içsel bir davranışla onardığı gösterilmiştir.



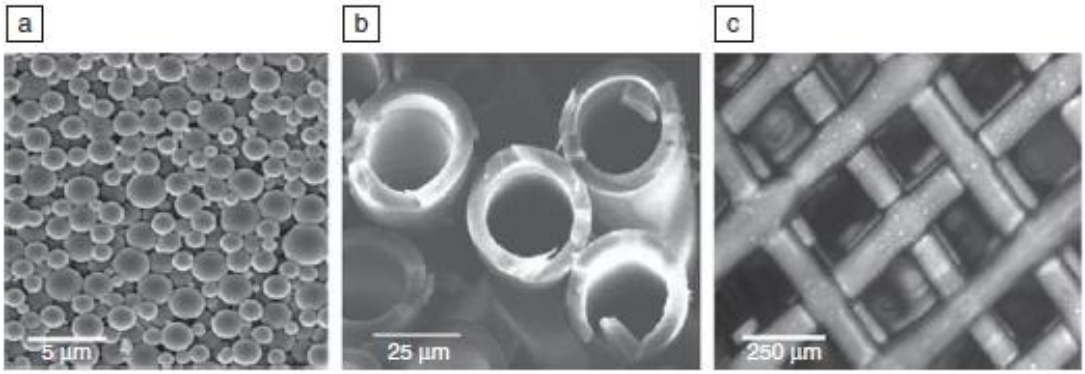
Şekil 2.16 : İyonomerik polietilen ko-metakrilik asit (EMAA) polimerinin otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [117]

Kendini onarabilen elastomerik malzemeler elde etmek için, çoklu tamamlayıcı, tersinir hidrojen bağları ile güçlü son grup ya da uç grup bir araya gelmeleri yaratmak geremektedir. Supramoleküler bir araya toplanma ile elde edilen kauçuksu kendini onaran malzemeler elde edilmiştir. Bu tür malzemeler hasar gördüğünde, kopan parçaların birbirine yaklaştırılması ile oluşan hidrojen bağları ile kendini onarma davranışı elde etmek mümkündür. [24]

Otonom olmayan, içsel kendini onarma yöntemlerinden biri de moleküler difüzyondur. Bu yöntem için onarım olgusu zamana ve sıcaklığa bağlıdır. Onarım, boşluk kapatma, yüzeyler arası etkileşim ve zarar gören yüzeyler arasında moleküllerin birbirine dolanması ile gerçekleşir. [121-123]

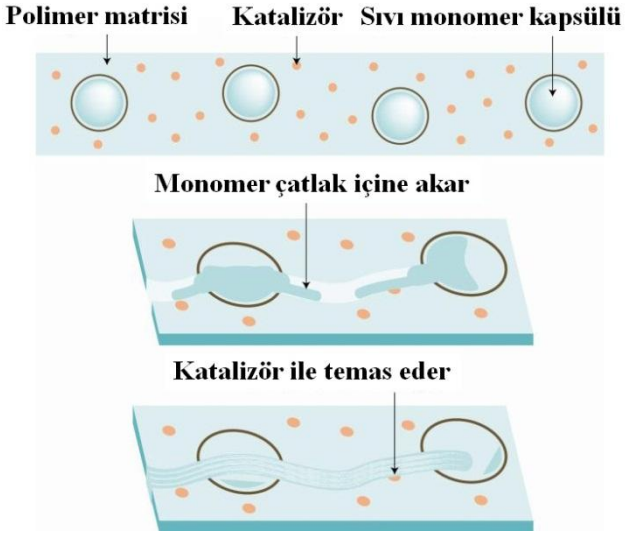
Otonom, dışsal kendini onarma davranışı

Otonom, dışsal kendini uyarma davranışı, malzeme matrisinin kendini tamir etme yetisinin olmadığı durumlarda, yapıya gömülen, içleri onarıcı yardımcı madde ile doldurulan mikrokapsüller ya da cam tüpçükler ile sağlanır. [114] Kendini onarma davranışının kaynağı malzeme matrisinin doğasından kaynaklanmayıp, dışarıdan eklenen bir yardımcı ile sağlandığı için dışsal olarak adlandırılmaktadır. Ancak, canlı dokudaki yara tamirinde gözlemlenen kanlanma aşamasına benzer bir yöntemle sağlanan kendini onarma, otonomik olarak adlandırılmıştır. Onarım, mikrakapsül ya da cam tüp ve cam fiberlere doldurulan onarım yardımcı maddesi miktarı ile sınırlı olduğu için bu özellik sınırlı bir süre geçerlidir. Şekil 2.17'de dışsal kendini onarma davranışı araçlarına ait resimler verilmiştir. Şekil 2.17 a'da onarıcı yardımcı madde yüklenmiş mikrokürecikler görülürken, Şekil 2.17 b ve c'de içi boş cam tüplere onarıcı madde yüklenerek hazırlanmış malzeme görülmektedir.



Şekil 2.17 : Dışsal kendini onarma davranışını sağlayan, mikrokapsüllerin (a), içi boş cam fiberlerin (b) ve mikro dolaşım sisteminin üç boyutlu ağ yapısının (c) gösterimi. [124,125]

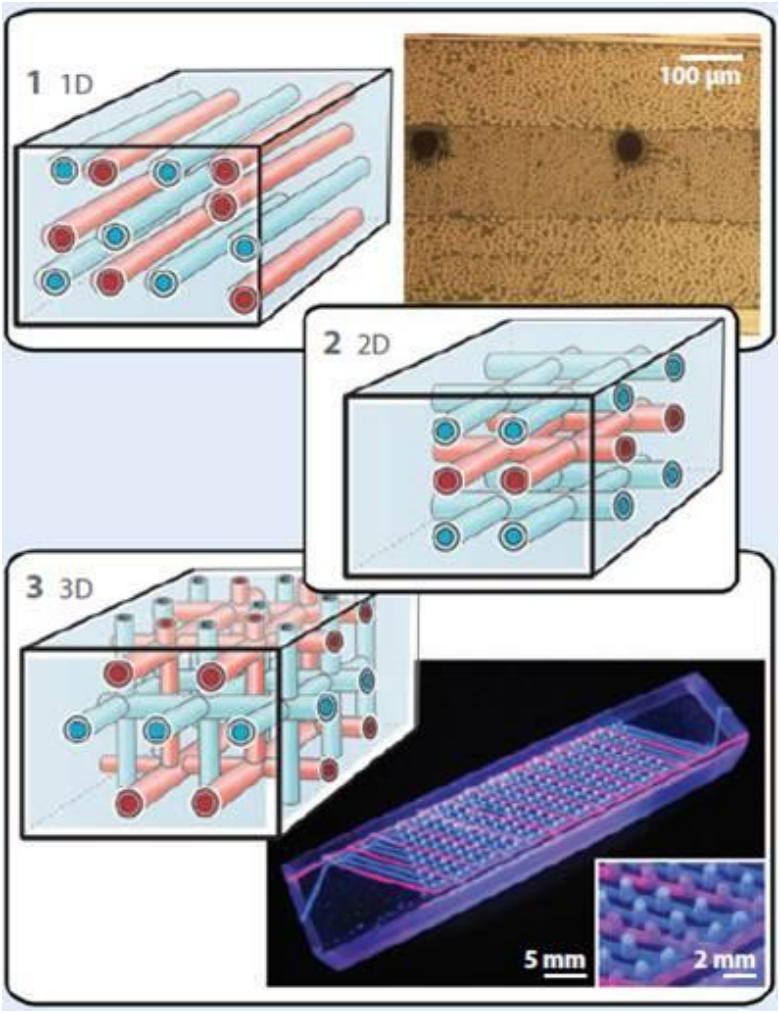
Mikrokapsülleme yaklaşımı son zamanlarda en çok kullanılan otonomik kendini onaran malzeme hazırlama yöntemidir. Şekil 2.18'de mikrokapsülleme yaklaşımının kendini onarma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntem, kapsüller içerisindeki onarım yardımcı maddesinin kırık oluşumu ile kırılan kapsülden çatlağa akması ve polimer matriste yaygın halde bulunan katalizör madde ile karşılaşarak onarımı gerçekleştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. White ve araştırma grubu, epoksi grubu malzemelerde, ilk defa, en yüksek onarım etkinliğine ulaşmışlardır Onarım sonrası yapılan ölçümlerde, malzemelerin % 70'e varan oranlarda kırılma tokluğu geri kazanımının olduğunu belirtmişlerdir. [126-130]



Şekil 2.18 : Mikrokapsülleme yöntemi ile elde edilen otonom, dışsal kendini onarma davranışınına ait evreler şematik olarak gösterilmiştir. [131]

Dry ve araştırma grubu ilk tek boyutlu (1D) içi oyuk cam tüp istiflemesini yaparak, bu cam tüpler içersine doldurulmuş onarım yardımcı maddesi yardımıyla, otonom,

dışsal kendini onarma davranışını başarmışlardır. [132,133] Şekil 2.19'daki resmin en üstünde oyuk cam tüplerin 1D istiflendirildiği malzemenin şematik gösterimi verilmiştir. Bejan ve Williams, 2D istiflenmiş oyuk cam tüpler yardımı ile daha etkin bir onarımı başarmışlardır. [134-139] Şekil 2.19'da ortadaki ve alttaki resimde sırasıyla 2 boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) istiflenen, içi oyuk cam tüplerle elde edilen, otonom,dışsal kendini onaran malzemeler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.19 : İçleri onarıcı yardımcı madde ile doldurulmuş, içi oyuk cam tüplerin, 1,2 ve 3 boyutlu (1D, 2D, 3D) istiflenmesi ile elde edilen, otonom, dışsal kendini onarabilen malzemelerin şematik gösterimi. [117,140,141]

Aragón ve araştırma grubu, genetik algoritmaları esas alarak 3D modelleme ve optimizasyon şeması tasarlamıştır. [117,142] Toohey ve araştırma grubu ise, epidermal doku yapı ve işlevini taklit eden 3D epoksi kaplama yapmıştır. Hansen ve araştırma grubu, hazırladığı epoksi kaplama ile onarma işlemini 30 defa tekrarlayabilmeyi başarmıştır. [117]

2.6 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşturulan Hidrojeller

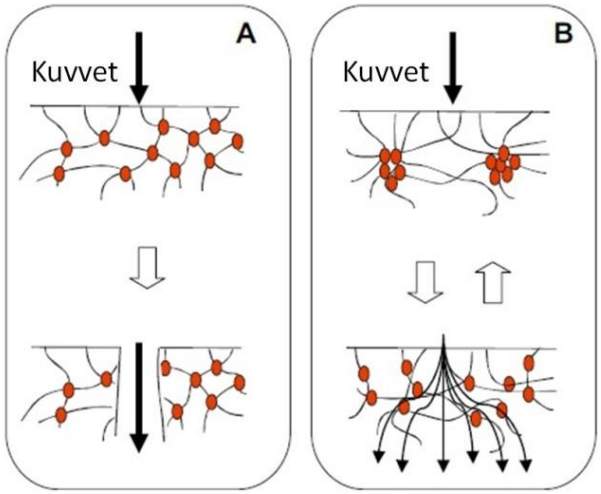
Molekül grupları ya da atomlar arasındaki ikili etkileşimlerden tamamen farklı olan hidrofobik etkileşimler, iki polar olmayan (non-polar) molekülün sudan kaçması eğilimi nedeniyle, hidrofobik moleküllerin kümeleşmesidir. Kümeleşme hidrofobların birbiri ile etkileşmesi nedeniyle değil, su molekülleri ile hidrofobik moleküllerin birbirinden kaçınması nedeniyle oluşur ve hidrofobların kendi arasındaki zayıf etkileşimlerinden daha uzun süreli bir etkileşimdir. Bu, hidrofobların sulu çözeltilerinin karakteristik özelliğidir. [143]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.1)$$

Termodinamiğe göre, madde düşük enerjili durumu tercih eder. Suya hidrofobik madde eklendiğinde, hidrofoblar etrafındaki suyun düzenlenmesi bozulacağı için entropi düşer ($\Delta S<0$). Entalpi değişimi (ΔH), denklem (2.1)'deki denkleme göre, $T\Delta S$ değerine kıyasla küçük olduğu için serbest enerjide pozitif bir değişim ($\Delta G>0$) olur. Termodinamik olarak tercih edilmeyen bu durum kendiliğinden meydana gelmemektedir. Diğer taraftan, su içerisine hidrofob eklendiğinde, düzenli su moleküllerinin bir araya gelmemiş hidrofobların etrafını saracak şekilde düzensizleşmesi entropide bir artışa ($\Delta S>0$) sebep olmaktadır. Bu da serbest enerjinin negatif yönde artmasını ($\Delta G<0$) sağlamaktadır. Bu termodinamik olarak tercih edilir bir durumdur. Böylece, hidrofobların su içerisinde bir araya gelmesi kendiliğinden olmaktadır. Özetle, su içerisinde oluşan hidrofobik etkileşim entropi değişimi ile kontrol edilen, kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. [144]

Hidrofobik etkileşim pek çok önemli sistemde gözlemlenmektedir. En önemli hidrofobik etkileşim örmeklerinden biri protein katlanmasıdır. [145-148] Bu tezde incelenen hidrojel, güçlü hidrofobik zincirlerin etkileşimlerinin yarattığı yüksek mekanik kararlılığın sonucudur.

Su içerisinde yüksek derecede şişen hidrojeller genellikle çok kırılgandırlar. Bu özellik kırılmaya ilerlemesine karşı direncin düşük olması ve kırılma enerjisini ağ yapıya dağıtacak etkin bir mekanizmanın olmamasından kaynaklanmaktadır. [17,149] Şekil 2.20 A'daki klasik bir hidrojel resmi üzerinde gösterildiği gibi, enerji kırık başlangıcı noktasında yoğunlaşmakta ve bütün ağ yapıya dağıtılamamaktadır. Bu da, çatlağın büyüyüp, kimyasal çapraz bağlı klasik hidrojelin tamamen parçalanmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2.20 : Hidrojel üzerinde uygulanan kuvvet ile kimyasal çapraz bağın kırılışının ve fiziksel çapraz bağ yardımı ile kırılma enerjisinin jele yayılımının şematik gösterimi. (A): Kimyasal çapraz bağ. (B): Fiziksel (Hidrofobik modifiye) çapraz bağ. [48]

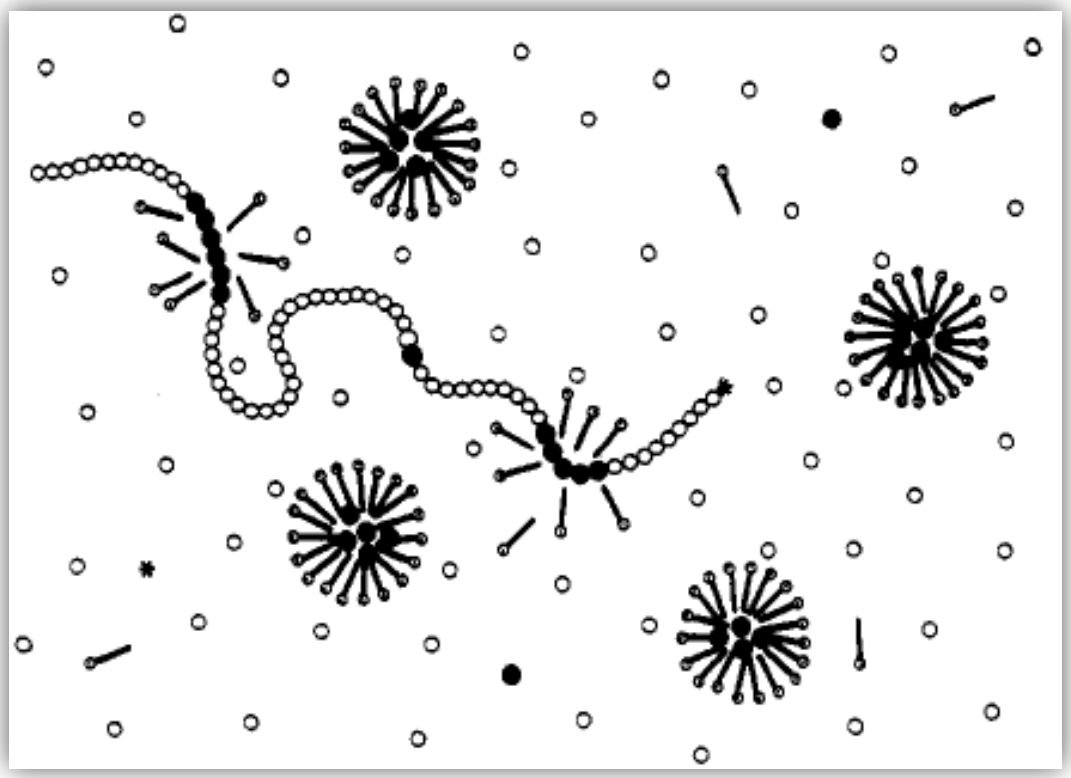
Son yıllarda oldukça dikkat çeken, hidrofobik birleşmeli (asosiyasyon) olarak adlandırılan polimerler, suda çözünebilen polimerlerin, az miktar hidrofobik grupla modifiye edilmesi ile oluşmaktadır. [150,151] Kozmetik, gıda, farmakoloji, boya ve petrol/yağ geri kazanımı gibi pek çok alandaki olası kullanımı nedeni ile hidrofobik modifiye poliakrilamidler (HMPAAm) oldukça ilgi çekmiştir. Hidrojellerin hidrofobik modifiye edilmesinde, viskoz modülde (*G''*) belirgin bir artış oluşurken, elastik modülde (*G'*) neredeyse hiç değişim gerçekleşmediği gösterilmiştir. [152] *G''* değerindeki bu artış, hidrofobik asosiyasyonlarla jel içerisinde, geçici çapraz bağ noktaları ile bir enerji dağıtım mekanizması oluşturulduğunu göstermektedir. Sistemin yürütücü kuvveti, hidrofobik grupların, su ile temaslarını azaltmak için bir araya gelmesidir. Şekil 2.20 B'de gösterildiği gibi, hidrofobik grupların asosiyasyonlarını tersinir olarak ayırması ile kırılma enerjisi ağ yapıya dağıtılabilmekte, böylece kırık ilerlemesi ve tamamen parçalanma engellenebilmektedir.

Hidrofilik makromoleküler zincirlere hidrofobik gruplar katılması AAm ve türevi kopolimerlerle mümkündür. Ancak, su içerisinde hidrofobik komonomerin çözündürülememesi HMPAAm sentezinde karşılaşılan en önemli sorundur. Sulu ortamda çözünmeyen monomerin karıştırılarak çözeltiye eşit olarak dağılmasını sağlamak yeterli olmamaktadır. Bu sorunu çözmek için, polimerizasyon organik çözücü içerisinde, ya da her iki monomerin de çözünebileceği bir sulu karışımında gerçekleştirilebilmektedir. Fakat, hidrofilik zincire rastgele dağılan hidrofobik

komonomerlerin arasında yeterli hidrofobik etkileşim bu şekilde sağlanamamaktadır. Sulu bir yüzey aktif madde çözeltisi içerisinde çözülen hidrofobik monomerler ile ise, hidrofilik zincire hidrofobik komonomerler gruplar halinde yerleştirilebilmektedir. Bu yönteme miseller kopolimerizasyonu denilmektedir.

2.6.1 Miseller kopolimerizasyonu

Turner ve araştırma grubu tarafından, hidrofobik monomer birimleri içeren hidrofilik zincirlerden oluşan polimer sentez tekniği geliştirilmiştir. [153] Candau ve araştırma grubu, bu teknik üzerinden, ilk defa miseller kopolimerizasyonu yönteminin prensiplerini tanımlamıştır. [152]



Şekil 2.21 : Miseller kopolimerizasyonunun işleyişi şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde, (○): hidrofilik monomeri, (●): hidrofobik monomeri, (—⊙): yüzey akti maddeyi ve (*): başlatıcıyı ifade etmektedir. [152]

Miseller kopolimerizasyonu yönteminde, hidrofilik monomerler sürekli, sulu ortamda çözündürülürken, hidrofobik monomerler surfaktan miselleri içerisinde çözündürülür. Böylece, hidrofilik monomerler, hidrofobik monomerlerle sulu ortamda, serbest radikal tepkimesi ile kopolimerleştirilebilir. Miseller kopolimerizasyonu yönteminin işleyişi, Şekil 2.21'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.21'de de görüldüğü gibi, hidrofilik monomerlerin sulu ortamda başlayan

tepkimesi ile elde edilen polimer zincirine, miseller içerisinde depo edilmiş hidrofobik monomerlerin, aralarındaki hidrofobik etkileşim nedeniyle blok olarak, rastgele dağılımla katılması ile sonuçlanır.

Miseller kopolimerizasyonunda kullanılan en önemli parametrelerden biri misel başına düşen hidrofob sayısıdır (N_H). Bu sayı, hidrofobik monomerin, surfaktan misellerine molar oranı ile denklem (2.2)'deki gibi hesaplanabilir. Denklemde *KMK*, kritik misel konsantrasyonunu, N_{Agg} ise bir miseli oluşturan surfaktan molekülü sayısını ifade etmektedir. [56,152]

$$\boldsymbol{N_H = \frac{[Hidrofob]}{[Misel]} = \frac{[Hidrofob]}{\left(\frac{[Surfaktan]-KMK}{N_{Agg}}\right)}} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Miseller kopolimerizasyonu sırasında, bütün monomerlerin reaksiyona girdiği ve hidrofobların misellere homojen olarak dağıldığı varsayılmaktadır. N_H, hidrofobik zincirdeki tek bir hidrofobik bloğun, hidrofob birimi sayısını ifade etmektedir. Denklem (2.2)'ye göre, bu sayı surfaktan derişimi düşüşü ile artmaktadır. [152]

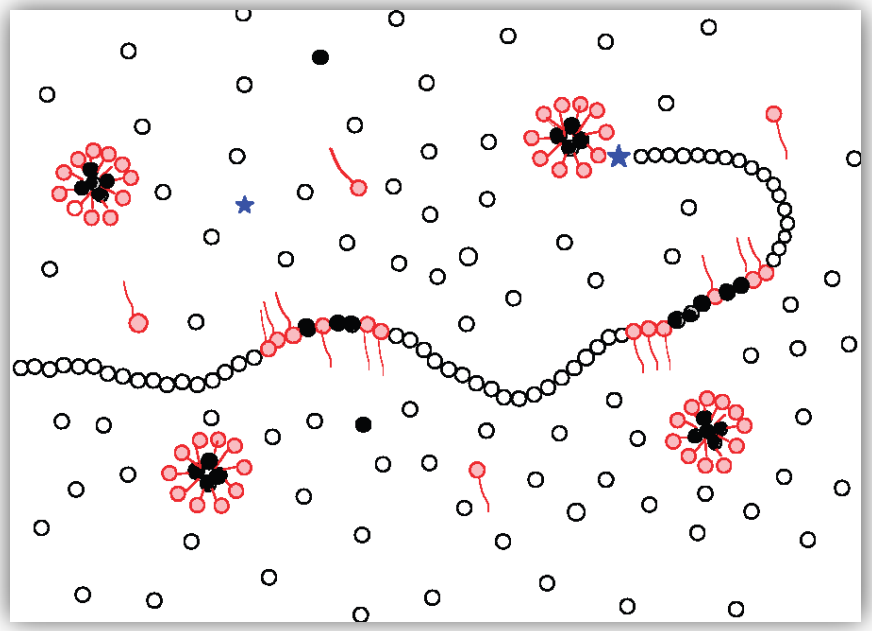
Bir misel çözeltisi içerisinde surfaktan derişimi azalması, polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok sayısının azalması (S), bunun yanında N_H'ın artması anlamına gelmektedir. S, denklem (2.3)'de gösterildiği gibi hesaplanır. Denklemde, f_{HM}, hidrofobik monomerin, monemer karışımı içerisindeki mol kesrini, N ise polimerin zincir uzunluğunu göstermektedir.

$$\boldsymbol{S = \frac{f_{HM} \times N}{N_H}} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Pek çok araştırma, misel içi hidrofob derişimi artışının, hidrofobların hidrofilik zincire daha uzun bloklar halinde girebilmesi yönünde etki yaptığını göstermiştir. [154,158] Hidrofobik monomerlerin blok oluşturması fikri ilk defa Peer tarafından öne sürülmüştür. Blok oluşumu ile ilgili doğrudan elde edilen deneysel kanıtlar Thomas ve McCormick tarafından elde edilmiştir. [49]

Gao ve araştırma grubu, miseller kopolimerizasyonu yönteminde ilk defa "yeni misel sistemi" olarak adlandırdıkları, monomer özelliği taşıyan yüzey aktif madde (surfmer) çözeltisi kullanmış ve hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) sentezlemişlerdir. Şekil 2.22'de yeni misel sistemi ile gerçekleştirilen miseller kopolimerizasyonuna ait şematik gösterim verilmiştir. Bu sistemde de misel içerisindeki hidrofobik monomerler, polimer zincirine rastgele yayılmış bloklar

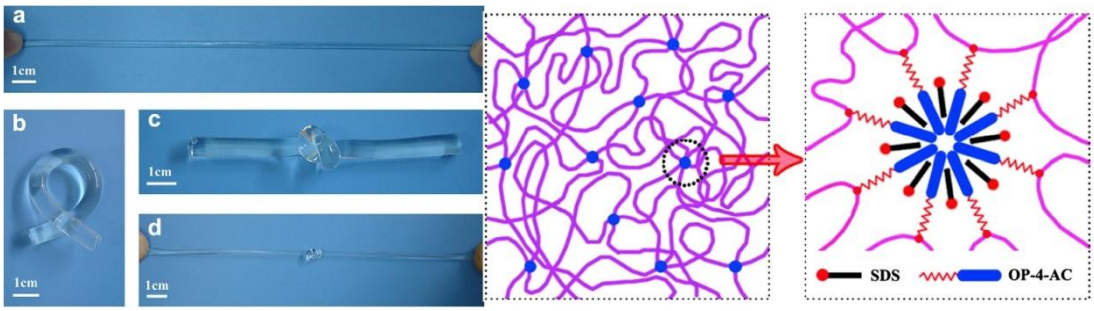
olarak yerleşmektedir. Ancak, bu hidrofobik bloklar surfmerler ile rastgele bir karışım halinde bulunmaktadırlar. Gao, bu çalışma ile, HMPAAm sentezi sonrasında surfaktanın sistemden uzaklaştırılması ile ilgili sorunun aşılmasını amaçlamıştır. Araştırma, bu sorunun aşılması yanında, hidrofobik blok uzunluğunun misel çözeltisine eklenen NaCl'nin derişimi ile kontrol edilebildiğini göstermiştir. Blokların hidrofobik etkileşim gücünü belirleyen öncelikli değişkenin hidrofobik bloğun uzunluğu olduğu, bloktaki hidrofobik monomer türünün hidrofobik etkileşim gücünü ikincil olarak etkilediği çalışma kapsamında belirlenmiştir. [159]



Şekil 2.22 : Monomer özelliği taşıyan yüzey aktif madde (surfmer) kullanılarak gerçekleştirilen miseller kopolimerizasyonunun işleyişi şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde, (○): hidrofilik monomeri, (●): hidrofobik monomeri, (—⊙): yüzey aktif maddeyi ve (*): başlatıcıyı ifade etmektedir. [159]

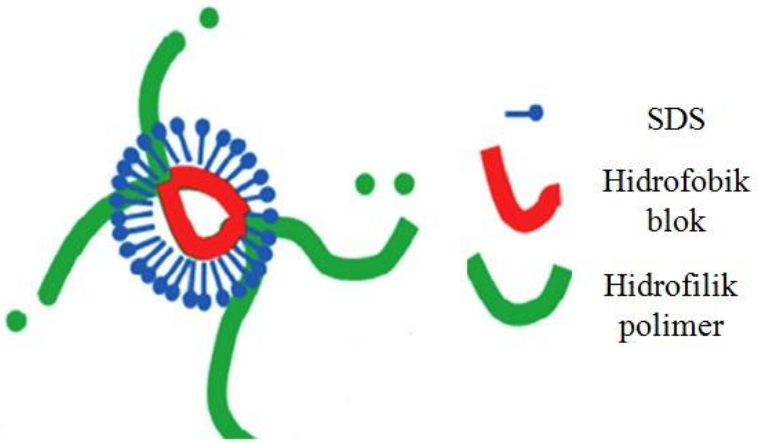
Okay ve araştırma grubu, ilk defa, 2009'da miseller kopolimerizasyonu yöntemi ile hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojeli sentezlemiştir. Sentezde, alkil zincir uzunluğu dört karbondan büyük olan hidrofobik monomerler kullanılmıştır. Hidrojelin klasik PAAm hidrojeline kıyasla çok daha tok olduğu belirlenmiştir. [48]

Liu ve araştırma grubu, 2010'da miseller kopolimerizasyonu yöntemini kullanarak, hidrofobik asosiye (HA) jel sentezlemişlerdir. Hidrofobik monomeleri fiziksel çapraz bağ noktası olarak kullanmışlardır. [160] Şekil 2.23'de elde edilen jelin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.23 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen jelin şematik gösterimi. Şekilde, ( ): hidrofilik polimer zincirini (poliakrilamid-PAAm), ( ): polioksietilen akrilat (OP-4-AC) monomerini ve ( ): yüzey aktif maddeyi (sodyum dodesil sülfat-SDS) ifade etmektedir. [159]

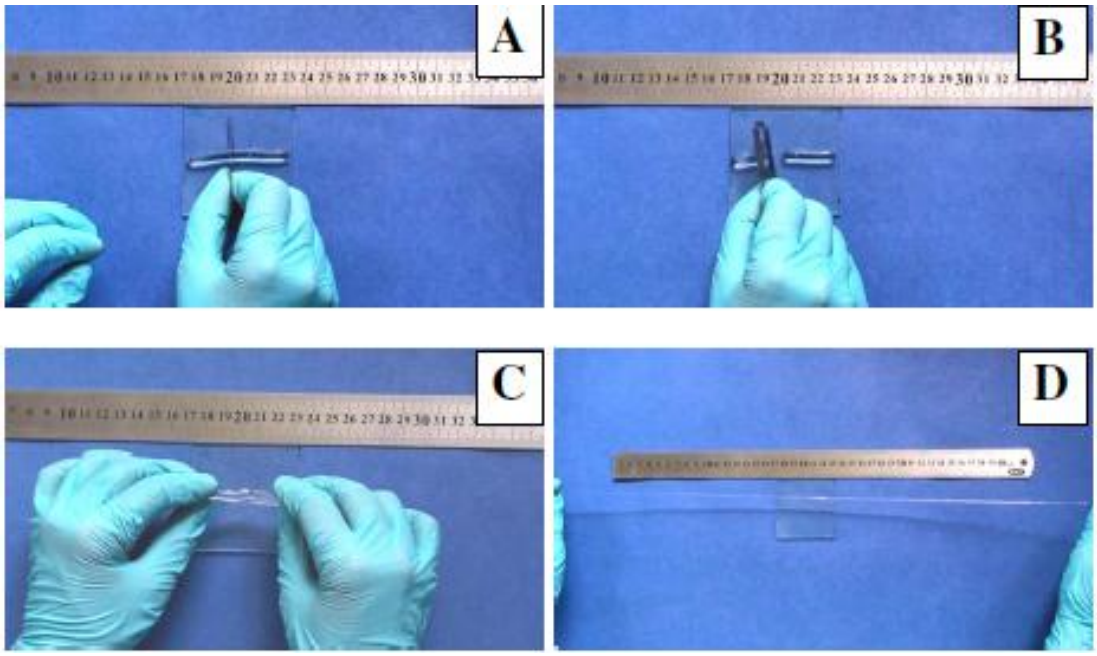
Okay ve araştırma grubu 2011'de ilk defa otonomik olmayan, içsel kendini onarma özelliği olan HMPAAm hidrojeli elde etmiştir. Hidrojel, uzun hidrofobik monomerler kullanılarak elde edilen fiziksel çapraz bağ noktalarına sahiptir. İlk defa bu çalışmada 18 ve 22 karbonlu alkil zincir uzunluğuna sahip hidrofobik monomerler miseller içerisinde çözündürülebilmiştir. Çözündürme işlemi misel çözeltisine eklenen NaCl ile sağlanmıştır. [28] Şekil 2.24'de elde edilen HMPAAm hidrojelinin yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.24 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen, fiziksel çapraz bağlı, yüksek gerinme oranlı, kendini onarabilen, hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojeli ağ yapısının kesit alanının şematik gösterimi. Şekilde, ( ) simgesi ile gösterilen madde, anyonik yüzey aktif madde, sodyum dodesil sülfattır (SDS). [21]

Okay ve araştırma grubunun çalışması ile, Gao'nun sorun olarak görüp, yeni misel sistemi oluşturma sebebi olan, polimerden surfaktanın uzaklaştırılmasına yeni bir bakış açısı getirilmiştir. Surfaktan hidrojel sistemi için uzaklaştırılması gereken bir madde olarak değerlendirilmemiştir. Surfaktanın hidrojel ortamındaki varlığı, jelin

fiziksel çapraz bağ noktalarındaki hidrofobik etkileşimlerin hareketli kalmasını sağlamıştır. Böylece, hem yüksek gerinme oranı, hem de kendini onarma davranışı elde edilerek, sorun bir kazanca dönüştürülmüştür. Şekil 2.25'de HMPAAm hidrojelinin otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.25 : Miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen, fiziksel çapraz bağlı, yüksek gerinme oranlı, hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hirojelinin otonomik olmayan, içsel kendini onarma davranışının şematik gösterimi. [161]

HMPAAm hidrojelinin kendini onarma özelliği, misellerle çevrili, uzun alkil zincirli hidrofobik monomerlerle elde edilen, kuvvetli fiziksel çapraz bağ noktalarının, kırılıp yeniden oluşabilen dinamik yapısı ile sağlanmaktadır.

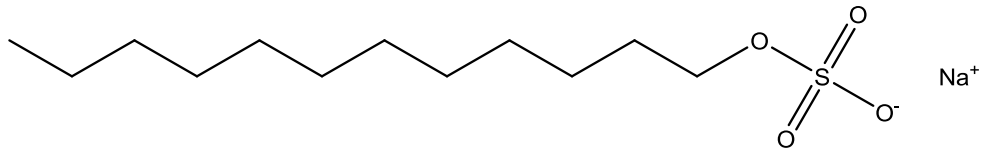
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler

3.1.1 Çözünürlük denemeleri ve hidrojel sentezinde kullanılan kimyasallar

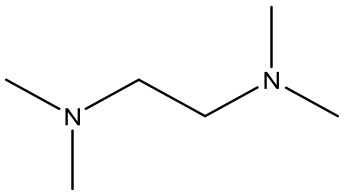
Çalışmada çözücü olarak saf su, elektrolit olarak ise sodyum klorür (NaCl, Merck) kullanılmıştır.

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



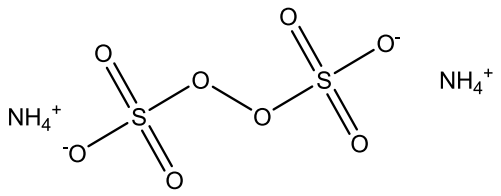
Şekil 3.1 : Sodyum dodesil sülfatın (SDS) yapısı.

Miseller kopolimerizasyonu reaksiyonunda hızlandırıcı olarak kullanılan *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiaminin (TEMED, Sigma) molekül ağırlığı 116,21 g/mol'dür. Kaynama noktası 120-122 ^{o}C'dir.



Şekil 4.1 : *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiaminin (TEMED) yapısı.

Miseller kopolimerizasyonu reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfatın (APS, Sigma-Aldrich) molekül ağırlığı 228,20 g/mol'dür. Kaynama noktası 120 ^{o}C'dir.



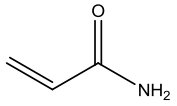
Şekil 3.2 : Amonyum persülfatın (APS) yapısı.

3.1.1.1 Monomerler

Hidrofilik monomer

Akrilamid

Miseller kopolimerizasyonu reaksiyonunda hidrofilik monomer olarak kullanılan akrilamid (AAm, Merck) molekül ağırlığı 71,08 g/mol'dür. Erime noktası 85 ^{o}C'dir.

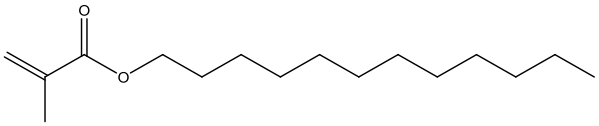


Şekil 3.3 : Akrilamidin (AAm) yapısı.

Hidrofobik monomerler

Lauril metakrilat

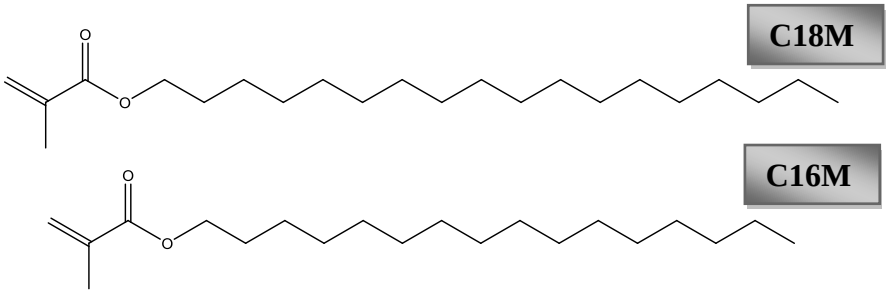
Çözünürlük denemelerinde hidrofobik monomer olarak kullanılan lauril metakrilat (C12M, Fluka) molekül ağırlığı 354,41 g/mol'dür. Erime noktası -7 ^{o}C'dir.



Şekil 3.4 : Lauril metakrilatın (C12M) yapısı.

Stearil metakrilat

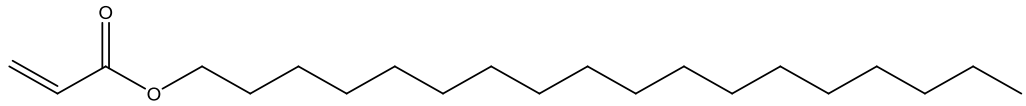
Çözünürlük denemelerinde ve hidrojel sentezinde hidrofobik monomer olarak kullanılan teknik seviye stearil metakrilat (C17.3M, Aldrich), molce % 65 *n*-oktadesil metakrilat (C18M, M_A = 338,57 g/mol) ve % 35 *n*-hekzadesil metakrilat (C16, M_A = 310,287 g/mol) içerir. Moleküllerin zincir uzunluklarının ortalaması olan 17.3, monomerin karbon sayısını tanımlayan sayı olarak kullanılmıştır. Erime noktası 18-20 ^{o}C'dir.



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

Oktadesil akrilat

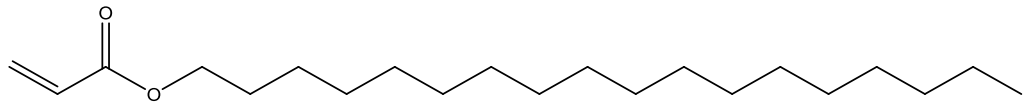
Çözünürlük denemelerinde hidrofobik monomer olarak kullanılan oktadesil akrilat (C18A, Aldrich) molekül ağırlığı 324,54 g/mol'dür. Erime noktası 32-34 ^{o}C'dir.



Şekil 3.6 : Oktadesil akrilatın (C18A) yapısı.

Dokosil akrilat

Çözünürlük denemelerinde hidrofobik monomer olarak kullanılan, laboratuvar şartlarında sentezlenen dokosil akrilatın (C22A) molekül ağırlığı 380,647 g/mol'dür. Erime noktası 43-45 ^{o}C'dir.

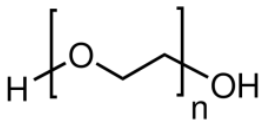


Şekil 3.7 : Dokosil akrilatın (C22A) yapısı.

3.1.2 Hidrojellerin yüzey aktif madde derişimlerinin ayarlanması için kullanılan kimyasallar ve malzemeler

Çalışmada çözücü ve jellerin şişmesini sağlayan ortam olarak saf su seçilmiştir. Jel sentezi ve çözünürlük denemelerinde olduğu gibi jellerin derişiminin ayarlanması için de elektrolit olarak sodyum klorür (NaCl, Merck) ve anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS, Merck) kullanılmıştır.

Şişme yolu ile SDS derişimi azaltılmış jellerin, şişme oranının ayarlandığı ortam olarak molekül ağırlığı 10 ve 35 kDa olan polietilen glikol (PEG, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Molekül ağırlığı farklı bu iki PEG için erime noktaları sırasıyla 62-65 ve 64-66 ^{o}C'dir.



Şekil 3.8 : Polietilen glikolün (PEG) yapısı.

Jel örnekleri PEG (10 kDa) çözeltisi içerisine diyaliz tüpü (3500 MWCO Snake skin, Pierce-Thermo Scientific-Rockford,IL) içerisinde batırılmıştır.

3.2 Çözünürlük Denemesi Serilerinin Hazırlanışı - Çözünürlük Ölçümü

Çözünürlük denemeleri, lauril metakrilat (C12M), stearil metakrilat (17.3M), oktadesil akrilat (18A) ve dokosil akrilat (C22A) olmak üzere dört farklı hidrofobik monomer için ayrı ayrı yapılmıştır. Her hidrofobik monomer için, 0, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8 ve 1,2 M NaCl kullanılarak, altı farklı seri hazırlanmıştır. Seriler, misel çözeltilerine hidrofobik monomer eklenerek hazırlanmıştır. Misel çözeltileri, NaCl çözeltilerine % 7 ağ/hac SDS eklenip, karışımın 35 ^{o}C'de bir saat, köpürmeden karıştırılmasıyla elde edilen, transparan çözeltilerdir. Her seri, sadece misel çözeltisinden oluşan bir kör ve en az beş farklı miktarda hidrofobik monomer içeren misel çözeltilerinden oluşur. Hidrofobik monomer eklendikten sonra çözeltiler 3 sa karıştırılır. Üç saat sonunda, T80 UV-Vis spektrofotometresi ile 500 nm'de, 35 ^{o}C'deki % geçirgenlik (transmittance, % T) ölçümleri alınan çözeltiler ölçüm sonunda bir saat daha karıştırılarak soğumaya bırakılır. 24 ^{o}C'de de ölçüm tekrarlanır. Başlangıç sıcaklığı 35 ^{o}C olan bu prosedür, Prosedür 35 (P35) olarak adlandırılmıştır.

C22A monomeri için P35 prosedürünün yanında ek bir prosedür daha uygulanmıştır. Bu işlem için farklı olarak misel çözeltisini hazırlama sıcaklığı 50 ^{o}C seçilmiştir. C22A bu sıcaklıkta eklenmiş ve ilk ölçüm bu sıcaklıkta alınmıştır. İlk ölçümün ardından, çözeltiler bir saat karıştırılarak önce 35 ^{o}C'ye sonra bir saat daha karıştırılarak 24 ^{o}C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıklarda da ölçüm alınmıştır. Başlangıç sıcaklığı 50 ^{o}C olan bu prosedür, Prosedür 50 (P50) olarak adlandırılmıştır.

0,8 ve 1,2 M NaCl derişimlerindeki serilere ait kör çözeltileri 24 ^{o}C'de kristallenmiştir/çökmüştür. Bu nedenle, bu sıcaklık ve derişimlerde kör olarak saf su kullanılmıştır.

3.3 Hidrojel Sentezi

Hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojeli, miseller kopolimerizasyonu yöntemi ile başlangıç monomer konsantrasyonu (C_o) % 10 ağ/hac ve hidrofobik monomer derişimi % 2 mol olacak şekilde sabit tutularak sentezlenmiştir. Reaksiyon çözeltisi 35 ^{o}C'de hazırlanmıştır. 0,2922 g (0,5 M) NaCl içeren 9 mL çözeltiye 0,7 g (0,24 M) SDS eklenip, 1 sa köpürmeden karıştırılarak transparan misel çözeltisi elde edilmiştir. Misel çözeltisine 0,0861 g C17.3M eklenip 3 saat karıştırılmıştır. Hidrofob çözündürüldükten sonra, 0,9139 g AAm eklenerek 0,5 sa daha karıştırılarak çözünmesi beklenmiştir. Monomerleri tamamen çözünmmüş, transparan çözeltiye önce 1 mL (3,5 mM) APS eklenir, yaklaşık 15 sn

karıştırılır. Hemen sonrasında da 25 µL TEMED eklenip yaklaşık 10 sn daha karıştırılarak çözelti tamamlanır. Reaksiyon çözeltisi, iç çapı 4,8 mm olan, 1 mL'lik şırıngalara çekilerek 25 ^{o}C'de 24 sa jelleşmeye bırakılır.

3.4 Hidrojellerin SDS Derişiminin Değiştirilmesi

% 7 ağ/hac SDS içeren hidrojel referans kabul edilmiştir. Referans jel dışında, % 5,3,1 ve 0 ağ/hac derişimlerinde jeller elde etmek amaçlanmıştır. Referans jel SDS derişimi değiştirme işlemine alınmamıştır. Amaçlanan SDS derişimlerindeki jeller, referans jelin önce saf su içerisinde SDS salımı yapması, ardından bir dış çözeltide bekletilmesi şeklinde toplam iki aşamada elde edilecektir. Jellerin SDS derişiminin değişimi ilk aşamada, saf su içerisinde SDS salımı yapması sırasında gerçekleşmektedir. Jeller bu aşamada çok fazla şişmektedir. Bu nedenle, SDS derişimi ayarlanmış jeller, ikinci aşamada büzülerek saf suya atılması öncesindeki hacmine döndürülür. Büzülme işlemi, jellerin bir diyaliz tüpü (snake skin-3500 MWCO) içerisine yerleştirilip, 4 gün süre ile 35 ^{o}C'de NaCl-SDS-PEG-Su dış çözeltilerine batırılması ile gerçekleştirilir. Bu büzülme sırasında, ayarlanan SDS derişiminin değişmemesi sağlanır.

Çizelge 3.1 : SDS derişimi ayarlaması için gerekli, saf su içerisinde bekleme süreleri ve büzücü dış çözelti içeriği.

% SDS Derişimi (ağ/hac)		**7**	**5**	**3**	**1**	**0**
SDS salım süresi (sa)		-	4,8	12	16,8	366
Dış çözelti	NaCl (M)	-	0,5	0,5	0,5	0,5
	% SDS (ağ/hac)	-	5	3	1	0
	% PEG (ağ/hac)	-	7	7	5	5

Jel örneklerinin SDS derişimi dışında bütün içerik özelliklerinin referans jele özdeş olması amaçlanır. Bu nedenle başlangıçta 0,5 M olan ve saf suda kaldığı sürede değişen NaCl derişimi de yeniden ayarlanır. Jellerin SDS salımı için saf su içerisinde beklemeleri gereken süreler ve büzdürücü dış çözelti içeriği Çizelge 3.1'de verilmiştir. Süreler, Okay ve çalışma grubunun daha önce yaptığı SDS salımı çalışması yardımıyla belirlenmiştir. [161] Jel

örneklerinin SDS derişimleri % 7, 5, 3, 1 ve 0 ağ/hac olarak belirlenmiştir. Jelin şişirildiği saf su ortamı 12 sa aralıkla tazelenmiştir.

Her dış çözelti, jel örneği ile aynı derişimde SDS içermektedir. Böylece jel içinde ve dış çözeltide SDS derişimlerinin eşitlenmesi amaçlanmıştır. PEG derişimleri, jel örneğinin şişmeden önceki (sentez sonrası) ağırlığının, işlem sonrasındaki ağırlığına oranı (m_{rel}) bir olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işlemde, her bir SDS konsantrasyonu için, PEG derişimleri farklı dış çözeltiler hazırlanmış ve en az 4 gün jellerin tartımı alınmıştır. Taranan PEG derişimi aralığında, m_{rel} değeri 1'e en yakın olan derişim, deney için uygun PEG derişimi olarak kabul edilmiştir.

Döngüsel çekme testi için, % 5 ağ/hac SDS derişimindeki jel, önce 4,8 sa saf su içerisinde SDS salımı yapması beklenip, sonra, PEG (35 kDa) içeren dış çözeltiye 4 gün boyunca 25 ^{o}C'de diyaliz tüpsüz batırılarak elde edilmiştir. Dış çözelti, % 7 ağ/hac SDS, 0,5 M NaCl ve % 7 ağ/hac PEG (35 kDa) içerir.

4. KARAKTERİZASYON

4.1 UV-Vis Spektroskopisi ile Çözünürlük Ölçümü

Sodyum dodesil sülfat (SDS)-NaCl çözeltisi içerisine eklenen çeşitli miktarlardaki C12M, C17.3M, C18A ve C22A monomerleriyle hazırlanan farklı NaCl derişimindeki serilerin 500 nm'deki % Geçirgenlik (transmittance, % T) değerleri SDS-NaCl çözeltisine karşı ölçülmüştür. % T değerleri, hidrofobik monomer miktarına karşı grafiğe aktarılarak elde edilen eğrinin keskin düşüş gösterdiği nokta belirlenmiştir. Eğrinin kırılma noktasından, monomere ait en yüksek çözünürlük değeri elde edilmiştir.

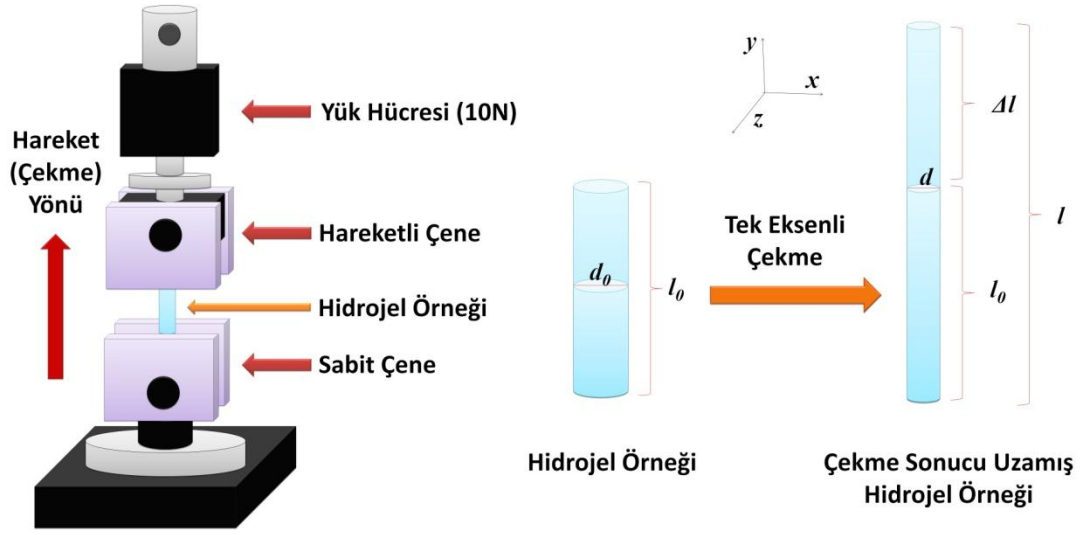
4.2 Universal Test Cihazı ile Çekme Ölçümleri

4.2.1 Tek eksenli çekme testi

% 7 ile % 0 ağ/hac derişimlerinde SDS içeren, özdeş ağ yapı iskeletlerine sahip, m_{rel} = 1 değerine en yakın sonucun elde edilebildiği hidrojel örnekleri ile çekme dayanımı testleri yapılmıştır. % 7 (referans jel) ve % 0, 1 ağ/hac SDS derişimindeki jeller silindirik, % 5 ve 3 ağ/hac SDS derişimlerindeki jeller yassıdır. Ölçümler, Zwick Roell universal test cihazı ile, 10 N'luk yük hücresi kullanılarak 25 ^{o}C'de yapılmıştır. Test, sabit alt çeneye sıkıştırılan jel örneğinin, hareketli üst çeneye sıkıştırılan ucunun 50 mm/dk sabit hız ile kopma olayı gerçekleşene dek çekilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Örneklerin çeneler arasında kalan uzunluğu 13±3 mm'dir. Silindirik örnekler için çap 4,8±0,2 mm, yassı örnekler için örnek eni 4,8±0,4, kalınlığı 0,6±0,3mm'dir. Hidrojelin kopma anındaki, mühendislik gerilim (nominal gerilim) ve yüzde gerinme değerleri kaydedilir. Tekrarlanabilirliği görmek için, her örnek türünde en az altı ölçüm alınıp, ortalaması alınır.

Şekil 4.1'de çekme deneyinin uygulaması bir çizim ile anlatılmıştır. Şeklin sol tarafında universal test cihazı çizimi üzerinde, çekme ölçümü sırasında uygulanan gerilimi hassas olarak kontrol eden yük hücresi, sabit ve hareketli çeneler, hidrojel örneğinin yerleştirilme şekli ve örneğe uygulanan tek eksenli çekme hareketinin

yönü gösterilmiştir. Şeklin sağ tarafında ise tek eksenli çekme testi uygulanan hidrojel örneğinin üç boyutta (x,y,z) gösterdiği değişim resmedilmiştir. Hidrojel örneğinin orjinal halindeki boyu" l_o" olarak belirtilirken, çekme ile Δl kadar uzayan jel örneğinin son uzunluğu l yani (l_o+Δl) olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.1 : Universal test cihazı ile çekme testi yaparken kullanılan aparatlar ve yöntem.

Jel örnekleri genellikle SDS içerdiği için oldukça kaygandır. Bu nedenle, jel örneklerinin çene içerisine sabit olarak tutturulabilmesi için, çenelerin iç yüzeyinde zımpara kağıdı-japon yapıştırıcısı veya pamuk kullanılmıştır. Çalışmada, uygulanan gerilime jel örneğinin verdiği gerinim cevabı ölçülmüştür. Her bir derişim için en az altı ölçüm yapılmış ve otalama değerleri hata payları ile birlikte kaydedilmiştir.

4.2.2 Tek eksenli döngüsel çekme testi

Döngüsel çekme testleri de, çekme dayanımı testleri ile aynı koşullarda yapılmıştır. Farklı olarak, ölçümler jel örneğinin belirli bir miktar gerilmesi ve örnek kopmadan uygulanan gerilimin kaldırılmasını içermektedir. Çekme testlerinde olduğu gibi, döngüsel çekme testlerinde de uygulanan gerilime karşı jelin gösterdiği gerinim miktarı ölçülmüştür. Testler, % 7, 5 ve 0 ağ/hac SDS derişimlerindeki jeller için % 400 gerinme oranında, 3'er defa, yapılmıştır. Ayrıca, % 7 ve 0 ağ/hac SDS derişimlerindeki jeller için % 100-800 gerinim aralığında, her bir basamakta gerinim miktarı artan döngüsel çekme testleri yapılmıştır. Her yükleme basamağı sonunda 1 sn, her döngü sonunda 7 dk beklenmiştir.

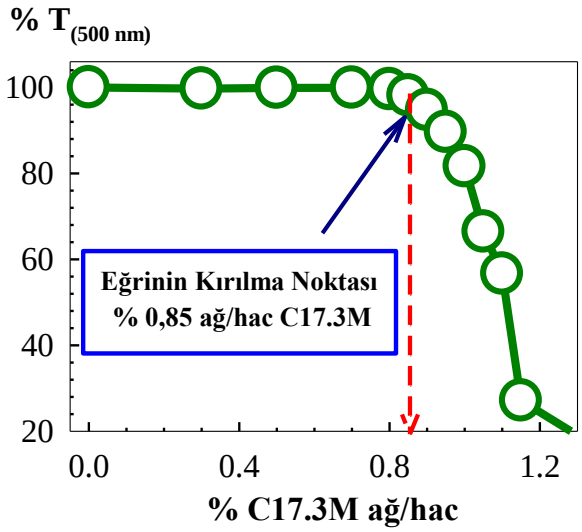
5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tezin amacı, miseller kopolimerizasyonu ile sentezlenen hidrojellerin üstün mekanik özellikleri üzerinde, jeli oluşturan bileşenlerin ve koşulların etkisini aydınlatmaktır. Deneysel sonuçlar iki bölümde tartışılmıştır. İlk bölüm, miseller kopolimerizasyonu yönteminde kullanılabilecek farklı uzunlukta alkil zincirlerine sahip hidrofobik monomerlerin, farklı koşullardaki çözünürlük ölçümlerini içermektedir. İkinci bölümde ise farklı sodyum dodesil sülfat (SDS) derişimlerindeki stearil metakrilat (C17.3M) ile hazırlanmış hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojel örneklerinin mekanik özelliklerinin yüzey aktif madde derişimine bağlı değişimi değerlendirilmiştir.

5.1 UV- Vis Spektrofotometresi ile Çözünürlük Çalışması

Çözünürlük araştırması yardımı ile, jel içerisinde kuvvetli hidrofobik etkileşim oluşturmak için uzun alkil zincirli hidrofobları mümkün olan en uzun bloklar halinde hidrofilik polimer zincirine yerleştirmek, böylece en iyi mekanik özelliklere sahip hidrojelleri elde etmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, uzun alkil zincirlerine sahip hidrofobik monomerlerlerin SDS çözeltisi içerisindeki çözünürlüğüne, sıcaklığın ve elektrolit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Farklı miktarlarda hidrofobik monomer içeren SDS (% 7) - NaCl (0-1,2 M) çözeltilerinin 500 nm'deki % Geçirgenlik (transmittance, % T) değerleri SDS-NaCl çözeltisine karşı ölçülmüştür. Hazırlanan saydam misel çözeltileri, eklenen hidrofobu çözebildiği sürece saydamlığını korurken, eklenen hidrofobların artık çözünemediği ilk miktardan itibaren çözelti bulanıklaşmaya başlamış ve okunan % T değeri ani bir düşüş göstermiştir. Çözeltinin bulanıklığının bir ölçüsü olan % T değerleri, hidrofob miktarına karşı grafiğe aktarılarak elde edilen eğrinin keskin düşüş gösterdiği nokta belirlenmiştir. Eğrinin kırılma noktası olarak adlandırabileceğimiz bu büküm noktasından, monomere ait çözünürlük değeri elde edilmiştir.



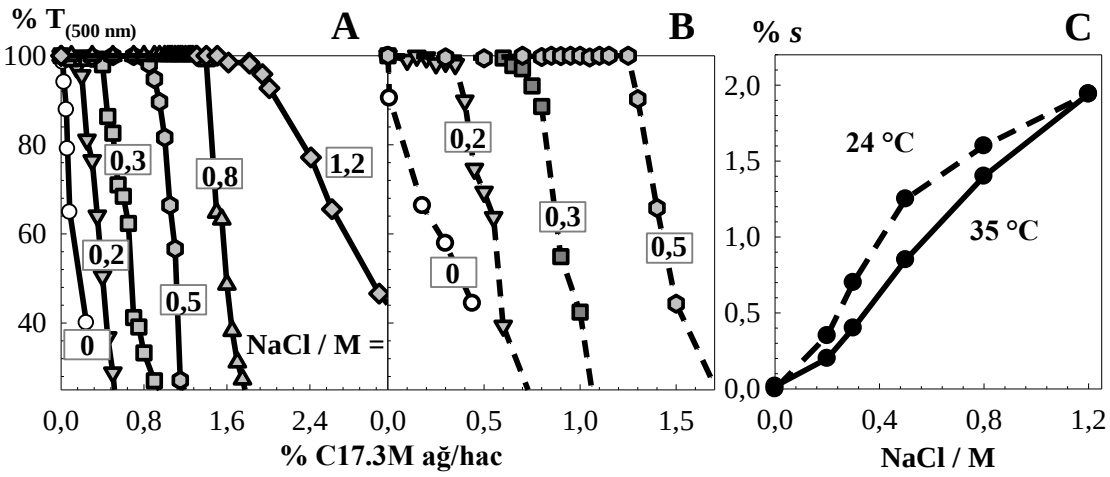
Şekil 5.1 : SDS-NaCl çözeltileri içerisinde hidrofobların çözünürlüklerinin belirlenmesi. C17.3M hidrofobik monomeri için 35 ^{o}C'deki SDS (% 7 ağ/hac)-NaCl (0,5M) çözeltisine ait ölçümlerle hazırlanmış örnek gösterim.

Şekil 5.1'de çözünürlük denemelerinin değerlendirilmesini anlatan bir örnek gösterim olarak, 35 ^{o}C'deki SDS (% 7 ağ/hac) - NaCl (0.5 M) çözeltisi içerisindeki C17.3M monomerinin % T'ye karşı hidrofobik monomerinin miktarına bağlı olarak % T'nin değişimi görülüyor. Grafik üzerinde de gösterilen eğrinin kırılma noktasında, *x* ekseninden % 0,85 ağ/hac olan çözünürlük değeri okunmuştur.

5.1.1 Stearil metakrilatın (C17.3M) çözünürlüğü

35 ^{o}C'de hazırlanmış 0-1,2 M NaCl ve % 7 ağ/hac SDS içeren misel çözeltilerine çeşitli miktarlardaki C17.3M hidrofobik monomeri eklenerek % T değerleri okunmuştur. UV-Vis spektrofotometresi ile ölçümü alınan çözeltiler, 35 ^{o}C'den 24 ^{o}C'ye soğutulmuştur. Soğuyan miseller büyümüş, dolayısı ile hidrofobların çözünürlüğü artmıştır. Bu sıcaklıkta da % T değerleri kaydedilmiştir.

Ölçümler sonucunda elde edilen grafikler, artan tuz derişimi ve düşen sıcaklık ile çözünürlük artışı sağlandığını göstermiştir. Literatürde sıcaklık düşüşü ve tuz konsantrasyonu artışı ile misel boyutlarının arttığı belirtilmiştir. [64] Çözünürlük değerlerinin artışının, misel boyutlarının artmasına paralel gerçekleştiği bu çalışma kapsamında saptanmıştır.



Şekil 5.2 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C17.3M konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ºC (A), 24 ºC (B). (C): C17.3M monomerinin iki farklı sıcaklıktaki SDS-NaCl çözeltilerindeki çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac)

Şekil 5.2 A ve Şekil 5.2 B'de sırasıyla 35 ve 24 ^{o}C'lerde ölçülen % T değerlerinin çözeltideki C17.3M konsantrasyonuna bağlı değişimleri gösterilmiştir. SDS-NaCl çözeltisindeki hidrofob miktarının artışı ile % T önce değişmemiş ve % 100 değerinde sabit kalmıştır. Kritik bir hidrofob konsantrasyonundan sonra ise hızla azalmıştır. Bu kritik konsantrasyona karşılık gelen hidrofob miktarı artan tuz miktarı ile giderek artmıştır. % T değerininin % 95'in üzerindeki noktaya karşılık gelen hidrofob konsantrasyonu, yani grafikteki eğrilerin dönüm noktaları C17.3M'ın çözünürlüğü olarak alınmıştır.

Şekil 5.2 C'de çözünürlüğün tuz konsantrasyonuna bağlı değişimi iki farklı sıcaklık (35 ve 24 ^{o}C) için çizilmiştir. NaCl konsantrasyonunun 0,2 M'ın üzerine çıkması ile çözünürlüğün hızla arttığı, diğer yandan 24 ^{o}C'de, 35 ^{o}C'ye oranla daha fazla C17.3M monomerinin çözündüğü saptanmıştır. En yüksek çözünürlük değerine 1,2 M NaCl içeren SDS çözeltilerinde ulaşıldığı bu grafik ile gösterilmiştir.

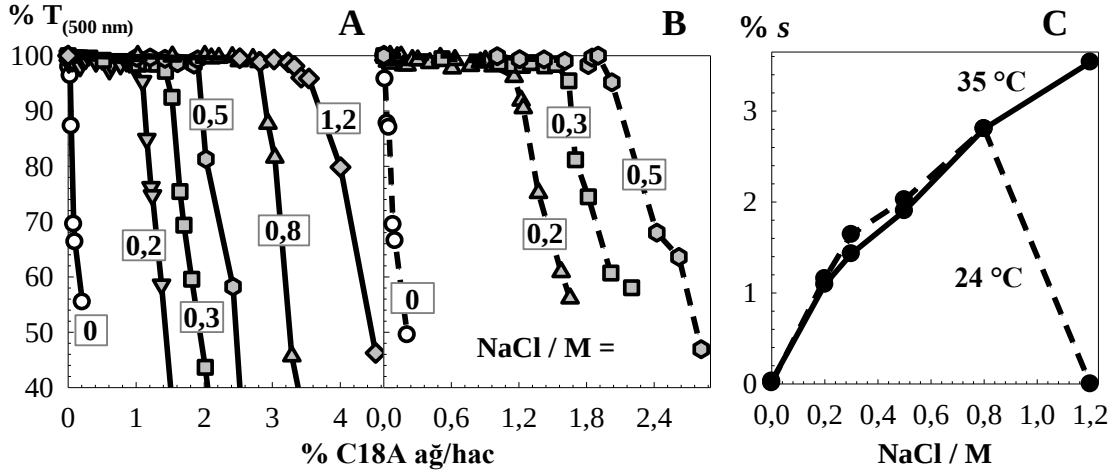
C17.3M monomeri için en yüksek çözünürlük değeri 1,2 M NaCl konsantrasyonunda % 1,94 ağ/hac olarak bulunmuştur. 0,5 M NaCl konsantrasyonu için yapılan denemede 35 ^{o}C'de % 0,85 ağ/hac olarak bulunan çözünürlük değeri 24 ^{o}C'de % 1,25 ağ/hac değerine yükselmiştir. Yani, 35'den 24 ^{o}C'ye soğutulan SDS-NaCl çözeltisi içerisindeki miseller % 47 çözünürlük artışı sağlayabilecek kadar

büyütülebilmiştir. Bu artış, C17.3M monomeri için soğuma ile elde edilen en yüksek çözünürlük değeridir.

24 ^{o}C'de, 0,8-1,2 M NaCl için bütün hidrofobik monomerlerde gözlemlenen ilginç durum, ayrıca gösterileceği için Şekil 5.2 B'de gösterilmemiştir. Yüksek tuz konsantrasyonlarında gerçekleşen bu farklı çözünürlük davranışı çözünürlük çalışmasının sonunda bütün monomerler için değerlendirilecektir.

5.1.2 Oktadesil akrilatın (C18A) çözünürlüğü

C17.3M monomerine göre daha hidrofobik olan C18A monomeri için yapılan UV-Vis spektrofotometresi ölçümlerinde 35 ^{o}C'de hazırlanan SDS çözeltilerinde çözülebilen en yüksek C18A miktarı 1,2 M tuz konsantrasyonunda % 3,54 ağ/hac olarak belirlenmiştir.



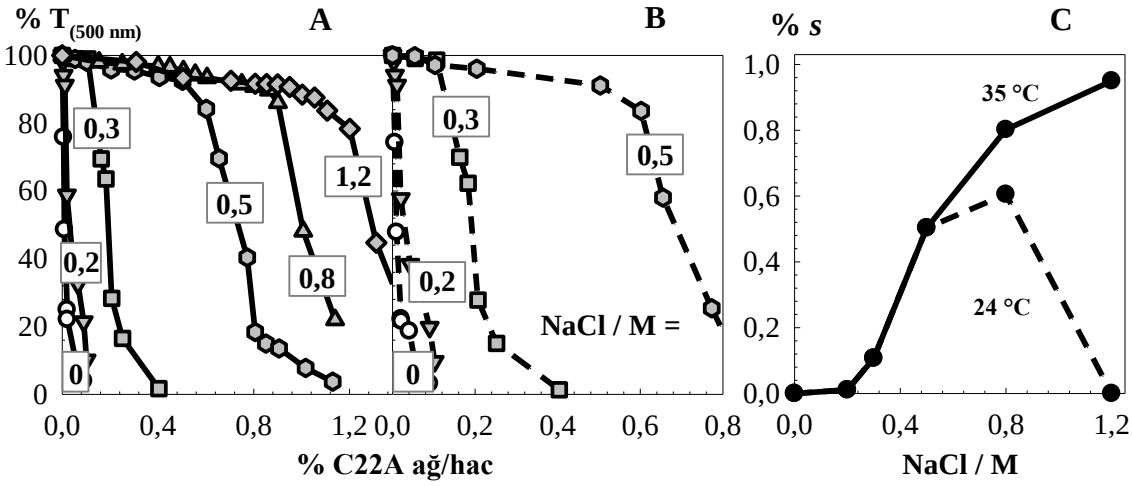
Şekil 5.3 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C18A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ºC (A), 24 ºC (B). (C): C18A monomerinin iki farklı sıcaklıkta SDS-NaCl çözeltisinde çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac)

Şekil 5.3 A ve Şekil 5.3 B'de sırasıyla 35 ve 24 ^{o}C'lerde ölçülen % T değerlerinin çözeltideki C18A konsantrasyonuna bağlı değişimleri görülmektedir. C18A için de C17.3M'nin SDS-NaCl çözeltilerindeki çözünürlüğüne benzer grafikler elde edilmiştir. % çözünürlüğün tuz konsantrasyonuna bağlı değişiminin 35 ve 24 ^{o}C için Şekil 5.3 C'ye bakıldığında ise C17.3M monomerinin tersine, 35'den 24 ^{o}C'ye geçildiğinde C18A çözünürlüğünde belirgin bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. En yüksek çözünürlük değerine sadece 35 ºC'deki 1,2 M NaCl içeren SDS çözeltisi ile

ulaşılmıştır. C18A monomerinin alkil zinciri uzunluğunun stearil metakrilattan fazla olması nedeni ile çözünürlüğünün bir karışım olarak C18M ve C16M içeren ve ortalama alkil zincir uzunluğu 17.3 olarak ifade edilen C17.3M monomerinden daha düşük olması beklenmiştir. Ancak ek metil grubu bu monomerin C18A monomerine kıyasla daha yüksek hidrofobik karakter sergilemesini sağlamıştır. Böylece, 17.3M monomerinin çözünürlüğü metakrilat grubu içermesi nedeniyle C18A'ya kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

5.1.3 Dokosil akrilatın (C22A) çözünürlüğü

Bu araştırma kapsamında çalışılan, erime sıcaklığı 43-45 ^{o}C olan, en uzun alkil zincirli hidrofobik monomer C22A, laboratuvar şartlarında araştırma grubumuz tarafından sentezlenmiştir. C22A monomerinin erime sıcaklığının çalışılan sıcaklığın (35 ^{o}C) altında olması çözünmeyi geciktirmiştir. Bu fark diğer monomerlerin % 95 civarında sergilediği belirgin çözünürlük dönümünün % 90 civarında gözlenmesine sebep olmuştur. Diğer monomerler için misel çözeltisi içerisinde karıştırılarak çözündürülme süresi 3 saat iken bu monomer için süre 24 saate yükselmiştir.



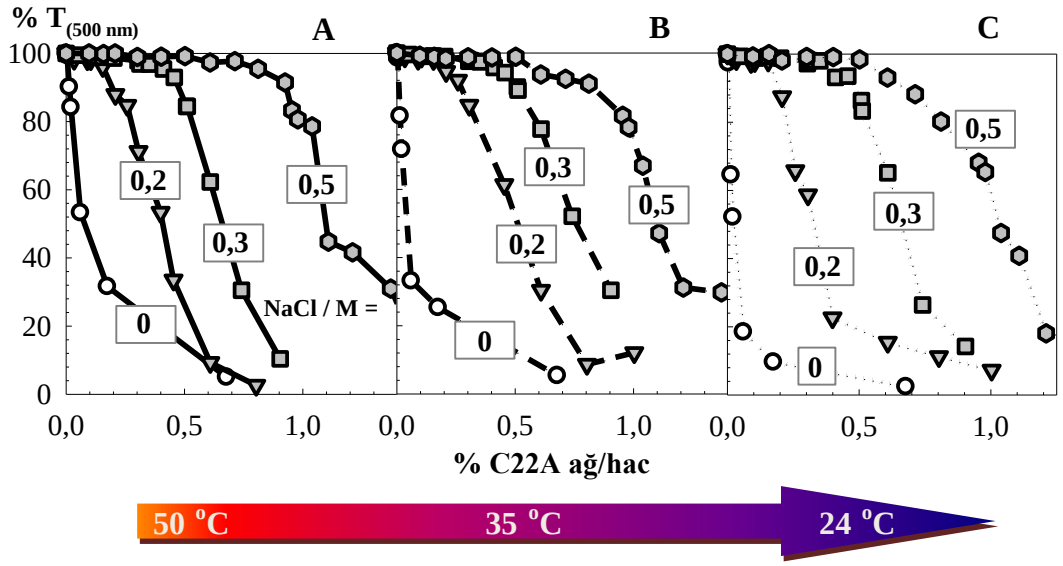
Şekil 5.4 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C22A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekillerde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ^{o}C (A), 24 ^{o}C (B). (C): C22 monomerinin iki farklı sıcaklıkta, SDS-NaCl çözeltisinde çözünürlüğünün tuz konsantrasyonu ile değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac)

Yapılan ölçümlerde SDS çözeltilerinin en yüksek C22A çözme kapasitesi 35 ^{o}C'de, 1,2 M tuz konsantrasyonunda % 0,95 ağ/hac olarak bulunmuştur. Şekil 5.4 A ve

Şekil 5.4 B'de sırasıyla 35 ve 24°C'de, farklı tuz konsantrasyonlarında ölçülen % T değerlerinin çözeltideki C22A konsantrasyonuna bağlı değişimleri gösterilmiştir. Çözünürlük sonuçlarının tuz konsantasyonu ile değişimlerinin toparlandığı Şekil 5.4 C'de 24 °C'de, C22A çözünürlüğünde artış gözlemlenmemiştir.

5.1.4 Dokosil akrilat (C22A) monomeri için uygulanan ek prosedür

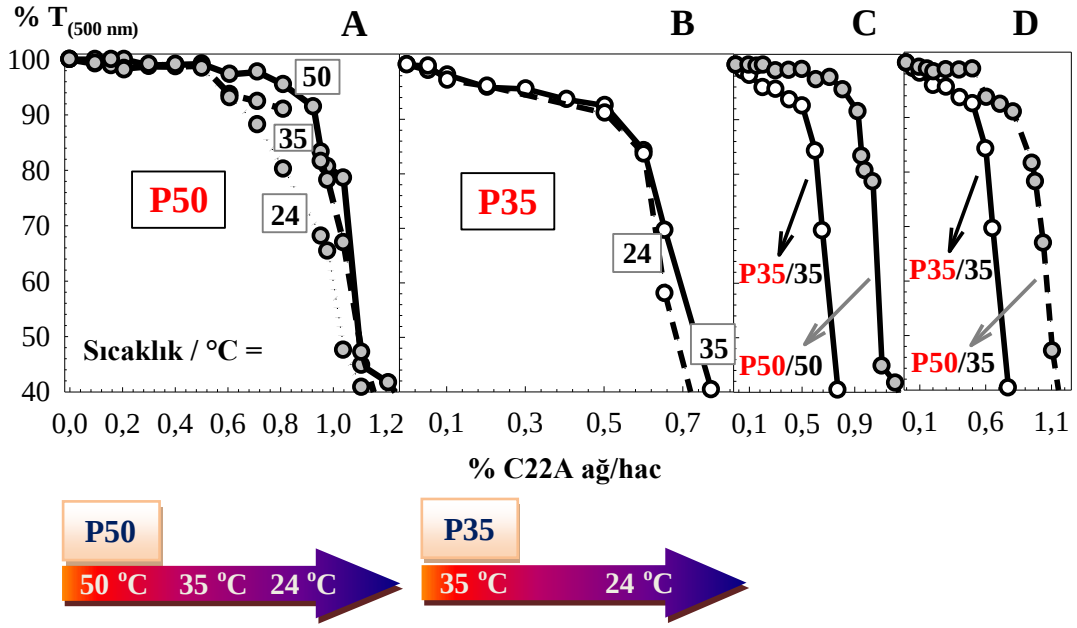
C22A monomeri dışındaki bütün monomerlerin erime noktası genel prosedür sıcaklığının (35 °C) altında kalmış ve çözünürlüğü erime noktası parametresinden etkilenmemiştir. C22A'nın zor çözünme problemini aşabilmek için misel oluşturma ve monomer çözündürme sıcaklığı 50 °C olarak belirlenerek prosedür monomerin lehine değiştirilmiş, böylece diğer monomerler gibi 3 saat karıştırılarak çözündürülmesi sağlanmıştır.



Şekil 5.5 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C22A konsantrasyonu ile değişimi. NaCl konsantrasyonları grafiklerin üzerinde belirtilmiştir. Sıcaklık: 50 °C (A), 35 °C (B), 24 °C (C).

Şekil 5.5 A'da 50 °C'de hazırlanmış misel çözeltisi içerisindeki C22A monomerine ait % T değerlerinin, Şekil 5.5 B'de 50'den 35 °C'ye ve Şekil 5.5 C'de de aynı çözeltinin 35'den 24 °C'ye soğutularak ölçülen % T değerlerinin hidrofob (C22A) konsantrasyonuna bağlı değişimleri gösterilmiştir. Grafikteki eğrilerin dönüm noktaları C22A'nın çözünürlüğü olarak alınmıştır. Sıcaklık düşüşü ile misel boyutları artığı için çözünürlük artışı olması beklenmiştir. Ancak düşen sıcaklık ile çözünürlük artışı gözlemlenmemiştir. Şekil 5.5'de C22A'nın 0 ile 0,5 M NaCl

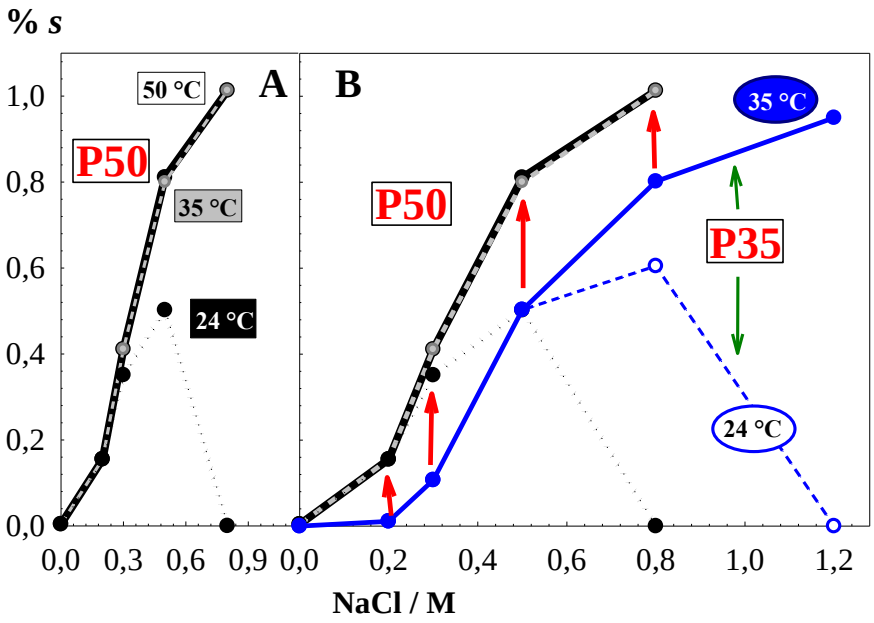
derişimi aralığında, üç farklı sıcaklıkta alınan çözünürlük değerleri bir arada gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : (A): 0,5 M NaCl konsantrasyonundaki SDS çözeltilerinin ek prosedür (P50) ile elde edilen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimleri (B): 0,5 M NaCl konsantrasyonundaki SDS çözeltilerinin genel prosedür (P35) ile elde edilen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimleri (C): 0,5 M NaCl-SDS çözeltilerinin P35 ile 35 ºC'de (P35/35) ve P50 ile 50 ºC'de (P50/50) ölçülen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimi (D): 0,5 M NaCl-SDS çözeltilerinin P35 ile 35 ºC'de (P35/35) ve P50 ile 35 ºC'de (P50/35) ölçülen % T değerlerinin C22A konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 5.6'da 0,5 M NaCl varlığında genel prosedür (P35) ve ek prosedür (P50) ile alınan % T değerlerine karşı C22A konsantrasyonu (C_{C22A}) değişimi ölçümleri karşılaştırılmıştır. Eğrilere ait sıcaklıklar şekil üzerinde belirtilmiştir. Şekil 5.6 A'da P50 ile alınan 50-35 ve 24 ºC'deki % T-C_{C22A} eğrileri kıyaslanmıştır. En yüksek çözünürlük değerlerine 50 ºC'de ulaşılmış, sıcaklığın önce 35 sonra 24 ºC'ye düşmesi ile alınan ölçümlerde çözünürlük noktası kabul edilen eğrilerin kırılma noktasının daha küçük C22A miktarlarında olduğu bulunmuştur. 50'den 35 ºC'ye düşen sıcaklıkla C22A çözünürlüğünün yaklaşık % 0,3 ağ/hac azaldığı bu grafik ile gösterilmiştir. Şekil 5.6 B'de P35 ile alınan 35 ve 24 ºC'deki % T-C_{C22A} konsantrasyonu eğrileri çizilmiştir. Her iki sıcaklıkta da aynı çözünürlük değeri elde edilmiştir. Şekil 5.6 C'de P35 ile 35 ºC'de (P35/35)elde edilen % T-C_{C22A} eğrisi ile P50'de 50 ºC'de (P50/50) elde edilen eğri karşılaştırılmıştır. P35/35 eğrisinin

P50/50 eğrisi ile aynı C22A derişimlerinde daha düşük % T değerleri gösterdiği görülmüştür. Şekil 5.6 D'de P35/35 ve P50/35 eğrileri karşılaştırılmıştır. P50/50 çözünürlüğünün P50/35'den daha yüksek olduğu Şekil 5.6 A'da gösterilmiştir. Ancak bu düşük miktarın bile P35/35 eğrisinden daha yüksek değerde olduğu Şekil 5.6 D grafiği ile gösterilmiştir.



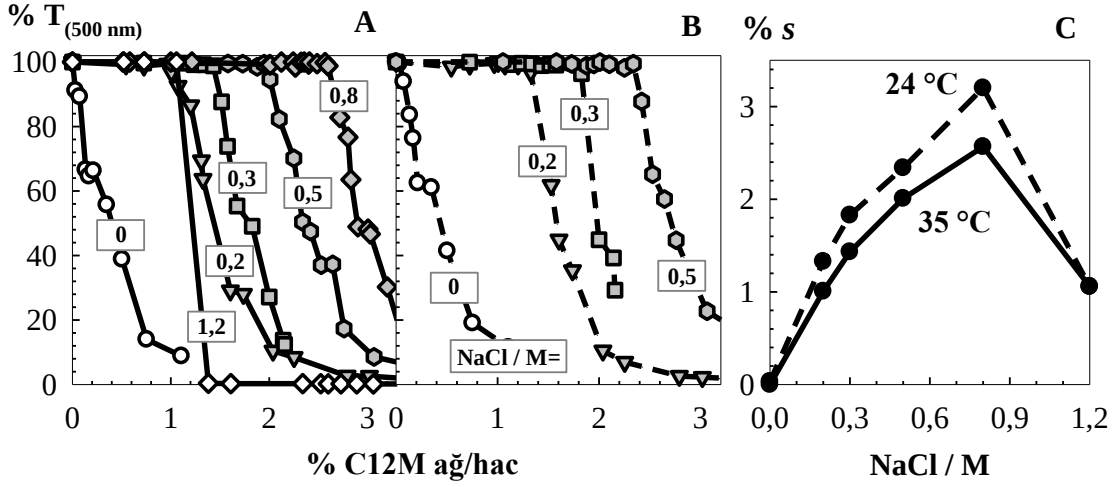
Şekil 5.7 : (A): C22A monomerinin SDS-NaCl (0-1.2 M) çözeltisinde, 50 ºC'den sırasıyla 35 ve 24 ºC'ye soğutulması (P50) ile ölçülen en yüksek çözünürlük değerlerinin NaCl derişimi ile değişimi. (B): P50 ve P35 ile alınan en yüksek çözünürlüğe karşı NaCl derişimi ölçümlerinin karşılaştırılmasına ait grafik. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac)

İki deney arasındaki temel fark, deneylerin misel çözeltisi hazırlama ve C22A çözme sıcaklığının birinde 35 ºC, diğerinde 50 ºC olmasıdır. Deney sonuçları 50 ºC'de yapılan çalışmanın momomerin çözünürlük değerlerinin arttırılabilmesi açısından daha verimli olduğunu göstermiştir. 35 ºC'de (P35) 0,5 M tuz konsantrasyonunda bulunan C22A çözünüğü yeni prosedür (P50) ile % 0.31 ağ/hac artmıştır. Şekil 5.7'de C22A monomerine ait en yüksek çözünürlük değerleri artan tuz konsantrasyonuna karşı grafiğe aktarılmıştır. Şekil 5.7 A'da C22A monomerinin P50 ile elde edilen en yüksek çözünürlük değerleri verilmiştir. Şekil 5.7 B'de ise P35 ve P50 ile alınan ölçüm sonuçlarını karşılaştırılmıştır. İki farklı prosedür ile elde edilen çözünürlük değerleri arasındaki fark bu grafik üzerinde kırmızı oklar ile belirtilmiştir.

Yapılan iki farklı deneyde elde edilen 35 ve 24 ºC ölçümleri sonuçları karşılaştırıldığında, 50 ºC'den 35 ve 24 ºC'ye soğutularak alınan ölçüm sonuçlarının, C22A'nın 35 ºC'de çözülüp 24'e soğutulmasıyla alınan ölçümlerden çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, 35 ºC'de misel çözeltisi hazırlanan prosedürde 0,5 M tuz konsantrasyonunda % 0,66 ağ/hac C22A için % T değeri 35 ºC'de % 93, 24 ºC' de % 58'dür. 50 ºC'de misel çözeltisi hazırlanan prosedürde ise 0,5 M tuz konsantrasyonunda % 0,71 ağ/hac C22A için % T değeri 50 ºC'de % 98, 35ºC'de % 99 ve 24 ºC'de % 88'dir.

5.1.5 Lauril metakrilatın (C12M) çözünürlüğü

C12M hidrofobik monomerinin % T değerleri 35 ^{o}C'de okunmuştur. UV-Vis spektrofotometresi ile ölçümü alınan çözeltiler, 24 ^{o}C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta da % T değerleri kaydedilmiştir. C12M çözünürlüğünün 24 ^{o}C'de daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum düşen sıcaklıkla misel boyutunun artmasının bir sonucudur.



Şekil 5.8 : SDS-NaCl çözeltilerinin 500 nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C12M konsantrasyonu ile değişimi. NaCl (M) derişimleri şekil (A, B) üzerinde belirtilmiştir. Sıcaklık: 35 ^{o}C (A), 24 ^{o}C (B). (C): C12M monomerinin 35 ve 24 ^{o}C'de, SDS çözeltilerindeki çözünürlüğününNaCl derişimine bağlı değişimi. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac)

Şekil 5.8 A ve Şekil 5.8 B'de sırasıyla 35 ve 24 ^{o}C'lerde ölçülen % T değerlerinin çözeltideki C12M konsantrasyonuna bağlı değişimleri görülmektedir. Artan NaCl derişimi ile (35 ^{o}C'deki 1,2 M NaCl içeren çözünürlük eğrisi dışında) eğrilerin büküm noktalarının gitgide daha yüksek C12M derişimlerine kaydığı belirlenmiştir.

Ölçümler sonucunda elde edilen grafikler, diğer üç monomerde olduğu gibi artan NaCl derişimi ile çözünürlük artışı sağlandığını göstermiştir. Ancak, C12M monomerinde diğerlerinden farklı bir çözünürlük durumu gözlemlenmiştir. Bütün monomerler için en yüksek çözünürlük değeri, en yüksek NaCl derişimi olan 1,2 M'da sağlanırken, bu monomerde en yüksek çözünürlük değeri 24 ^{o}C'de, 0,8 M NaCl varlığında, % 3,2 ağ/hac olarak bulunmuştur. 35 ^{o}C'de bulunan en yüksek çözünürlük değeri ise 0,8 M NaCl varlığında % 2,57 ağ/hac'dir. 1,2 M NaCl varlığında 35 ^{o}C'de elde edilen % 1,1 ağ/hac çözünürlük değeri aynı sıcaklıkta 0,2 M NaCl derişiminde elde edilen değerle (% 1,01 ağ/hac) neredeyse aynıdır. Şekil 5.8 C'de C12 monomerinin 35 ve 24 ^{o}C'deki en yüksek çözünürlük değerlerinin NaCl derişimine bağlı değişimi gösterilmiştir.

1,2 M NaCl derişimi için çözeltiler klasik seriler şeklinde hazırlandığında, yani eklenecek hidrofobik monomer miktarı tek seferde çözeltiye eklendiğinde, monomer çok küçük derişimlerde bile çözünememekte, yumaklaşıp, çözeltide bir bulanıklığa sebep olmaksızın yüzeye göç etmekte ve bir süspansiyon oluşturmaktadır. Çözeltiye basamak basamak, % 3 ağ/hac C12M'lik miktarlar halinde eklendiğinde ise en fazla % 1,1 ağ/hac çözülebilmiştir. C12M monomeri, C17.3M monomerine göre kısa olan alkil zinciri nedeniyle daha az hidrofobik olmasına rağmen boyut olarak küçük olması çözünürlük açısından bir avantaj sağlamaktadır. 0-0,8 M NaCl derişimleri için beklendiği gibi kısa alkil zincirli yapısı daha çok çözünme sağlarken, 1,2 M NaCl derişiminde C17.3M kadar hidrofobik olmayışının dezavantajı ile viskoz SDS-NaCl çözeltisinde miseller içerisine dolmakta zorlanmaktadır. Bu nedenle, bu NaCl derişiminin 24 ^{o}C'deki ölçümlerinde ek bir çözünme artışı gözlemlenmemiştir.

5.1.6 Yüksek NaCl konsantrasyonlarındaki çözünme davranışı

Misel büyümesi için yapılan termodinamik analizler, misel boyutlarını ve şeklini ortamdaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimlerin biçimlendirdiğini göstermiştir. Bu etkileşimler literatürde yüzey aktif madde konsantrasyonu, elektrolit konsatrasyonu, sıcaklık, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetleri şeklinde sıralanmıştır. [64]

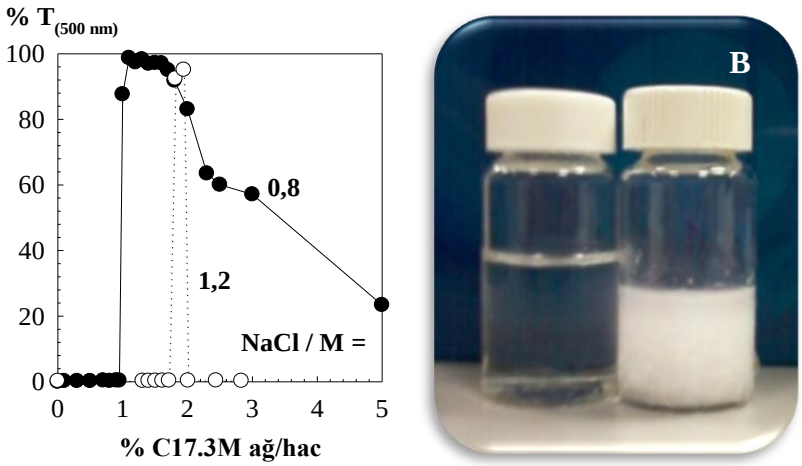
Yüksek miktarda hidrofob çözebilmek için, misellerin yüksek NaCl derişimlerinde (C_{NaCl} > 0,45 M [64]), KMK ($8{,}2\times10^{-3}$ mol/L [64]) üzerinde yüksek bir yüzey aktif madde derişiminde ve Krafft noktası üzerindeki düşük bir sıcaklıkta tutulması

gerekmektedir. Elektrolit eklendiğinde, anyonik SDS agregantlarının hidrofilik sülfat baş grupları arasında, karşıt iyon etkisi ile elektriksel bir çift tabaka oluştuğu, baş gruplar arasında böylece azaltılabilen iyonik itme kuvvetleri yardımıyla misellerin sıkı paketlenmiş küresel misel halinden solucan şeklindeki esnek tüplere dönüştüğü rapor edilmiştir. [64,67]

Artan NaCl derişimi ile KMK'nın düştüğü, krafft noktasının yükseldiği tespit edilmiştir. Sulu SDS çözeltisinde ($6,9 \times 10^{-2}$ M), 0,5, 0,6 ve 0,8 M NaCl varlığında krafft noktasının NaCl'siz ortamda 16 ^{o}C olarak ölçülen sıcaklıktan sırasıyla 25, 26,9 ve 29,2 ^{o}C'ye yükseldiği bildirilmiştir. [64,67] Agregasyon sayısının $6,9 \times 10^{-2}$ M SDS için 0,6 M NaCl varlığında, sıcaklık 85'den 18 ^{o}C'ye düşürülürken 60'dan 1600'e yükseldiği, aynı yüzey aktif madde derişiminde 0,15'den 0,6 M'a yükseltilen tuz konsantrasyonu ile 25 ^{o}C'de agregasyon sayısının 80'den 1000'e yükseldiği ölçülmüştür. Belirtilen SDS derişiminde, krafft noktası altına aşırı soğutulan yüksek NaCl derişimindeki çözeltinin aşırı doymuş olduğu kanıtlanmış ve yarı-kararlı durumda olduğu rapor edilmiştir. Krafft noktası altında kristallenerek çökmesi beklenen aşırı doymuş çözeltinin aşırı soğutma nedeniyle yarı-kararlı kaldığı, bu nedenle çökmeyen transparan bir çözelti olarak saatlerce hatta günlerce aynı şekilde kalabildiği ifade edilmiştir. [64,67]

En küçük küresel misellerin yarı-çapının yüzey aktif madde agregantı ile aynı uzunlukta olduğu, tuz eklenmesi ile solucanımsı silindirik hale geçmiş uzun miselin de küresel hal ile aynı yarı-çapa sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu uzun silindirik misellerin içerisinde hidrokarbon çözündürülmesi ile oluşan hidrofobik etkileşimlerin, misel büyümesini inhibe ettiği ve miselin tekrar küreselleştiği, bu kürenin yarı-çapının ise SDS agregantı uzunluğundan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. [28,74] Oluşan büyük kürenin yüzey alanının, silindirik halin yüzey alanından çok daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Yüzey alanı arasındaki bu büyük fark ile miselin hidrokarbon çözerek bulunabileceği en küçük ideal şekle ulaşabildiği saptanmıştır.

Yüksek NaCl derşimlerindeki çözünürlük denemelerinde gözlenen ilginç durum, 35 ^{o}C'de hazırlanan, 0,8 M ve üzerinde NaCl içeren transparan SDS-NaCl çözeltilerinin oda sıcaklığına soğutulması sırasında gerçekleşmiştir. 27±1 ^{o}C'den itibaren çözelti içinde kristaller oluşmuş ve bunun sonucu olarak çözelti bulanıklaşmıştır.

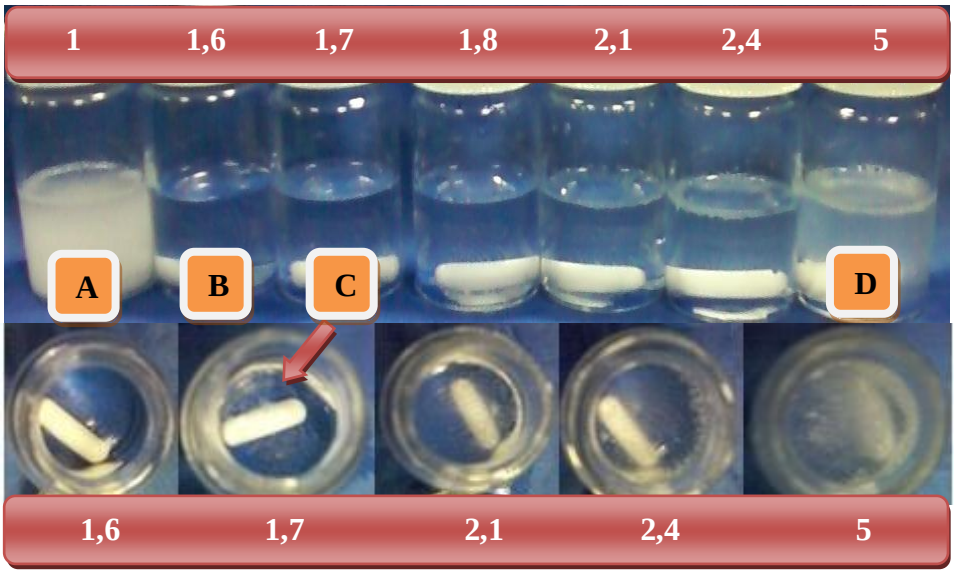


Şekil 5.9 : (A): SDS-NaCl çözeltilerinin 500nm'de % geçirgenliklerinin (transmittance, % T) çözeltideki C17.3M derişimi ile değişimi. NaCl konsantrasyonları şekil üzerinde belirtilmiştir. (B): 0,8 M NaCl derişiminde C17.3M monomeri içeren transparan ve SDS'nin kristallenmesi/çökmesi ile bulanıklaşmış çözeltiler. Sıcaklık: 24 ºC.

Şekil 5.9 A'da C17.3M monomeri için 24 ºC'de, 0,8 M ve 1,2 M NaCl konsantrasyonlarında yapılmış bu ilginç ölçümlere ait eğriler verilmiştir. Şekil 5.9 B'de de bu anormal çözünürlük eğrilerine sebep olan bulanık ve transparan çözeltiler gösterilmiştir.

35 ^{o}C'de 0,8 M NaCl derişimi için, % 0 ve % 1,4 ağ/hac derişim aralığında SDS-NaCl-C17.3M çözeltilerinin transparan olduğu gözlemlenmiş ve % 1,4 ağ/hac miktarı, monomerin bu sıcaklıktaki çözünürlük sınırı olarak belirlenmiştir. Bu miktarın üzerinde C17.3M içeren SDS-NaCl (0,8 M) çözeltilerin, çözünmeyen monomerler nedeni ile bulanık olduğu saptanmıştır. Ancak çözelti 24 ^{o}C'ye soğutulduğunda, monomer 0-0,5 M NaCl içeren misel çözeltilerindekinden farklı bir çözünme davranışı göstermiştir.

Şekil 5.10'da 24 ^{o}C'de, 0,8 M NaCl derişimindeki C17.3M çözünürlüğü deneyi fotoğraflanmıştır. Cam vialler içerisindeki monomer miktarı % C17.3M ağ/hac cinsinden verilmiştir. Şekildeki harflendirme sistemi yardımıyla sırası ile kristallenme nedeniyle bulanıklık (A), transparanlık (B), faz ayrımı (C), çözünemeyen monomer bulanıklığı (D) gösterilmiştir. C numunesi üzerindeki faz ayrımı, numunenin kuş bakışı görüntüsü üzerindeki ok ile belirtilmiştir.

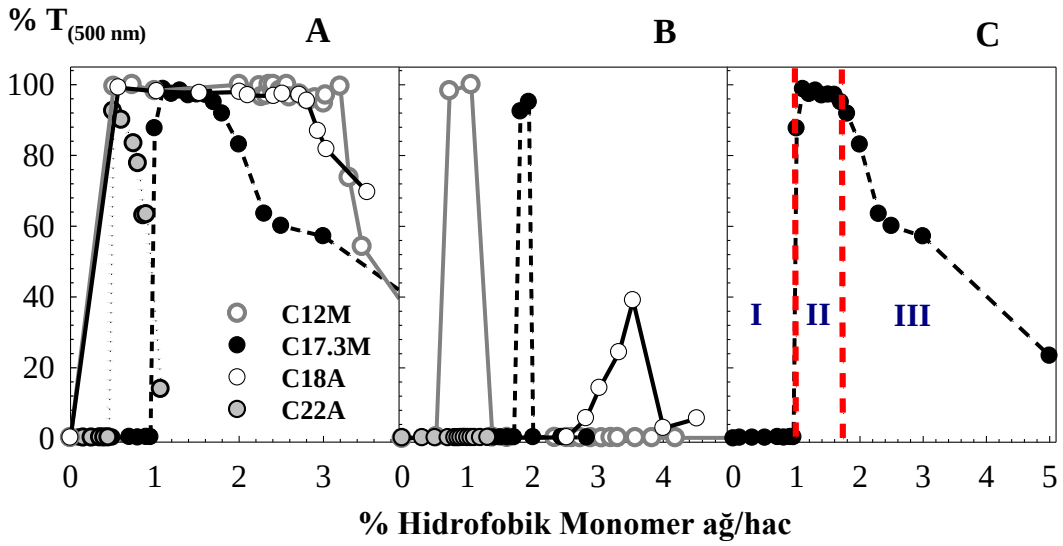


Şekil 5.10 : SDS-NaCl (0,8 M) ile C17.3M çözünürlük denemesi için hazırlanmış çözeltiler. Hidrofobik monomerin, % C17.3M ağ/hac miktarları şekil üzerinde belirtilmiştir. (A): Soğuma sırasında SDS'nin kristallenerek çökmesi nedeni ile bulanıklaşan çözelti, (B): Transparan çözelti, (C): Faz ayrımı başlangıcı gözlemlenen çözelti, (D): Çözünmeyen monomer nedeniyle bulanıklaşmış çözelti. Sıcaklık: 24 ºC.

35 ^{o}C'de transparan olduğu bilinen ve % 1,1 ağ/hac değerine kadar C17,3M içeren 0,8 M tuz konsantrasyonundaki çözeltiler soğurken SDS'nin kristallenerek çökmesi ile bulanıklaşmıştır. % 1,1 ile %1,4 ağ/hac arası derişimdeki çözeltiler 35 ^{o}C'de olduğu gibi transparanlıklarını korumuşlardır. 35 ^{o}C'de % T ölçümü % 60 civarına düşmüş olan % 1,6 ağ/hac miktarına kadar monomer içeren çözeltiler transparanlaşıp 24 ^{o}C'deki çözünürlük sınırı değerini 1,4'den % 1,6 ağ/hac değerine çekmiştir. Bu değer sonrasında önce faz ayrımı sonra yine çözünmeyen monomer nedeni ile bulanıklık gözlenmiştir.

1,2 M tuz içeren SDS çözeltileri de 0,8 M NaCl konsantrasyonunda olduğu gibi 24 ^{o}C'ye soğutulurken 27±1 ^{o}C'de kristallenmeye/çökmeye başlamıştır. Ancak sıcaklık düşüşü ile 0,8 M NaCl derişiminde olana göre daha hızlı bir kristallenme gözlemlenmiştir. Bu kristallenme hem az hem de çok monomer içeren çözeltide gerçekleşmiştir. Arada kristallenmeden hemen önce ölçülen çözeltiler de transparan olmalarına karşın 35 ^{o}C'deki % T değerine kıyasla daha düşük bir geçirgenlik değeri göstermiş, ölçümü alındıktan kısa bir süre sonra tamamen kristallenip çökmüştür. Bu nedenle 24 ^{o}C'ye ulaşıldığında henüz kristallenerek bulanıklaşmamış, transparan kalabilen C17.3M miktarı 35 ^{o}C'deki % 1,9 ağ/hac değeri ile aynı kalmıştır.

0,8 ve 1,2 M NaCl derişiminde C12M, C18A ve C22A monomerleri için de C17.3M monomerinde saptanan benzer davranış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.11 : Bütün monomerlere ait, 35 ºC'den 24 ºC'ye soğutulmuş SDS–NaCl çözeltilerinin çözünürlük eğrileri. (A): 0,8 M ve (B): 1,2 M NaCl konsantrasyonları için çizilmiştir. (C): 0,8 M NaCl konsantrasyonundaki C17.3M ölçümü üzerinde üç çözünürlük bölgesinin örnek gösterimi.

Şekil 5.11'de, gözlemlenen bu farklı davranış bütün monomerler için aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 5.11 A'da 0,8 M NaCl, Şekil 5.11 B'de 1,2 M NaCl derişimindeki monomerlerin çözünme davranışı bir arada verilmiştir. C17.3M monomerine ait davranış her iki konsantrasyon için bu bölümün başında ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Şekil 5.11 C'de C17.3M monomerine ait ölçümle ile çözünürlük davranışının üç bölgesi örneklenmiştir. Eğriler başlangıç (I) ve sonda (III) bulanık, ortada (II) bir transparan geçiş bölgesi olmak üzere üç bölgenin varlığını göstermiştir. C12M, C18A ve C22A monomerlerinde de C17.3M'de olduğu gibi üç bölge gözlemlenmiştir. Bu üç bölge gösterimi yardımıyla, 0,8 M NaCl varlığında Bölge I ve Bölge III'deki bulanıkların sebeplerinin farklı oluşuna dikkat çekilmek istenmiştir. Bölge I'de serilerin az monomer içeren çözeltilerinde SDS kristallenmesi nedeniyle çökmenin sebep olduğu bulanıklık saptanmıştır. Bölge II'ye denk gelen, ortalama monomer içeren miktarlarda transparan bir geçiş aralığı keskin bir % T artışı ile belirlenmiştir. Son olarak Bölge III'de çözünmeyen fazla monomer nedeniyle oluşan bulanıklık gözlemlenmiştir.

% 2,81 ağ/hac'e kadar artan oranlarda C18A içeren, 0,8 M NaCl derişiminde, 35 ^{o}C'de transparan olan çözeltilerin 24 ^{o}C'ye soğutulmaları ile başlangıç çözeltileri

kristallenek çökmüş fakat en yüksek çözünürlük değeri sabit kalmıştır. Böylece soğuyan çözeltide de çözünürlük % 2,81 ağ/hac olarak tespit edilmiştir. 1,2 M tuz varlığında ise bölge II hızlı kristallenme nedeniyle kaybedilmiş, çözünürlük değeri % 0 ağ/hac değerine düşmüştür. Bölge III varlığını koruyor gibi görünse de bu konsantrasyonda transparan geçiş sonrası da SDS kristallenmesi nedeniyle çökme gözlemlenmiştir. Yani bu görüntü yalancı bir bölge III görüntüsü oluşturmuştur. Ölçüm sonrası bu yalancı bölgedeki 0'dan büyük bütün % T ölçümleri çökmenin tamamlanması ile yok olmuştur.

35 ^{o}C'de 0,8 M tuz varlığında % 0,80 ağ/hac olarak saptanan C22A çözünürlük değeri 24 ^{o}C'ye soğuduğunda bir düşüş göstererek % 0,61 ağ/hac olarak kaydedilmiştir. 1,2 M NaCl varlığında ise bütün monomerler arasındaki en hızlı SDS kristallenmesi meydana gelmiş ve transparan bir geçiş bölgesi yakalanamamıştır. Böylece çözünürlük değeri % 0 ağ/hac bulunmuştur.

C12M monomerinde de, düşük sıcaklıklarda diğer monomerlerde gözlemlenen kristallenme nedeniyle bulanıklaşma gözlemlenmiştir. C12M monomeri, kristallenme davranışı bakımından C17.3M monomerine en çok benzeyen hidrofobdur. C12M, C17.3M'e göre daha az hidrofobik, ancak daha küçük molekül boyutuna sahiptir. Hidrofobiklik ve boyut, monomerin misel içerisine dolmasını kontrol eden ve birbirleriyle yarışan iki özelliktir. C12M ile 0,8 M NaCl derişiminde bütün monomerler arasındaki en yüksek çözünürlük derişimi olan % 3,2 ağ/hac değerine ulaşılmıştır. 1,2 M NaCl derişiminde ise 35 ^{o}C'de de elde edilen % 1,1 ağ/hac değerinin üzerine çıkamamıştır. C17.3M'e göre daha küçük molekül boyutları ile 0,8 M NaCl derişiminde, C12M monomerinin misel başına düşen hidrofob sayısı (N_H) artmış, böylece bölge II'deki yarı kararlı hal için gerekli hidrofobik etkileşim kuvveti, molekülün alkil zincir uzunluğu ile değil, misel içi hidrofob derişimi artışı ile sağlanmıştır. C12M monomeri, C17.3M monomerine göre daha yüksek N_H değerine sahip olduğu için düşük sıcaklıklarda (krafft sıcaklığı altında) kristallenme süresi, yani yarı kararlı halde kalabilme süresi de daha uzun olmuştur. Böylece, bölge II daha geniş bir monomer derişimi aralığını süpürmektedir. Yarışma halindeki bu iki özelliğin tamamlayıcı etkisi 1,2 M NaCl derişiminde gözlemlenememiştir. Bu NaCl derişiminde, monomerler yüksek viskozitedeki bütün çözeltiye yayılamamış, küçük bir miktarı çözünebilmiştir. Monomerlerin misellerin

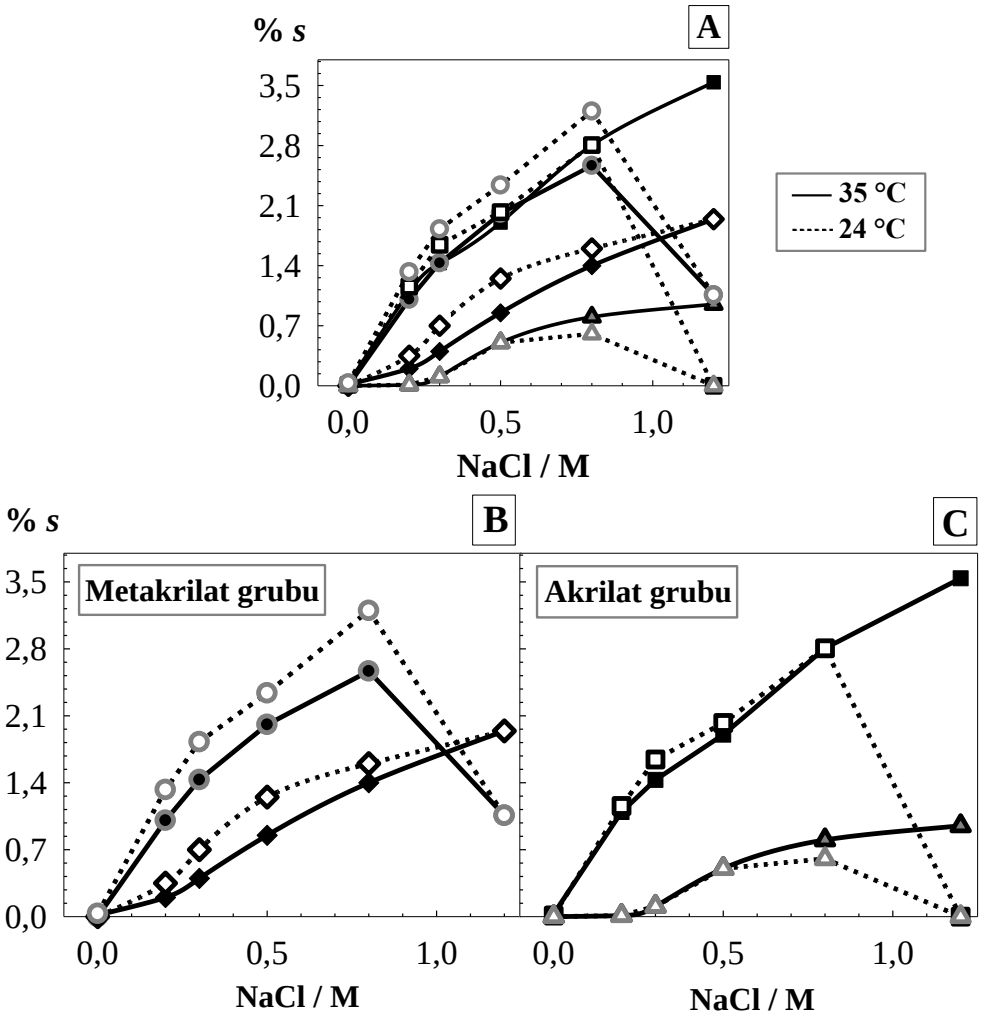
içerisine dolmasını sağlayan ilk itici kuvvet, monomerin hidrofobik kuvveti yeterli olmadığı için etkili olamamıştır.

Bu çalışmada da 0,8 M ve 1,2 M NaCl olmak üzere iki ayrı yüksek NaCl derişiminde çalışılmış, çalışılan hidrofobik monomerler miseller içerisinde çözündürülmüş ve sıcaklık krafft noktaları altına düşürülmüştür. 35 ^{o}C'de, yani krafft noktası üzerinde kararlı, dengede ve transparan olan çözeltiler soğutulunca 27±1 ^{o}C'den itibaren az hidrofobik monomer içerenden çok içerene doğru kristallenerek çökmeye başlamıştır. Bu davranış literatürdeki çalışmalar ışığında değerlendirildiğinde, 35 ^{o}C'de, yüksek NaCl derişiminde, misel büyümesinin hidrofob çözündürülmesi ile inhibe edildiği ve aşırı doymuş SDS-NaCl-hidrofobik monomer çözeltilerinin elde edildiği görülmüştür. Miseller içerisinde hidrofobların çözündürülmesi, sisteme artı bir hidrofobik etkileşim desteği sağlamıştır. Böylece misel çözeltileri krafft noktası altındaki bir sıcaklığa (24 ^{o}C) soğutulurken, bu noktanın hemen altına düşüldüğünde çözeltiler hemen kristallenip çökmemiş, aşırı-doymuş, yarı-kararlı halde, hidrofobik etkileşim miktarı az olan çözeltiden çok olana doğru yavaş yavaş bulanıklaşmıştır. Bu kristallenme hızı SDS derişimi sabit tutulduğu için artan NaCl derişimi ile hızlanmıştır. Bu nedenle 0,8 M tuz varlığında 24 ^{o}C'ye soğutulan çözeltiler 35 ^{o}C'deki çözünürlük değerlerini arttırabilmiş ya da koruyabilmiştir. 1,2 M NaCl varlığında ise, NaCl derişimi çok daha fazla, dolayısı ile elektrostatik etkileşim daha yüksek olmuştur. Bu durum ilk aşamada silindirik miselin daha da çok büyümesini sağlamıştır. İçerisinde 0,8 M tuza göre çok daha fazla hidrofob çözündürülebilmiştir. Daha fazla hidrofob ile daha yüksek hidrofobik etkileşim sağlanmıştır ancak çözelti doygunluğu bir önceki derişimden çok daha fazla olmuştur. Hidrofob çözündürme ile küreselleşen miseller de, 35 ^{o}C'de aşırı-doymuş halde iken soğumaya başladığında, krafft noktası altında yavaş, birbirinin ardı sıra ancak 0,8 M NaCl derişiminde gerçekleşene kıyasla daha hızlı bir şekilde kristallenmiştir. Bu yüksek NaCl derişimi yarı-kararlı halin gözlemlendiği zaman aralığını kısaltmış ve transparan çözelti ölçümü alınamamıştır.

5.1.7 Monomerlerin çözünürlük ölçümlerine ait sonuçların karşılaştırılması

Tezin ilk bölümünde lauril metakrilat (C12M), stearil metakrilat (C17.3M), oktadesil akrilat (C18A) ve dokosil akrilat (C22A) monomerlerinin sulu SDS çözeltilerindeki çözünürlüğüne NaCl derişimi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Monomerlerin çözünürlüğünün NaCl derişiminin artırılmasına paralel arttığı belirlenmiştir. SDS-

NaCl çözeltilerinin sıcaklığı 35'den 24 ºC'ye düşerken metakrilat grubu monomerlerin çözünürlük artışının akrilat grubu monomerlere göre çok daha fazla olduğu saptanmıştır. En yüksek çözünürlük değeri C18A monomerinde, en düşük çözünürlük değerleri de C22A monomerinde gözlenmiştir.

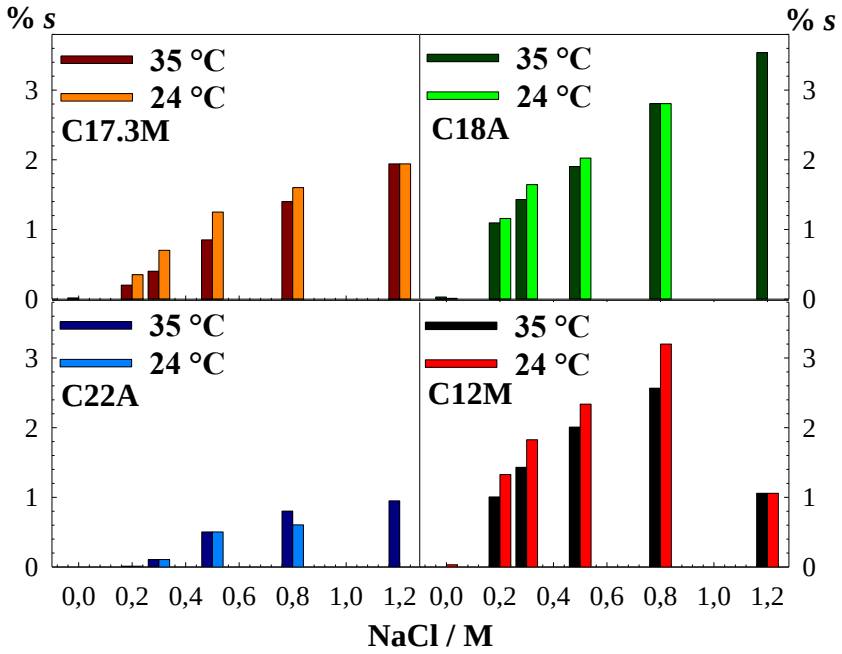


Şekil 5.12 : Hidrofobik monomerlerin 35 ve 24 ºC'deki misel çözeltileri içerisindeki en yüksek çözünürlük değerlerinin NaCl derişimi ile değişiminin karşılaştırmasını gösteren grafikler. % *s*: % çözünürlük (ağ/hac) (A): Bütün monomerlerin karşılaştırması (C12M (○), C17.3M (◊), C18A (□) ve C22A (Δ)), (B): Metakrilat grubu içeren monomerlerin karşılaştırması (C12M ve C17.3M), (C): Akrilat grubu içeren monomerlerin karşılaştırması (C18A ve C22A).

Şekil 5.12'de, 35 ve 24 ºC'de, altı farklı NaCl derişimdeki çözünürlük değerlerinin karşılaştırıldığı grafikler verilmiştir. Grafik üzerinde çizginin sürekli (35 °C) ya da kesikli (24 ºC) oluşuna göre sıcaklık ayrımı belirtilmiştir. Şekil 5.12 A'da bütün monomerler için ortak bir karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 5.12 B ve C'de ise daha net görülebilmesi için metakrilat ve akrilat grubu monomerler kendi içlerinde ayrıca

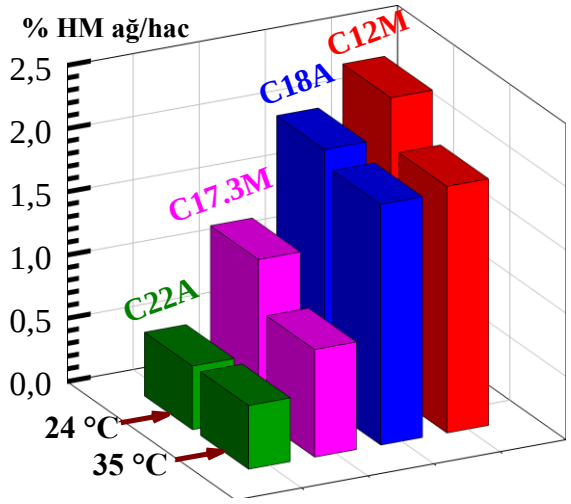
karşılaştırılmıştır. C12M ve C17.3M için 24 ^{o}C'deki çözünme değerleri 35 ^{o}C'deki değerlerden belirgin derecede yüksek iken, C18A'da bu artış çok düşük seviyede gözlemlenmekte, C22A'da ise hiç görülmemektedir. C18A için en yüksek çözünürlük değeri 1,2 M NaCl derişiminde her iki sıcaklıkta da elde edilebilmektedir. C22A monomeri ise en yüksek çözünürlük değerlerini 1,2 M NaCl derişiminde 35 ^{o}C'de göstermektedir. 24 ^{o}C'de ise 0,8 M NaCl derişiminde azalmaya başlayan çözünme değeri 1,2 M NaCl derişiminde sıfıra düşmüştür. C17.3M için en yüksek çözünürlük değerine C18A ve C22A monomerlerinde olduğu gibi 1,2 M NaCl derişiminde ulaşılmıştır. Ancak, yapısındaki metakrilat grubu ile C18A ve C22A'dan farklılaşan bu monomerin çözünürlüğü düşen sıcaklıkla 0'a düşmemiş, 35 ^{o}C'de ulaşılanla aynı kalmıştır. Metakrilat grubu içeren diğer monomer C12M 'de, C17.3M'deki gibi 1,2 M NaCl derişiminde soğuyunca 35 ^{o}C'deki çözünürlük değerini korumuştur. C12M monomerinin bütün diğer monomerlerden farkı ise en yüksek çözünürlük değerine 1,2 M NaCl derişiminde değil, 0,8 M NaCl derişiminde ulaşmış olmasıdır.

Şekil 5.13'de bütün monomerlere ait karşılaştırma sütun grafiği ile gösterilmiştir. Monomerlerin isimleri ve sıcaklıklar grafik üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 5.13 : Hidrofobik monomerlerin, 35ºC ve 24ºC'deki, SDS-NaCl çözeltileri içerisindeki en yüksek çözünürlük değerlerinin sütun grafiği ile karşılaştırılması.

Şekil 5.14'de 35 ve 24 ºC'de bütün hidrofobik monomerlerin, 0,5 M NaCl derişimindeki çözünürlüklerinin sütun grafiği ile karşılaştırması verilmiştir. Grafiğe göre, bütün monomerler için en yüksek çözünürlük değerleri 24 ºC'de elde edilmektedir. En yüksek çözünürlük C12M'de, en düşük çözünürlük değeri C22A'da gözlenmektedir. Bu grafik 0,5 M NaCl öncesi bütün derişimlerde de aynı sıralamayı göstermektedir.



Şekil 5.14 : Hidrofobik monomerlerin (HM) 0,5 M NaCl derişiminde, 35 ºC ve 24 ºC'deki en yüksek çözünürlük değerlerinin sütun grafiği ile karşılaştırılması.

C22A, C18A ve C17.3M ve C12M monomerleri için erime noktası değerleri sırasıyla 43-45 ^{o}C, 32-34 ^{o}C, 18-20 ^{o}C ve -7 ^{o}C 'dir. Bütün monomerler 35 ^{o}C'de uygulanan prosedür için uygun olmasına rağmen C22 monomeri erime sıcaklığı bu sıcaklığın üstünde bir değer olduğu için 50 ^{o}C' de çözülmeye daha elverişlidir.

C22'nin 50 ºC prosedürü (P50) ile yapılan çalışmanın sonuçları, 35 ºC prosedürüne (P35) kıyasla daha fazla çözünürlük sağlandığını göstermiştir.

0,8 M ve üzeri NaCl derişimlerine sahip NaCl-SDS çözeltileri, monomer eklenmediği sürece, oldukça viskozdur. Monomer eklendikçe artan miktar ile viskozite çıplak gözle izlenebilecek şekilde düşer. C22A monomerine özel olarak seçilen prosedür ile sıcaklık 50 ^{o}C'de tutulmuştur. Bu sıcaklıkta NaCl-SDS çözeltilerinin viskozitesi misellerin sıcaklık artışı ile küçülmesine paralel olarak düşmüştür. Ayrıca, 50 ^{o}C'de, erimiş olarak bulunan C22A monomeri katı haline kıyasla çok daha kolay ve hızlı bir şekilde miseller içine dolmaktadır. Böylece monomerin parçacık büyüklüğü farkından kaynaklanabilecek ölçüm hataları da engellenebilmiş olmaktadır.

Bir monomerin hidrofobik karakterinin yüksek, boyutlarının misel içine sığmaya elverişli, az dallanmış, erime noktası çalışma sıcaklığından düşük olması, monomerin misel içerisinde daha iyi çözünmesini sağlamaktadır. Bu koşullar altında C18A yüksek hidrofobik karakteri ve dallanmamış olması ile C17.3M'yi, kıyasla kısa zincir uzunluğu ve erime noktasının çalışma koşullarına uygunluğu ile C22A'yı geride bırakması tahmin edilebilecek bir sonuçtur. Düşük hidrofobik karakterli ve kısa alkil ziciri nedeniyle boyutları daha küçük olan C12M ise beklenen çözünme davranışını 1,2 M NaCl derişiminde gerçekleştirmemiştir. C17.3M'nin de C22A'ya kıyasla iyi çözünmesi, zincir uzunluğunun misele rahat dolabilmek için uygunluğu ve erime sıcaklığının koşullarla örtüşmesi göz önünde bulundurulduğunda olası bir durumdur. C22A için uygulanan iki farklı sıcaklık prosedürünün temelinde ise erime noktası ve viskozite değişimi yatmaktadır. Prosedür çözünmeyi kolaylaştırıcı yönde desteklendiğinden 50 ^{o}C'de daha iyi çözünme gözlemlenmesi beklenen bir sonuçtur. Çözünürlük üzerinde, monomerin zincir uzunluğunun (Bu özellik monomer boyutu, erime noktası ve hidrofobikliğini doğrudan etkilemektedir.), molekül yapısı ve çevresel faktörlerin (ör., süre, karıştırma hızı, karıştırma koşulu) oldukça etkili olduğu düşünülmektedir.

Monomerlerin ulaşılan maximum çözünme değerleri, toplu olarak aşağıda verilmiştir. Bu değerler şöyledir:

- C22A (P35): 35 ^{o}C'de, 1,2 M NaCl varlığında % 0,950 ağ/hac,
- C22A (P50): 50 ve 35 ^{o}C'de, 0,8 M NaCl varlığında % 1,013 ağ/hac,
- C18A : 35 ^{o}C'de, 1,2 M NaCl varlığında % 3,538 ağ/hac,
- C17.3M : 35 ve 24 ^{o}C'de, 1,2 M NaCl varlığında % 1,942 ağ/hac,
- C12M : 24 ^{o}C'de 0,8 M NaCl varlığında % 3,2 ağ/hac'dir.

Hidrofobik monomerlerin zincir uzunluğunun artması ile hidrofobik özelliğinin artacağı bilinmektedir. Bu yüzden hidrofobik karakterin artmasına paralel çözünürlük artışı beklenmektedir. Ancak deney sonuçları pek çok başka etkenin varlığı ile çok daha farklı bir sıralama da sunmaktadır. Monomerler için çözünürlük değerleri sırasıyla C18A, C12M, C17.3M ve C22A'dır. Bu sıralamada, monomerin dallanma durumunun, erime sıcaklığının, zincir uzunluğunun yani hidrofobikliği ve boyutunun etkisi çok büyüktür.

5.2 HMPAAm Hidrojellerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

HMPAAm hidrojeli sentez sonrası durumda yapısındaki hareketli çapraz bağ noktaları sayesinde kendini onarma ve yüksek derecede gerinme gibi gelişmiş mekanik özellikler sergilemektedir. Yüzey aktif madde jel yapısından uzaklaştırıldığında ise bu gelişmiş mekanik özellikler kaybedilirken, göreceli olarak daha tok bir malzeme elde edilmektedir. Bu çalışmanın amacı sentez sonrası jel örneğinin yüzey aktif madde derişiminin değiştirilmesi ile hidrojelin değişen mekanik özelliklerinin incelenmesidir.

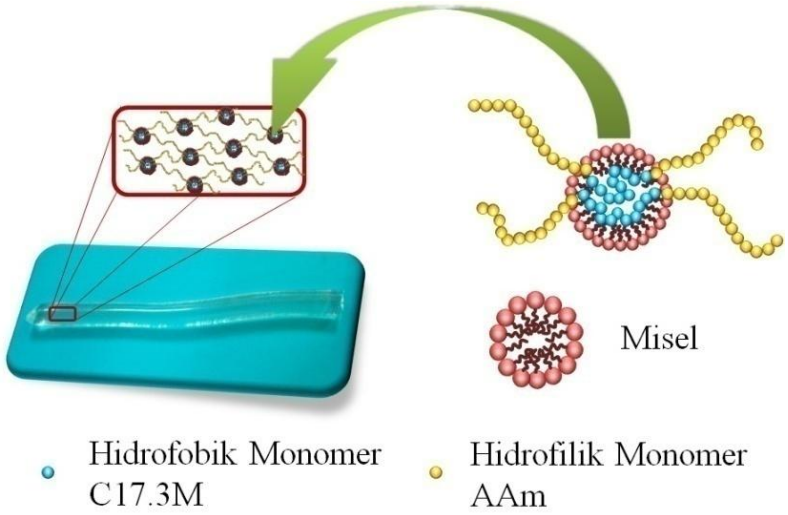
Araştırma kapsamında sentez sonrası HMPAAm hidrojelinin içeriğindeki yüzey aktif madde konsantrasyonu değiştirilmiştir. Şişme yolu ile yüzey aktif madde konsantrasyonu ayarlanıp, göreceli kütlesi sentez sonrası duruma eşitlenmiş % 0-7 ağ/hac SDS içeren hidrojellerin universal test cihazı ile çekme ölçümleri yapılmıştır. Böylece, örnekler ile ilgili çekme dayanımı, tokluk, kopma anındaki gerinme oranı ve elastisite modülü gibi bilgiler edinilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise farklı yüzey aktif madde derişimlerine sahip jellerle döngüsel çekme testleri yapılmıştır. Döngüsel çekme testi sonuçlarından faydalanılarak örneklerin histeresis enerjileri hesaplanmış ve elde edilen grafikler ile jellerin tersinirlik özelliği yorumlanmıştır.

5.2.1 Farklı SDS konsantrasyonlarında HMPAAm eldesi

5.2.1.1 Hidrojellerin SDS derişimlerinin ayarlanması için yöntem seçimi

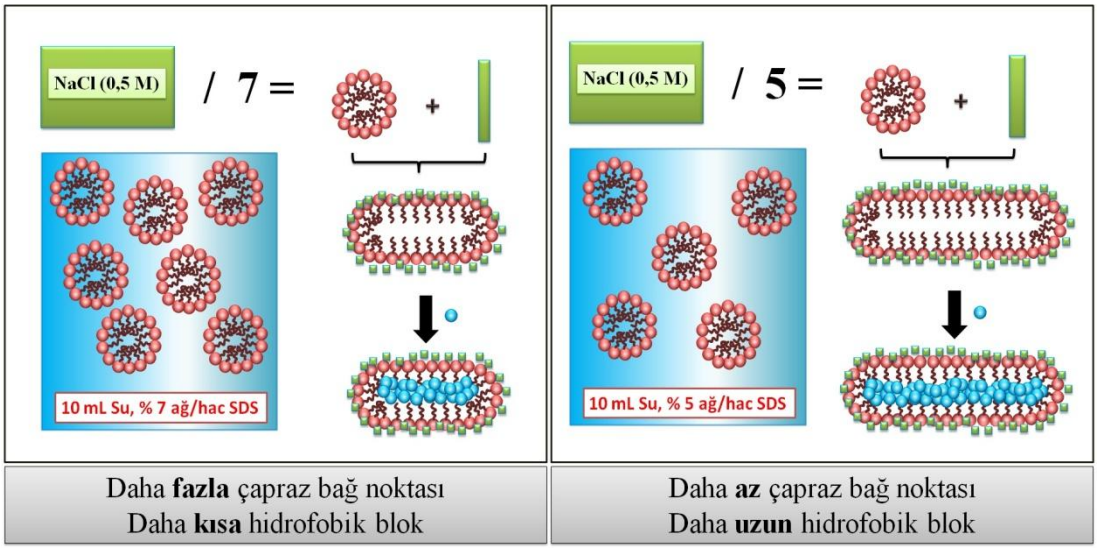
HMPAAm jelleri SDS çözeltisi içerisinde sentezlenmektedir. SDS miselleri hidrofobik blokların etrafını sararak jel yapısı içerisinde yer alırlar; ancak yapıya kimyasal bağlarla bağlı değildirler. Miselleri hidrofobik grupların etrafında tutan hidrofobik etkileşimlerdir. Şekil 5.15'de hidrojel örneğinin ağ yapısı sembolik olarak gösterilmiştir.

HMPAAm jellerinin SDS derişiminin hem sentez sırasında hem de sentez sonrasında değiştirilmesi mümkündür. Ancak hidrojel sentez prosedüründeki bütün şartlar sabit tutularak, reaksiyon sırasında değiştirilen SDS miktarı, doğrudan misel sayısını ve boyutunu değiştirmek anlamına gelmektedir. Misel ve içeriğindeki hidrofobik monomer bloğu jel içerisindeki çapraz bağ noktalarını oluşturmaktadır.



Şekil 5.15 : HMPAAm hidrojelinin ağ yapısına ait resimli gösterim. Misel, hidrofobik ve hidrofilik monomere ait semboller şekil üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 5.16'da sentez aşamasında azaltılan SDS derişimi ile misel özelliklerinin dolayısı ile jel özelliklerinin değişimi görselleştirilmiştir. Şeklin sağ ve sol tarafında anlatılan iki durumda da 10 mL su içerisinde, 0,29 g (0,5 M) NaCl çözülmüş, farklı SDS konsantrasyonlarında iki misel çözeltisi hazırlanmıştır. Sembolik olarak % 7 ağ/hac 7 adet, % 5 ağ/hac ise 5 adet misel ile gösterilmiştir.



Şekil 5.16 : HMPAAm hidrojelinin yüzey aktif madde derişiminin sentez aşamasında değiştirilmesi ile çapraz bağ sayısı ve hidrofobik blok uzunluğunda oluşacak değişimi sembolize eden resim. : Küresel misel, : Solucan benzeri misel, : NaCl, : C17.3M (Hidrofobik monomer). Monomer derişimleri C_o: % 10 ağ/hac, C17.3M: % 2 mol olarak sabitlenmiştir.

Aynı miktarda NaCl Şekil 5.16'da soldaki çözeltide 7 eşit parçaya, sağdaki çözeltide ise 5 eşit parçaya bölünmüştür. Böylece azalan misel sayısı ile misel başına düşen tuz miktarı artmıştır. Okay ve araştırma grubu tuz miktarı artışının doğrudan misel boyutlarını, dolayısı ile hidrofobik monomer çözünürlüğünü arttırdığını belirtmiştir. [28] Hazırlanan her iki çözeltiye de eşit konsantrasyonlarda (C_o: % 10 ağ/hac, C17.3M: % 2 mol) monomer eklenmiştir. Bu yüzden 7 misel yerine 5 misele bölünen hidrofobik monomerin misel içindeki miktarı artmıştır. Yani, şekil üzerinde de belirtildiği gibi hidrofobik monomer blok uzunluğu artarken, çapraz bağ noktası sayısı azalmıştır. Bu durum referans hidrojeli karakterize eden özelliklerin sentez aşamasında farklılaşması anlamına gelmektedir. Sentez aşamasında yüzey aktif madde konsantrasyonu değiştirilen jeller tamamen farklı mekanik özelliklere sahip olacak ve kendi aralarında karşılaştırmak mümkün olamayacaktır.

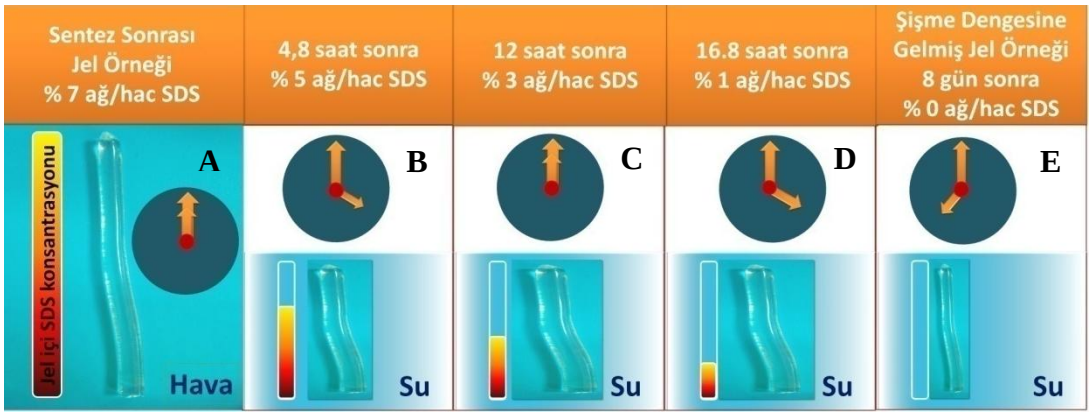
Hidrojelin karakteristik özelliklerini değiştirmeden SDS derişimini değiştirmek, sentez sonrası hidrojel örneklerinden yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması ile mümkündür. Okay ve araştırma gurubu saf su içerisindeki hidrojel örneğinin zamanla değişen SDS salımını incelemiştir. Çalışmaya göre, 24 ^{o}C'de saf su içerisindeki hidrojel, yapısındaki SDS karşıt iyon etkisi ile osmotik basınç oluşturur ve örnek kısa sürede çok yüksek bir şişme oranına ulaşır. Şişme oranının sentez sonrası hidrojele oranla göreceli olarak karşılatırılabilmesi için şişmiş jel kütlesinin (m) sentez sonrası kütleye (m_o) oranı hesaplanır ve bu değer m_{rel} ($m_{rel} = m/m_o$) olarak sembolize edilir. Hidrojel yapısından uzaklaşmaya devam eden SDS ile gitgide osmotik basınç kaybolur. Hidrojel iyonik olmayan bir jele dönüşerek şişme oranları oldukça küçük değerlere (C_o = % 5-15 için, $m_{rel,denge}$ = 1,3±0,2) düşer. 8 gün sonunda SDS salımı tamamlanır ve yüzey aktif madde hidrojel yapısından tamamen uzaklaştırılmış olur. [161] Hidrojelin saf su içerisinde şişmesi ile sağlanan SDS konsantrasyonu değişimi özelliği, bu çalışmada sentez sonrası hidrojel örneklerinin SDS derişimlerinin ayarlanması için kullanılmıştır.

5.2.1.2 Hidrojellerin SDS derişimlerinin ayarlanması

Bu çalışmanın amacı eşit sayı ve uzunlukta hidrofobik bloklardan oluşan hidrojellerin farklı SDS derişimlerinde sergilediği mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Bu nedenle, çalışma dahilinde jel örneklerinin SDS derişimlerinin sentez sonrasında ayarlanması tercih edilmiştir. Hidrojel örnekleri önceden

belirlenmiş sürelerde saf su içerisinde bekletilerek içeriklerindeki SDS oranları farklılandırılmıştır.

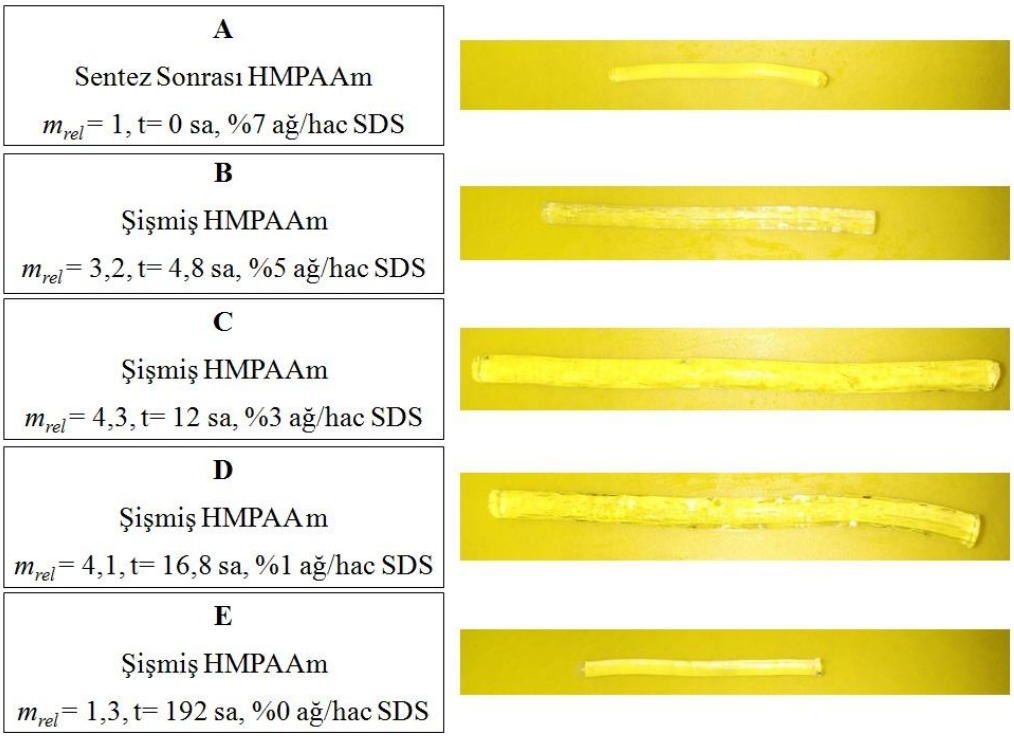
Şekil 5.17'de hidrojel örnekleri sentez sonrası durumda hava ortamında, şişme durumunda ise saf su içerisinde gösterilmiştir. Şekl 5.17 A'daki jel örneğinin hemen solunda, jel içi SDS derişimini ifade eden renkli çubuk bir SDS ölçer olarak sembolize edilmiştir. Sentez sonrası durumda t = 0 sa anında % 7 ağ/hac SDS içeren jel için bu çubuk bütünüyle dolu gösterilmektedir. Jelin saf su içerisine atılması ile örnek hızla şişmekte, bu sırada da içerisindeki SDS'yi suya salmaktadır. Şekil 5.17 B-E' de jelin saf su içerisine bırakılması sonucu, zamanla SDS ölçerin tamamen boşaldığı gösterilmiştir.



Şekil 5.17 : Farklı süreller boyunca su içerisinde tutulan HMPAAm hidrojellerinin şişerken SDS salımı yapmaları nedeniyle oluşan SDS derişimi düşüşünün ifade edildiği şema. (A): Sentez sonrası durumda hava ortamında t = 0 sa anındaki jel, (B): t = 4,8 sa, (C): t = 12 sa, (D): t = 16,8 sa ve (E): t = 192 sa (8 gün) anında saf su içerisindeki jel.

Şekil 5.18'de SDS salımının neden olduğu farklı şişme oranlarına sahip HMPAAm jellerinin fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraftaki jellerin her biri benzer boyutlarda seçilmiş, aynı anda saf su içerisine bırakılmıştır. Örnek hidrojeller, zamanla SDS salımına bağlı farklı şişme oranları (m_{rel}) göstermiş, bu sırada her üç eksende de (x,y,z) boyut değişimi sergilemiştir.

Şekil 5.18'de fotoğrafları görülen farklı SDS derişimlerindeki hidrojellerin boyutları ve elektrolit içerikleri değişmiştir. Bu durum değişken sayısını arttırdığı için, sadece SDS derişimine bağlı yapılacak bir karşılaştırmayı engellemektedir. Hidrojeller su içerisinde şişerken ve içerisindeki SDS'yi salarken çeperlerden başlayarak içeri doğru bir değişim gösterirler.



Şekil 5.18 : SDS salımının neden olduğu farklı şişme oranlarına sahip HMPAAm jellerinin fotoğrafları. Jellere ait özellikler şekil üzerinde belirtilmiştir. Jellerin fotoğrafların aynı mesafeden çekilmiştir.

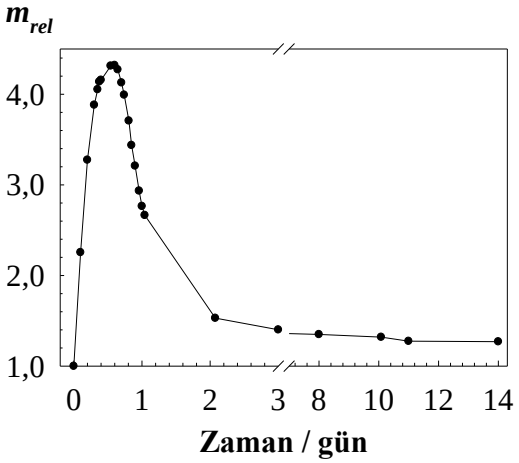
Jel önce çeperlerine değen suyun etkisi ile şişmekte, şişerken de SDS salımı yapmaktadır. Çeperlere yakın çapraz bağ noktalarını sudan koruyan SDS'nin azalması nedeni ile içerideki SDS çeperlere göç etmekte ve salım işlemi bu şekilde bütün SDS yapıdan ayrılana dek devam etmektedir. Şişme sırasında jelin farklı kesit alanlarında farklı şişme oranları olması, jellerin farklı SDS ve elektrolit miktarları içermesi olasıdır. Bu durum örneklerin homojenliklerini yitirdiğini göstermektedir. Homojen, karşılaştırılabilir örnekler elde etmek için SDS oranları değişmeden jellerin elektrolit miktarı ve boyutları eşitlenmeli yani referans jeldeki 0,5 M NaCl, m_{rel} = 1 özellikleri elde edilen farklı SDS derişimli örneklere tekrar kazandırılmalıdır.

5.2.1.3 Hidrojellerin m_{rel} değerlerinin değişimi

HMPAAm jeli anyonik yüzey aktif madde varlığında sentezlendiği için iyonik jel özelliği göstermektedir. SDS'nin jele sağladığı anyonik karakter sayesinde jel oldukça hızlı şişmektedir. Sık aralıklarla suyu tazelenen jel örneği iyon dengesini sağlayabilmek için şişerken yapısındaki SDS moleküllerini suya vermektedir. Bu durum jel örneğinin iyonik karakterini azalmakta ve emdiği suyu gitgide yapısından uzaklaştırmasına sebep olmaktadır.

$$m_{rel} = \frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{m}_0} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Şişme yolu ile içeriğindeki bütün SDS uzaklaştırıldığında hidrojeller nötral jele dönüşmekte ve büzülerek neredeyse sentez sonrası durumdaki kütlesine geri dönmektedir. Bu karşılaştırmayı nicelleştirmek için denklem (5.1) kullanılarak şişmiş haldeki jel örneğinin kütlesinin (m), örneğin sentez sonrası durumdaki kütlesine (m_o) oranı hesaplanır. Bu oran jel örneğinin göreceli kütlesi (m_{rel}) olarak adlandırılır. Sentez sonrası durumdaki jellerin m_{rel} değerleri bu formüle göre 1 olarak bulunur.



Şekil 5.19 : HMPAAm hidrojelinin saf su içerisindeki zamana bağlı şişme davranışı.

Şekil 5.19'da şişme grafiği verilen % 7 ağ/hac SDS içerikli jel saf suya atılmış ve değişen m_{rel} değeri 2 hafta süresince izlenmiştir. Jel ilk gün hızla şişerek $m_{rel} \approx 4{,}3$ değerine ulaşmış ve yeniden büzülmeye başlamıştır. İki günün sonunda jel örneği neredeyse yapısındaki bütün SDS'yi suya vererek nötral jele dönüşmeye başlamış ve $m_{rel} \approx 1{,}5$ değerine düşmüştür. Bu noktadan sonra ölçülen bütün m_{rel} değerleri bu değerin çok az altında 1,2±0,2 civarında kaydedilmiştir. Jel içerisindeki bütün SDS'yi kaybettiği halde $m_{rel} = 1$ değerine ulaşılmamıştır.

5.2.1.4 Farklı SDS konsantrasyonlarındaki jellerin homojenleştirilmesi

HMPAAm hidrojelleri saf suya atılarak % 7 ile % 0 ağ/hac arasındaki farklı SDS derişimlerinde değerleri sabitlenmiştir. SDS miktarı ayarlanmış jel örnekleri içerdiği SDS miktarı farkı nedeniyle farklı derecelerde iyonik kuvvetler sergilemektedir. Bu durum jellerin şişme oranlarını yani m_{rel} değerlerini doğrudan değiştirmektedir.

Sentez sonrası durumda da SDS miktarı değiştirilmiş örneklerde de jel örnekleri sabit bir çapraz bağlı polimer iskelet kütlesine sahiptir. İskeletin su içeriği değişimi ile m_{rel} değeri değişmektedir. Örneğin, % 7 ağ/hac SDS içeren jel örneği saf suya atılıp yüzey aktif madde miktarı % 3 ağ/hac SDS'ye düştüğünde içerisindeki polimer iskeletin kütlesi değişmemesine rağmen su miktarı değişmektedir. m_{rel} değerleri sırasıyla 1 ve 4,4±0,1 olmaktadır. Jel örneğinin çapraz bağ sayısında hiçbir değişim olmamasına rağmen, örneğin hacmi arttığı için birim hacme düşen çapraz bağ sayısı yani çapraz bağ yoğunluğu değişmektedir.

Bölüm 5.2.1.2'de belirtildiği gibi, saf su içerisinde SDS miktarı farklılandırılmış jellerin elektrolit konsantrasyonları ve seçilecek farklı bölgelerdeki SDS miktarı değişmektedir. Jel homojen özelliğini yitirmektedir.

Sentez sonrası durumda m_{rel} = 1 değerine sahip olan hidrojeller, SDS derişimi azalırken hep referans m_{rel} değerinin üzerinde kalmıştır. Jellerin karşılaştırılabilmesi için incelenecek parametre (SDS değişimi etkisi) dışında örneklerin olabildiğince aynılaştırılması yani SDS miktarları farklılaştırılmış jellerin m_{rel} = 1'e eşitlenmesi gerekmektedir. Bu durum ancak SDS miktarı sabit tutularak jel içerisinden fazla suyun alınması ile mümkündür.

Jel örnekleri su ortamına kıyasla daha yoğun bir ortam olduğu için şişmektedir. Bu durumda jele göre daha yüksek yoğunlukta olan bir çözelti ortamında jel örneğinin içerisindeki suyu osmotik basınç yardımıyla dışarı vermesi beklenmektedir. Buradan hareketle jel örnekleri için kendisinden daha yoğun olan PEG (10 kDa)-SDS-NaCl (0,5 M) çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti içerisindeki lineer PEG moleküllerinin jel içerisine nüfus etmesinin engellenmesi için hidrojeller yılan derisi diyaliz tüpleri (3500 MWCO) içerisine koyularak, hazırlanan çözeltilere batırılmıştır.



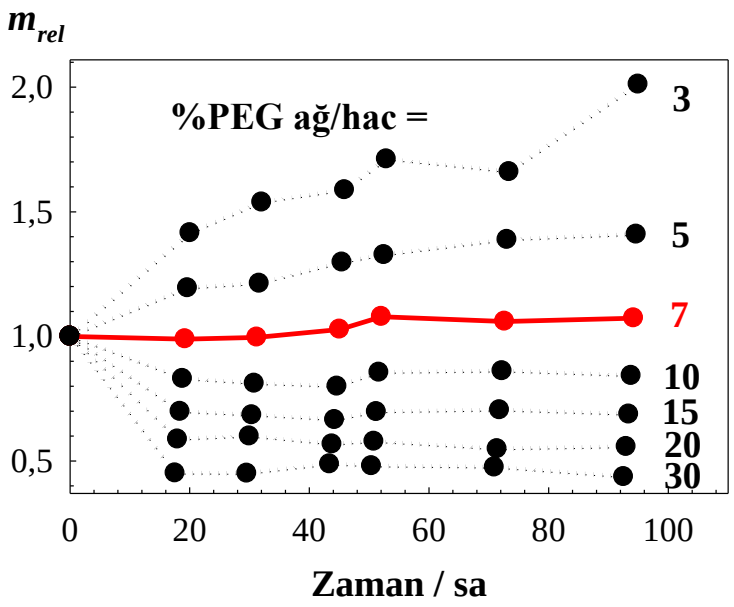
Şekil 5.20 : SDS-PEG-NaCl çözeltilerine batırılması için hazırlanan, yılan derisi diyaliz tüpü (3500 MWCO) içerisine alınmış, HMPAAm hidrojeli.

Şekil 5.20'de, diyaliz tüpü içerisine yerleştirilmiş hidrojel örneği gösterilmiştir. Diyaliz tüpü SDS ve NaCl moleküllerinin geçişine izin verecek boyutlarda gözeneklere sahiptir. Ancak bu gözenekler PEG moleküllerini içeriye sokmamaktadır. Böylece SDS ve NaCl değerleri ayarlanan değerlerde kalırken jel içerisindeki su PEG'in oluşturduğu osmotik basınç ile dışarıya kontrollü bir şekilde verilmekte ve m_{rel} = 1'e ayarlanabilmektedir. Uygulanan bu prosedür ile jel örneklerinin referans jel ile karşılaştırılabilir olması sağlanmıştır.

5.2.1.5 PEG konsantrasyonunun ayarlanması

Saf su içerisinde SDS konsantrasyonları farklılaştırılan hidrojel örneklerinin her biri farklı m_{rel} değerlerindedir. Çalışmada, SDS konsantrasyonu değişimi parametresini tek değişken olarak ele alabilmek için, bu farklı m_{rel} değerlerindeki jel örneği sorunu bölüm 5.2.1.4'de de anlatıldığı gibi, SDS-NaCl (0,5M)-PEG çözeltileri kullanılarak aşılmıştır.

Farklı m_{rel} değerleri farklı PEG konsantrasyonları kullanılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, öncelikle, farklı SDS derişimlerinde hazırlanan, farklı m_{rel} değerlerine sahip bu hidrojellerin her biri için çeşitli PEG konsantrasyonlarındaki dış çözeltiler denenmiş ve m_{rel} değerinin yaklaşık 1'e eşit olduğu derişimler belirlenmiştir.



Şekil 5.21 : % 5 ağ/hac SDS içeren, m_{rel} değeri 3,2±0,1 olan hidrojel örneklerinin % 5 ağ/hac SDS – 0,5 M NaCl - % 30-3 ağ/hac PEG çözeltileri varlığında gösterdiği m_{rel} değişimine ait grafik. % PEG ağ/hac miktarları şekil üzerinde belirtilmiştir.

Örneğin, % 5 ağ/hac SDS içeren hidrojel için yedi farklı PEG derişiminde tarama yapılmıştır. Her bir jel örneği % 30 ile % 3 ağ/hac aralığındaki PEG derişimlerinde, % 5 ağ/hac SDS ve 0,5 M NaCl varlığındaki çözeltilere, diyaliz tüpü içerisinde batırılmıştır.

Şekil 5.21'de elde edilen m_{rel} değerlerinin zamana karşı değişimi grafikle gösterilmektedir. m_{rel} = 1 değerine en yakın sonucun elde edilebildiği % 7 ağ/hac PEG derişiminin bu amaç için en uygun derişim olduğuna karar verilmiştir. Sırasıyla, % 5, 3, 1 ve 0 ağ/hac SDS içeren örneklere de aynı tarama yapılmış ve uygun PEG derişimleri belirlenmiştir.

5.2.2 Farklı SDS derişimlerindeki HMPAAm jellerinin mekanik ölçümleri

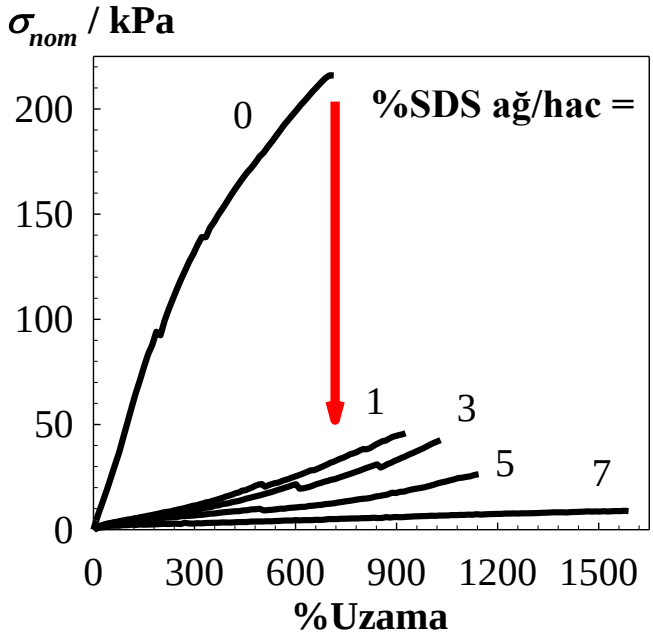
5.2.2.1 Çekme testleri

% 7 ile 0 ağ/hac aralığındaki derişim oranlarında SDS içeren, özdeş ağ yapı iskeletlerine sahip hidrojel örnekleri ile çekme dayanımı testleri yapılmıştır. % 7 ağ/hac SDS içeren jel referans jel seçilmiştir. % 5 ile 0 ağ/hac aralığındaki derişim oranlarında SDS içeren bütün jel örnekleri, SDS derişimi farkı dışında, referans jel ile özdeş özellikler taşımaktadır. Referans jel dışındaki bu jeller, ek işlemden geçirilerek şişmiş ve büzülmüştür. Bu nedenle, jellerin ölçüme uygunluğu m_{rel} = 1 değerine en yakın sonucun elde edilip edilememesi ile kontrol edilmiştir. Ölçümler, jelin kopma olayı gerçekleşene dek çekilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Çalışmada, uygulanan gerilime jel örneğinin verdiği gerinim cevabı ölçülmüştür. Her bir derişim için en az altı ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

Şekil 5.22'de uzunluğu 13±3 mm olan, farklı SDS derişimlerine sahip, ağ yapısı bakımından özdeş jellerin çekme dayanımlarına ait grafik gösterilmiştir. Hidrojeller çekilerek uzatılmış, böylece örneklerin çekmeye karşı dayanımını ifade eden "Mühendislik gerilimi (σ_{eng})" [162] olarak da adlandırılan " nominal gerilim (σ_{nom})" değerleri ölçülmüş ve uzama yüzdesine karşı grafiğe aktarılmıştır. Jellerin % SDS ağ/hac değerleri Şekil 5.22 üzerinde belirtilmiştir.

Ölçüm sonuçları özdeş ağ yapılı jel örneklerinin, "SDS derişimi değişkeni" ile gösterdiği ilginç durumu ortaya koymuştur. Beklenilenin aksine, gitgide yapıdan ayrılan SDS molekülleri, jeli yavaş yavaş değiştirmemiş, % 0 ile 1 ağ/hac derişim oranı aralığında SDS içeren örneklerde ani bir değişime sebep olmuştur. Bu durum,

hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) jelinin gelişmiş mekanik özellikleri üzerinde SDS derişiminin etkisini ve önemini açıklamaktadır.



Şekil 5.22 : % 7 ile 0 ağ/hac aralığındaki derişim oranlarında SDS içeren, m_{rel} değeri 1±0,1 olan hidrojel örneklerinin çekme ölçümleri sonucu elde edilen gerilme (σ) - % Uzama (% gerinim ya da % ε) grafiği. Sıcaklık: 25 ^{o}C

SDS varlığının, referans jele ait mekanik özellikleri belirleyen temel parametre olduğu çekme ölçümleri ile kanıtlanmıştır. SDS derişimi azaldıkça hidrofobik bloklardan oluşan çapraz bağ noktaları sulu ortama karşı savunması olan misellerini kaybetmektedir. Bu nedenle tersinir, hareketli fiziksel çapraz bağ noktaları gitgide harekesizleşerek kimyasal çapraz bağ noktaları gibi davranmaya başlamaktadır. Sulu ortam ile doğrudan temas etmek zorunda kalan hidrofobik bloklar, misellerle çevrili durumuna kıyasla çok daha küçük bir hacme paketlenmiş ve sıkışık, güçlü düğüm noktaları oluşturmuştur. Miselleri uzaklaştırılan örneklerin gitgide çekme dayanımı artmış, uzama oranı düşmüştür. SDS'nin tamamen uzaklaştırılması (% 0 ağ/hac SDS) jelin çekme dayanımını % 1 ağ/hac SDS derişimine kıyasla yaklaşık dört kat arttırmıştır. En yüksek SDS derişimine (% 7 ağ/hac) sahip jel en düşük çekme dayanımını, en yüksek gerinme oranını sergilemiştir. Böylece, jel içerisindeki az miktardaki SDS varlığının bile jele ait mekanik özellikleri önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir. Çekme testinin sayısal sonuçları, "Bölüm 5.2.2.1 Çekme Testleri" başlığı atındaki "Çekme testi ile belirlenen mekanik özelliklerin karşılaştırılması" alt başlığı ile daha ayrıntılı incelenecektir.

Tokluk hesabı

Gerilim altındaki, kırılgan olmayan malzemeler plastik deformasyona uğrayarak, kırılma anının hemen öncesine dek uygulan enerjiyi absorbe edebilirler. Kırılmaya karşı malzemenin gösterdiği bu direnç tokluk denilmektedir. Tokluk, kırılma öncesi, birim hacim başına absorbe edilebilen enerji miktarı olarak nicelleştirilmektedir. [162] Bu çalışmada, malzeme üzerinde deformasyon oluşturmak için jel örnekleri çekme ile koparılmıştır.

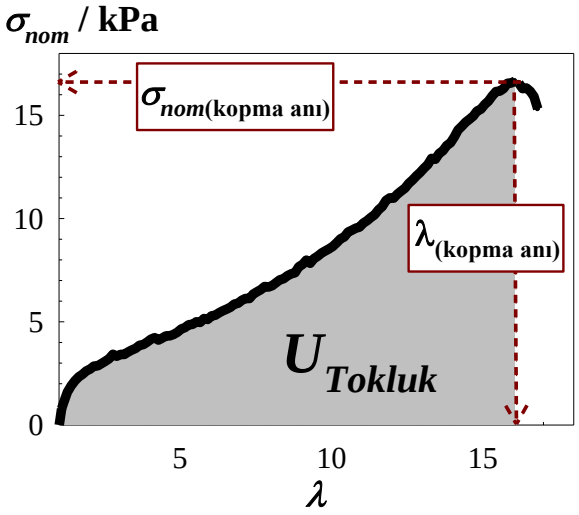
Ölçümlerde, örneklere uygulanan gerilim karşılığında oluşan plastik deformasyon % Uzama başka bir deyişle % Gerinim (% ε) değeri olarak kaydedilmiştir. % Gerinim miktarı, 'gerinim oranı' olarak ifade edilen 'λ' değerine dönüştürülmüştür. Denklem (5.2), (5.3) ve (5.4) ile bu dönüşüm açıklanmıştır.

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad ve \quad \lambda = \frac{l}{l_0}} \tag{5.2}$$

$$\boldsymbol{\%\,\varepsilon = 100 \times \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = 100 \times\ (\lambda - 1)} \tag{5.3}$$

$$\boldsymbol{\text{Çekme testi için: } \lambda = (\varepsilon + 1)} \tag{5.4}$$

Uygulanan gerilim değerlerine karşı elde edilen 'λ' değerleri grafiğe aktarılmıştır. Şekil 5.23'de, % 7 ağ/hac SDS içeren jel örneğine ait gerilim-gerinme oranı grafiği örnek gösterilerek tokluk (T) hesaplanan alan şekil üzerinde gösterilmiştir.

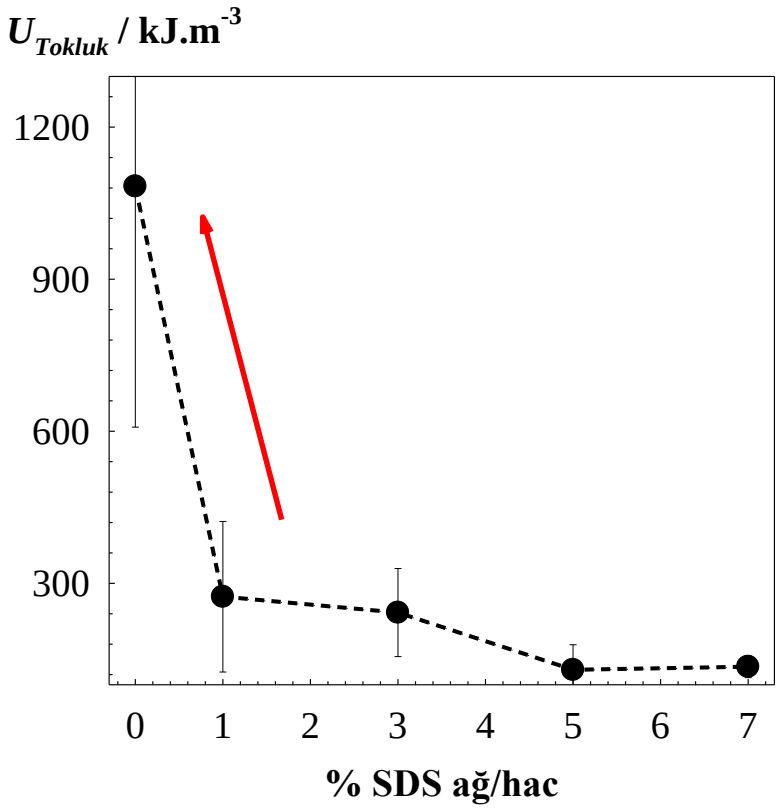


Şekil 5.23 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonucu elde edilen örnek gerilim (σ) - gerinim oranı (λ) grafiği. Şekilde % 7 ağ/hac SDS içeren jel örneğine ait sonuç gösterilmiştir.

Şekil 5.23'deki örnek çekme testi sonucunda elde edilen eğrinin son noktası jelin tamamen koptuğu andaki gerilme ve gerinme oranını göstermektedir. Malzeme üzerinde kopmanın/yırtılmanın ilk başladığı andaki mühendislik (nominal) gerilim (σ_{nom}) ve gerinim oranı (λ) şekil üzerinde kesikli oklar ile gösterilmiştir. Kesikli okların işaret ettiği değerlerin öncesindeki eğrinin altındaki U_{Tokluk} ile sembolize edilen alan (gri ile gösterilen alan), malzemenin tokluğunu enerji olarak ifade etmektedir. Denklem (5.5)'de tokluk hesabı yer almaktadır.

$$\boldsymbol{T = \int_{1}^{\lambda(kopma\ anı)} \sigma\ d\lambda} \qquad \textbf{(5.5)}$$

Elde edilen çekme testi sonuçları ile tokluk hesabı yapılmış, sonuçlar SDS derişimine karşı grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 5.24 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonuçları değerlendirilerek hesaplanan toklukların SDS derişimine karşı değişimi grafiği. Kırmızı oklar tokluğun artış yönünü göstermektedir.

Şekil 5.24'de farklı SDS derişimlerindeki özdeş jel örneklerinin tokluklarının değişimi gösterilmiştir. Şekil üzerinde kırmızı okile belirtildiği gibi, en büyük değişim % 0 ile % 1 ağ/hac SDS derişimleri arasında görülmüştür. Bu durum, yapıda kalan az miktar SDS'nin bile jel özelliklerini ciddi oranda değiştirdiğini göstermiştir.

Modül hesabı

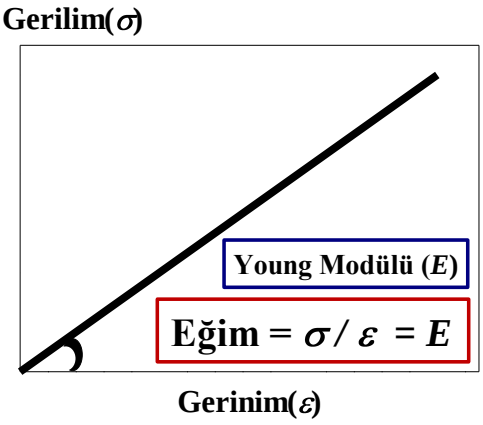
Çekme gerilimi ve çekme gerinimi birbirlerine çekme elastik modülü ya da Young modülü (E) olarak adlandırılan bir orantı sabiti ile bağlıdır. Denklem (5.6)'da bu oran gösterilmiştir.

$$\boldsymbol{\sigma = E \times \varepsilon} \qquad \textbf{(5.6)}$$

Young modülü büyük mazemelerin uzamaya karşı direnci daha fazladır. E'nin sayısal değeri ise gerilim-gerinim doğrusunun eğimi ile nicelleştirilir. İdeal elastik davranışa sahip malzemeler bir yay gibi davranıp, doğrusal bir gerilim-gerinim grafiği verirler. Yay davranışı, denklem (5.7)'de verilen Hooke yasası ile ifade edilir. Denklem, F kuvveti uygulanan yayın x kadar uzamasını k (yay sabiti) orantı sabiti yardımı ile ifade eder. Bu denklemde k ideal elastik davranışı gösterebilen malzeme için E'ye karşılık gelir. Bu tür malzemelere Hookean maddeler denir. [162]

$$\boldsymbol{F = -kx} \qquad \textbf{(5.7)}$$

Şekil 5.25'de Hokean maddelere ait sembolik gerilim-gerinim grafiği gösterilmiştir. İdeal elastik davranıştaki bu malzemelerin oluşturduğu doğrunun eğimi ile elde edilen E, şekil üzerinde belirtilmiştir.

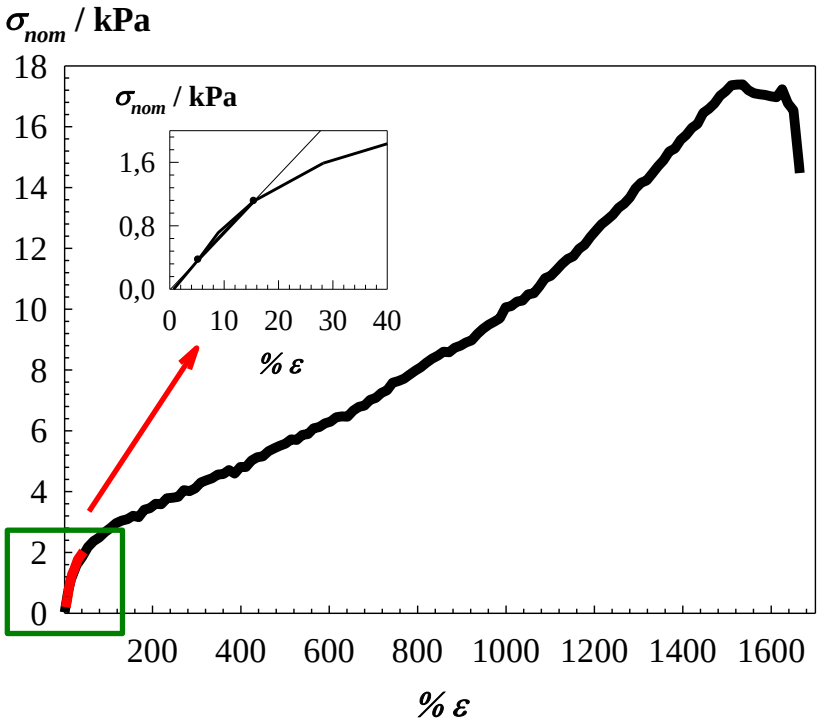


Şekil 5.25 : İdeal elastik davranan malzemeler için gerilim-gerinim grafiği üzerinde Young modülü gösterimi.

Hidrojeller hem elastik hem de plastik davranış gösterebilen, visko-elastik malzemelerdir. Hem yay özelliği gösteren tersinir davranış, hem de sıvı benzeri tersinmez davranış gösterirler. Bu nedenle, elde elde edilen çekme grafikleri başlangıçta elastik kısmı ifade eden doğrusal bir parça, devamında da viskoz

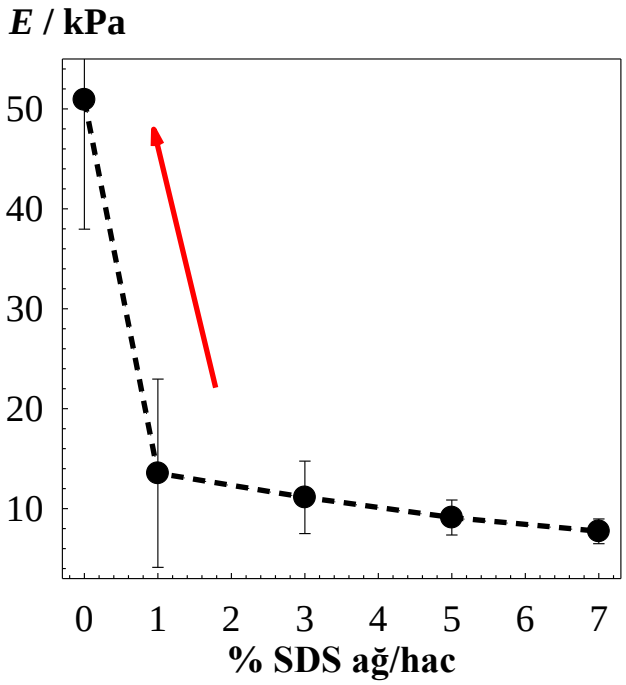
kısımdaki plastik deformasyonu gösteren doğrusal olmayan bir parça içerirler. Bu malzemeler için *E*, elde edilen σ - ε grafiğinin doğrusal olan başlangıç parçasının eğiminden hesalanır.

Bu çalışmada *E*, çekme testi ile elde edilen σ_{nom} - % ε grafiğinin doğrusal parçası içerisinde kalan, % 5-15 ε değer aralığı arasındaki eğimden hesaplanmıştır. Şekil 5.26'da % 7 ağ/hac SDS içeren hidrojel örneğinin σ_{nom} - % ε grafiği verilmiştir. Grafik üzerinde *E* hesabı yapılan bölge yeşil kutu içerisinde işaretlenmiş, eklenen iç grafik üzerinde de eğim hesabının yapıldığı regresyon doğrusu gösterilmiştir. Şekil 5.26'de verilen örnekleme ile yapılan hesap sonucu *E* değeri 7 kPa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.26 : % 7 ağ/hac SDS içeren hidrojele ait σ_{nom} - % ε grafiği üzerinde *E* hesabı yapılan parçanın örnek gösterimi.

Şekil 5.27'de farklı SDS derişimlerindeki özdeş jel örneklerinin *E* değişimi gösterilmiştir. Şekil üzerinde artan *E* değerleri Toklukta olduğu gibi, en büyük değişim % 0 ile % 1 ağ/hac SDS derişimleri arasında görülmüş ve keskin artış kırmızı oklar ile belirtilmiştir. Bu durum, yapıda kalan az miktar SDS'nin bile jel özelliklerini ciddi oranda değiştirdiğini bir kez daha kanıtlamıştır.



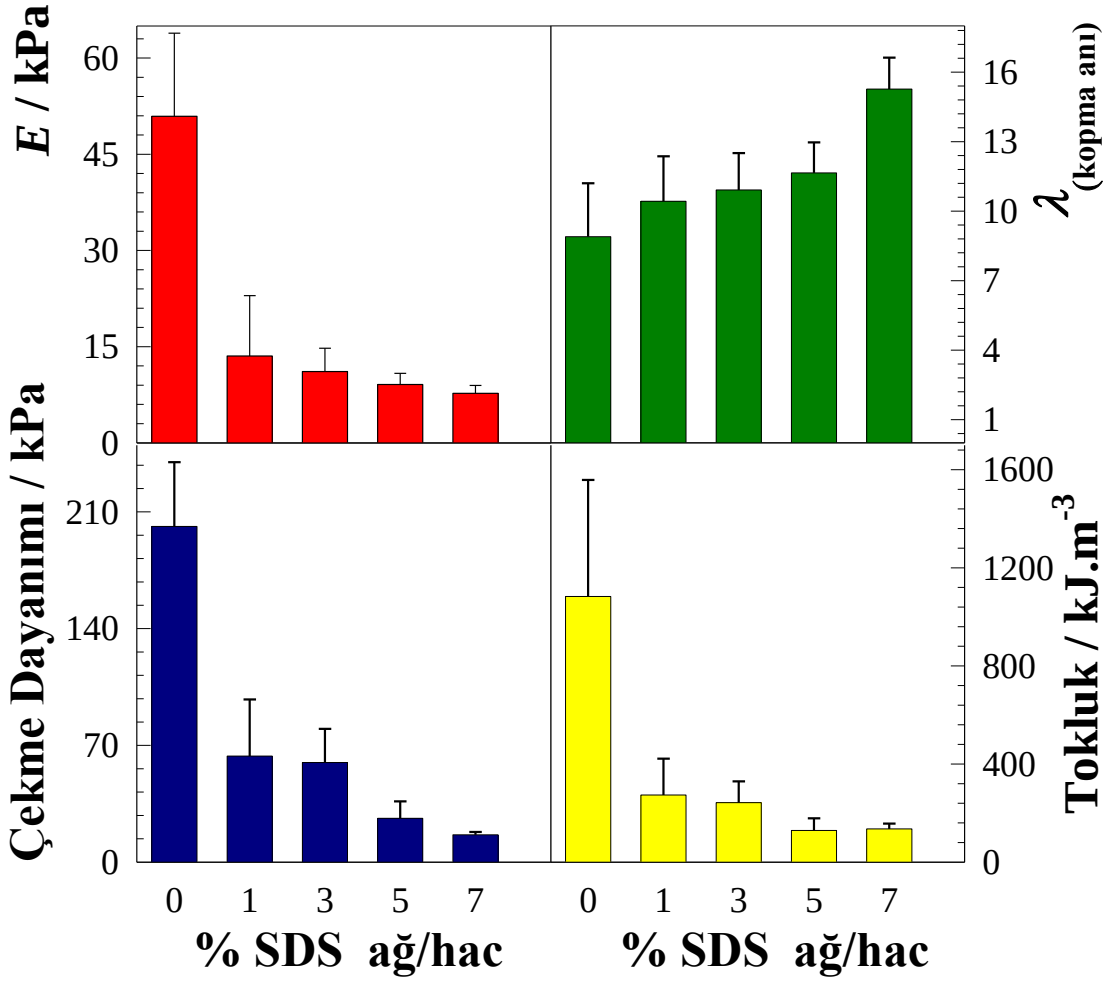
Şekil 5.27 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonuçları değerlendirilerek hesaplanan Young modüllerinin SDS derişimine karşı değişimi grafiği. Kırmızı ok ile %1 ile %0 ağ/hac aralığındaki SDS derişimlerindeki keskin modül artışı işaret edilmiştir.

Çekme testi sonucu belirlenen mekanik özelliklerin karşılaştırılması

SDS derişimleri farklılaştırılan, temel ağ yapısı özdeş hidrojel örneklerine uygulanan çekme testleri sonucunda, doğrudan ve dolaylı olarak jelin farklı mekanik özellikleri konusunda bilgi sabihi olunabilmiştir. Çekme ölçümleri bir hidrojel örneğinin kopma anına dek sürdürülmüştür. Böylece ilk kopma/yırtılma anınındaki gerinim oranı ($\lambda_{(\text{kopma anı})}$) ve ilk kopma/yırtılma anınındaki çekme dayanımı ($\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$) bilgileri doğrudan elde edilebilmiştir. Doğrudan elde edilen bu bilgiler ışığında eğri altında kalan alanın sayısal değeri ile tokluk değerleri hesaplanabilmiştir. Visko-elastik özellik gösterdiği bilinen hidrojel örneklerinin çekme testi sonucu sergilediği eğrinin doğrusal ilk parçasının eğimi yardımı ile Young modülü (E) hesaplanmıştır. Böylece hidrojel örneklerine ait temel özelliklerden dördü olan $\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$, $\lambda_{(\text{kopma anı})}$, tokluk ve E değerleri elde edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.28'de özdeş ağ yapılı hidrojel örneklerinin $\lambda_{(\text{kopma anı})}$, $\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$, tokluk ve E değerlerinin, SDS derişimi değişimine karşı gösterdiği davranış grafiğe aktarılmıştır. Buna göre, $\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$, tokluk ve E değerleri azalan SDS derişimi ile ters orantılıdır. $\lambda_{(\text{kopma anı})}$ değeri ise, SDS derişimi düşüşü ile doğru orantılı olarak

düşmüştür. Grafiğe aktarılan, $\lambda_{(\text{kopma anı})}$ dışındaki mekanik özelliklerin sayısal değerleri en büyük değişimi % 0 ile % 1 ağ/hac SDS derişimi aralığında göstermişlerdir.



Şekil 5.28 : Hidrojellerin çekme ölçümleri sonucu hesaplanan çeşitli mekanik özelliklerinin SDS derişimine karşı değişimlerini gösteren grafik. Grafik üzerindeki Kırmızı: Young modülü (E), Yeşil: $\lambda_{(\text{kopma anı})}$, Mavi: çekme dayanımı ($\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$) ve Sarı: tokluk değerlerini ifade etmektedir.

E değeri % 7 ile % 1 ağ/hac SDS derişimi aralığında 8±1'den 14±9 kPa'a yavaşça yükselirken, % 1 ile % 0 ağ/hac SDS derişimi aralığında 51±13 kPa'a yükselmiştir. $\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$ değerleri % 7 ile % 1 ağ/hac SDS derişimi aralığında 16±2 kPa'dan 64±33 kPa'a yükselmiştir. % 1 ile % 0 ağ/hac SDS derişimi aralığında ise kendisini dörde katlayarak 51±13 kPa'dan 201±38 kPa'a artmıştır. Tokluk da E ve $\sigma_{nom(\text{kopma anı})}$ değeleri gibi % 1 ile % 0 ağ/hac SDS derişimi aralığında ani bir artış ile 273±148 kJ.m^{-3}'den 1083±475 kJ.m^{-3}'e yükselmiştir. % 7 ile % 1 ağ/hac SDS derişimi aralığında ise 135±22 kJ.m^{-3}'den yavaşça sadece 274±248 kJ.m^{-3}'e artmıştır. Diğer

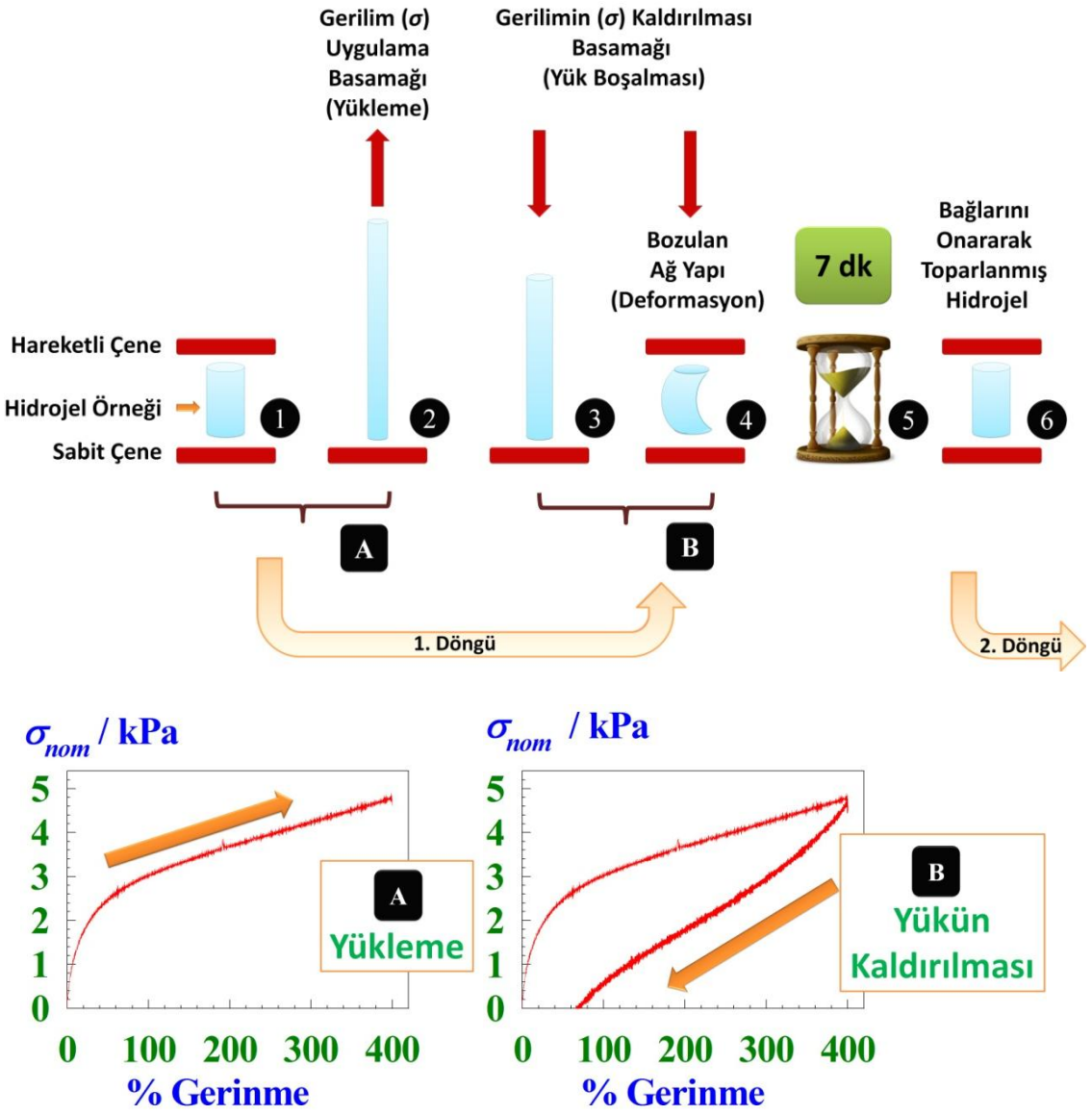
özelliklerle ters davranış gösteren $\lambda_{(\text{kopma anı})}$ değerleri ise % 7 ile % 5 ağ/hac SDS derişimi aralığında 16±1'den 12±1'e düşerken, % 5 ile % 0 ağ/hac SDS derişimi aralığında yavaşça 12±1'den 9±2'ye azalmıştır. Korumasını kaybetmeye başlayan çapraz bağ noktaları ilk anda göreceli olarak büyük bir değişim gösterirken, zamanla tamamen yapıdan uzaklaştırılan SDS, yapının gerinebilme kapasitesini yavaşça düşürmüştür. Bu durum, yapıdan ayrılan az miktarda SDS'nin bile çapraz bağ noktaları üzerinde etkili bir değişime neden olduğu anlamına gelmektedir. Çalışma kapsamında, derişimi % 10 ağ/hac SDS'ye ayarlanmış hidrojel örnekleri de hazırlanmıştır. Ancak dış etkileri tolere edemeyecek kadar düşük çekme dayanımı sergildiği için ölçüm alınamamıştır.

5.2.2.2 Döngüsel çekme testleri

Döngüsel çekme testleri, % 7 ile % 0 ağ/hac aralığındaki derişimlerde SDS içeren, özdeş ağ yapı iskeletlerine sahip ve çekme dayanımı testlerinde olduğu gibi $m_{rel} = 1$ değerine en yakın sonucun elde edilebildiği hidrojel örnekleri ile yapılmıştır. Ölçümler universal test cihazı yardımıyla, sabit alt çeneye sıkıştırılan jel örneğinin, hareketli üst çeneye sıkıştırılan ucunun 50 mm/dk sabit hız ile belirli bir miktar gerilmesi ve örnek kopmadan uyguanan gerilimin kaldırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çekme testlerinde olduğu gibi, döngüsel çekme testlerinde de uygulanan gerilime karşı jelin gösterdiği gerinim miktarı ölçülmüştür.

Şekil 5.29'da döngüsel çekme testi şematik olarak anlatılmıştır. Şeklin üst tarafında tek bir döngü içerisindeki evreler sayılar ve harfler ile belirtilmiştir. Bir döngü, A ve B olarak iki kısıma ayrılmıştır. A, döngüde gerilim uygulama (yükleme) basamağını, B ise gerilimin kaldırılması (yük boşalması) basamağını anlatmaktadır.

Şekil 5.29'daki A basamağı iki kısımda açıklanmıştır. 1'de hidrojel örneğinin başlangıç konumu gösterilmiştir. 2'de ise, hareketli çenenin yukarıya doğru yükselmesi için gerilim uygulanmıştır. Bu konumdaki jel örneğinin uzamış durumu resmedilmiştir. 2 ile gösterilen kısımdan sonra hidrojel 1 sn boyunca gergin halde bekletilir. Böylece yükleme basamağı sonlanır. Yükleme basamağının grafikle anlatımı şeklin sol alt kısmında belirtilmiştir. Bu aşamada jel örneğinin ağ yapısı, kopan çapraz bağ noktaları nedeniyle bozulmuştur. Ancak jel örneği kopmamış ya da yırtılmamıştır.



Şekil 5.29 : Hidrojel örneğine uygulanan döngüsel çekme testinin şematik anlatımı ve döngülerin grafik üzerinde gösterimi. (A): Döngünün yükleme basamağı, (B): Döngünün yük boşalması basamağı. (A1): Başlangıç konumu, orjinal jel, (A2): Yükleme ile gerilmiş jel örneği, (B3): Yük boşalması ile kısalan jel, (B4): Başlangıç konumuna dönen, deforme olmuş jel, (5): Jelin kendini onarması için tanınan bekleme süresi, (6): Deformasyonu onarıp, orjinal şeklini geri kazanan jel. 2. döngünün başlangıcıdır.

Şekil 5.29'daki şeklin üst kısmında B olarak gösterilen basamak da yükleme basamağı gibi 2 alt kısımdan oluşmuştur. 3 olarak adlandırılan kısımda gergin haldeki jel örneği üzerinden yük gitgide kaldırılmaktadır. Yükün kaldırılması, jel örneğinin başlangıçtaki konumuna dönerken, uygulanan gerilimin gitgide azalmasıdır. 3. kısımda hareketli çene aşağıya doğru alçalmış ve jel üzerinden yük boşalmıştır. 4. kısımda ise jel örneği tamamen yükten kurtulmuştur. Uygulanan

gerilim ile hidrojelde oluşan deformasyon çıplak göz ile gözlenebilmektedir. B olarak belirtilen bu basamak ile döngü tamamlanmıştır.

Jel üzerinde yük boşalımının grafik ifadesi resmin sağ alt kısmında gösterilmiştir. Tam bir döngünün tamamlanmasından sonra jel örneğinin kendini toparlayıp, çapraz bağ noktalarını tekrar oluşturabilesi için 5. kısımda 7 dk süresince beklenmiştir. Bekleme süresi, hidrojelin çıplak gözle görülebilen deformasyonunun düzeldiği en kısa zaman olarak seçilmiştir.

Şekil 5.29'un 6. Kısımında, kendini onarıp orjinal şeklini geri kazanan jel örneği gösterilmiştir. Hidrojelin orjinal formunu geri kazanması örneğin tersinir olup olmamasına bağlıdır. Bir jel örneğinin tersinir olması, tam bir döngü sonunda hidrojelin orjinal şeklini geri kazanabilmesi demektir. Tersinir olmayan bir örnek ise 5. kısımdaki bekleme süresi sonrasında dahi başlangıç formunu geri kazanamayacaktır. 6. kısım aynı zamanda yeni bir döngünün başlangıcıdır. Bir jelin tersinir olup olmaması, grafik üzerinde en az iki döngünün incelenmesi ile mümkündür. Tersinir bir jel örneği grafik üzerinde incelendiğinde, ikinci döngü de birinci döngü ile aynı yükleme ve yük boşalması eğrilerini takip edecektir. Tersinir olmayan örnek ise ikinci döngü sırasında ilk döngüden farklı bir eğri oluşturacaktır.

Jel örneklerine uygulanan döngüsel çekme testleri yardımı ile hidrojellerin tersinirlik durumu yorumlanacaktır. Döngü sonucu kaybedilen enerjinin hesaplanması yoluyla, jel örneğinin zarar gören ve onarılan ağ yapısı incelenecektir. Bu enerjiler histeresis ve esneklik (rezilyans) olarak adlandırılarak yeni alt başlıklar ile açıklanacaktır.

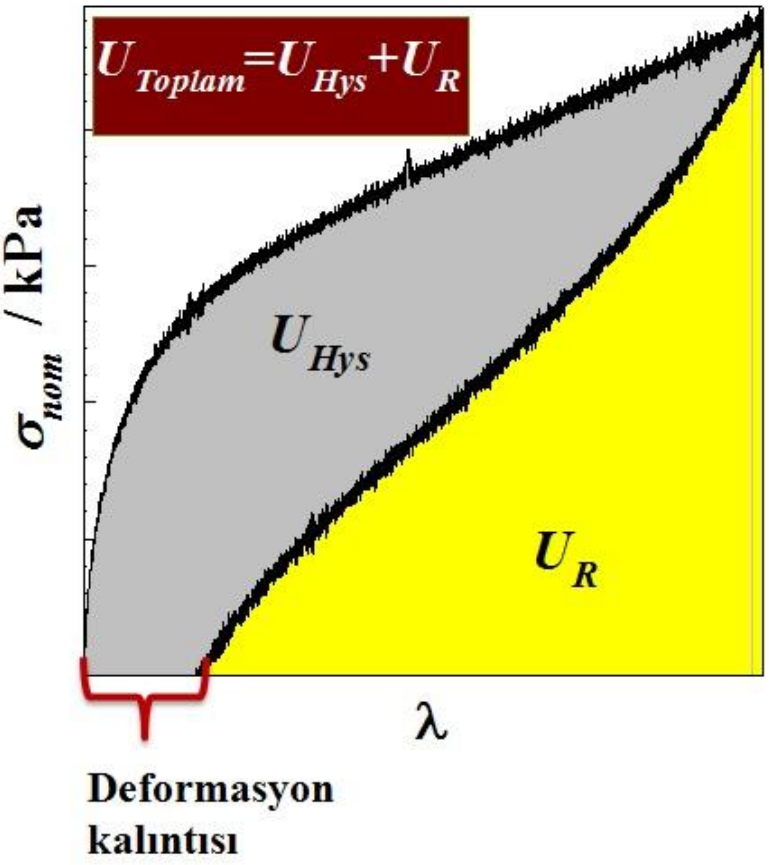
Histeresis ve esneklik (rezilyans) enerjisi

Hidrojel örneklerinin deforme edilebilirlikleri döngüsel çekme testleri ile incelenmiştir. Şekil 5.29'da açıklandığı şekli ile jel örneklerine belirlenen gerilim uygulanarak deforme edilir. Kopma sınırının altında kalan bu gerilim ile deforme olan jel üzerindeki yük kaldırılarak, sistem başlangıç konumuna getirilir. Jel örneği üzerinde deformasyon kalıntısı görülür. Deforme olmuş jel 7 dk bekletilir. Böylece jelin kendini onarabilme ya da deformasyon kapasitesi hakkında fikir sahibi olunur.

Döngüsel çekme testi uygulanmış bu hidrojel örneklerinin deformasyon ya da kendini onarabilme kapasiteleri, histeresis enerjileri (U_{hys}) hesaplanarak nicelleştirilir. U_{hys} grafik üzerinde, hidrojele uygulanan yükleme ve yük boşalması eğrilerinin arasında kalan bölge olarak ifade edilir. Yükleme ile elde edilen eğri

altında kalan alan jelin kopma gerçekleşmeden yapısında absorbe edebildiği enerji miktarını gösterir. Yük boşalması eğrisi yükleme eğrisini takip etmez. Şekil 5.30'da görülen yükleme eğrisi ile yük boşalması eğrisi arasında kalan gri alan, yükleme sırasında jel üzerinde bir hasar oluştuğunu göstermektedir. İki eğri arasında kalan bu gri alanın sayısal değeri, jel örneğinin bu hasarı tolere edebilmek için yaydığı enerjiyi yani plastik deformasyonu ifade eder. Yitirilen bu enerji, histeresis enerjisi (U_{hys}) olarak adlandırılır.

Çekme sırasında kopan her asosiyasyon, tek bir asosiyasyonu koparmak için gerekli ortalama enerji (U_{xl}) büyüklüğünde enerji yayar. Bu nedenle örnek içerisindeki toplam enerji yitimi, kopan asosiyasyon sayısının U_{xl} ile çarpımına eşittir. [161]



Şekil 5.30 : Histeresis (U_{hys} - gri alan) ve rezilyans (U_R - sarı alan) enerjilerini gösteren alanların grafik üzerindeki şematik gösterimi. U_{Toplam}: Uygulanan elastik ve plastik deformasyonun toplamı.

Rezilyans (R) olarak da adlandırılan esneklik ise, örnek üzerinden gerilim kaldırıldıktan sonra geri kazanılan enerjinin, toplam deformasyon miktarına oranı olarak tanımlanmaktadır. [163] Başka bir ifade ile, malzemenin elastik olarak şekil

değiştirdiğinde absorbe ettiği enerjiyi, şekil değişimini yapan kuvvetin kaldırılması ile geri vermesi özelliğine rezilyans denilmektedir.

Rezilyans, basit olarak, malzemenin gerilim (σ) - gerinim (ε) grafiği üzerinde, elastik davranışın gözlemlendiği doğrusal parçanın altında kalan alandır. Elastik bölge dışına çıkıldığında da, malzemenin esnekliği ölçülebilmektedir. Bu tür durumlarda, plastik deformasyon nedeni ile orjinal şekline tamamen geri dönemeyen malzemenin, ne kadar enerjiyi yapısında absorbe ederek şeklini korunduğunu, ne kadar enerjiyi deformasyon nedeni ile kaybettiğini ölçmek mümkündür. Elastik bölge dışındaki esneklik, döngüsel çekme testleri ile incelenebilmektedir. Rezilyans enerjisi, Şekil 5.30'daki grafik üzerinde sarı alan ile gösterilmiştir.

Hidrojel örneğine uygulanan toplam deformasyon (U_{Toplam}), Şekil 5.30'daki döngünün yükleme eğrisinin altında kalan gri ve sarı alanın toplamıdır. Bu alan hem elastik (U_R) hem de plastik (U_{hys}) deformasyonu içermektedir. Jel örneği uygulanan gerilimi enerji olarak yapısında saklamıştır. Gerilim kaldırıldığında bu enerjinin büyük bir kısmı geri verilebilirken, bir kısmı malzeme üzerinde deformasyon olarak kalmıştır. Şekilde, gerilimin kaldırılması ile geri verilebilen enerji sarı bölge (U_R) ile işaretlenmiştir. Bu bölge malzemenin esnekliğinin sayısal karşılığıdır. Esneklik bölgesinin, x eksenindeki başlangıç noktası, jel örneği üzerinde boyut değişimi olarak kalan deformasyonun nicel ifadesidir.

Bu çalışma dahilinde histeresis enerjisi, gerilim (σ) – gerinim (ε) grafiğindeki, yükleme - boşalma eğrileri arasında kalan alanın sayısal değeri olarak, esneklik (rezilyans) enerjisi ise yük boşalması eğrisi altında kalan alanın sayısal değeri olarak hesaplanmıştır. Jellerin ayrıntılı histeresis ve rezilyans enerjisi inceleme sonuçları, SDS konsantrasyonu farklı her bir jel için ayrı ayrı alt başlıklar altında verilmiştir.

Hesaplanan esneklik enerjilerinin karşılaştırılabilmesi için esneklik değeri, toplam deformasyona oranı, % Esneklik (% R) olarak sunumuştur. Bu hesaplama denklem (5.8)'da gösterilmiştir.

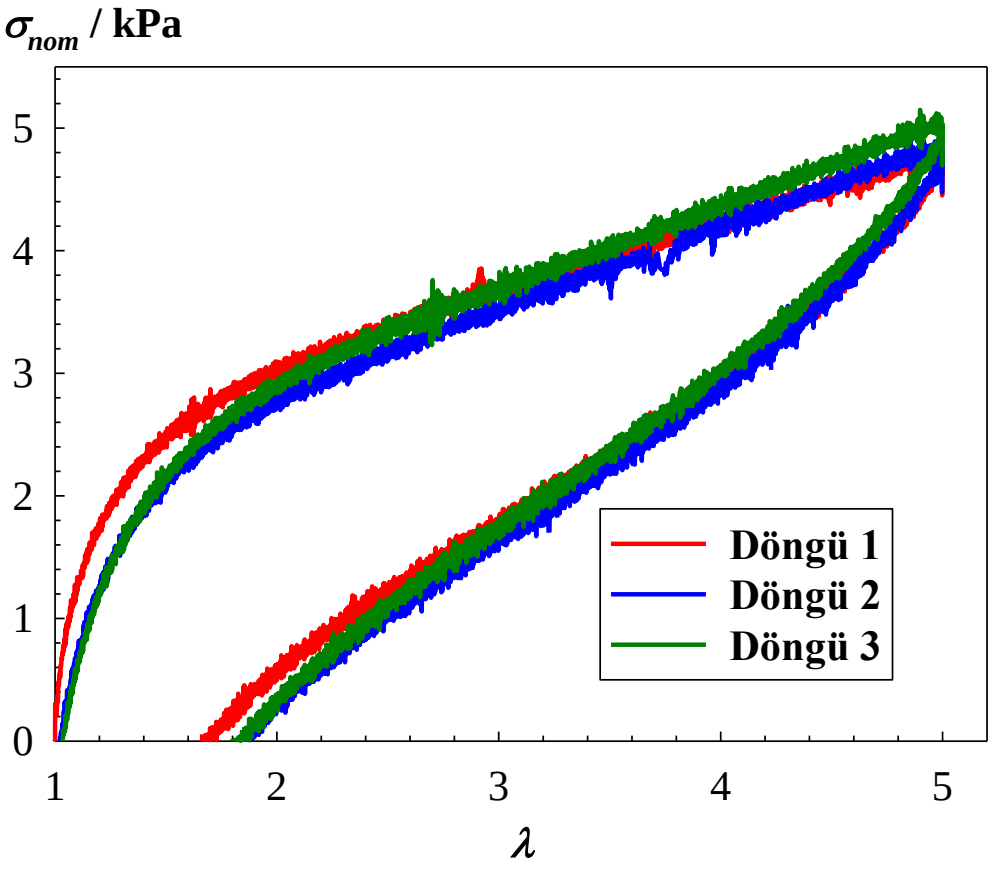
$$100 \times \frac{Rezilyans\ Enerjsi\ (U_R)}{Toplam\ Deformasyon} = \%\ R \qquad \textbf{(5.8)}$$

Ardışık döngüler ve bekleme süresi ile jel örneğinin esnekliğinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

Sentez sonrası hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi

Sentez sonrası hidrojel örnekleri % 7 ağ/hac SDS içermektedir. Bu hidrojel örneklerine döngüsel çekme testleri uygulanmış, histeresis enerjisi, esneklik enerjisi ve tersinirlik özellikleri yorumlanmıştır.

Döngüsel çekme testi uygulanan sentez sonrası jel örneğine ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği Şekil 5.31'de verilmiştir. Aynı jel örneğine uygulanan % 400 gerinme ile elde edilen üç döngü, sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil renkler ile gösterilmiştir. Her bir döngüden sonra, yeni döngüye geçmeden önce 7 dk beklenmiştir.



Şekil 5.31 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan, SDS derişimi % 7 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C

Şekil 5.31'de farklı renklerle gösterilerin döngülerin hiç biri, *x* ekseni dikkate alındığında, başladığı deformasyon oranı (λ) ile aynı noktada sonlanmamıştır. Bu durum sonlanan her bir döngünün jel üzerinde bir deformasyon bıraktığını

göstermektedir. Bu deformasyon, jelin boyunda λ kadar bir şekil değişimi olarak gözlemlenmiştir. Sentez sonrası jel örneklerinde her bir döngü sonrası oluşan deformasyon oranı 1,8±0,1 olarak hesaplanmıştır. 7 dk'lık bekleme süresi sonrasında jel örneğinde görülen deformasyon, hiç enerji kaybı yokmuşçasına ortadan kaybolmuş ve jel orjinal şeklini yeniden kazanmıştır. Böylece her bir döngü neredeyse kusursuzca bir öncekini takip etmiştir. Döngülerin birbiri üzerinden geçip, aynı yolu takip etmesi jelin kendi kendini onarma özelliğini doğrulamakta ve tersinir yapısını ortaya koymaktadır.

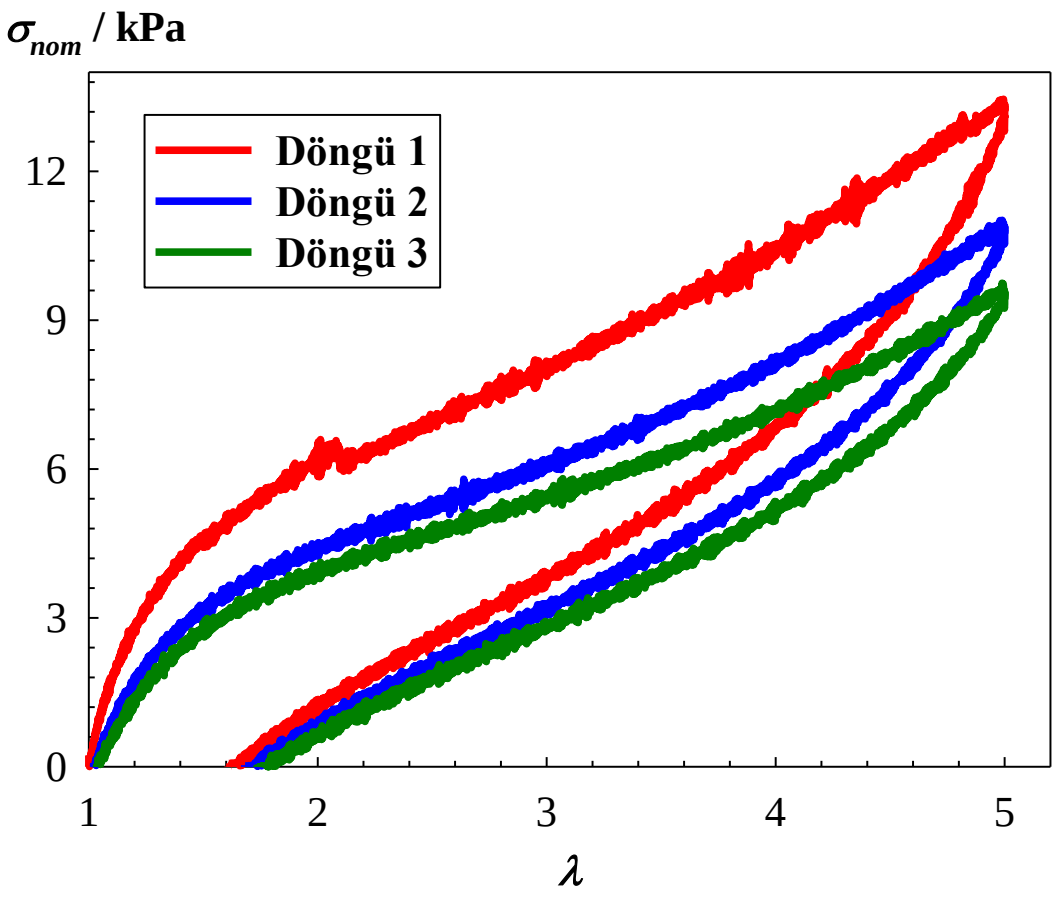
Döngüsel çekme testi eğrileri yardımıyla sentez sonrası jel örneğinin histeresis enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama yükleme eğrisi altında kalan alanın sayısal değerinden, yük boşalması eğrisinin altında kalan alanın sayısal değerinin çıkarılması şeklinde yapılmıştır. Örneğin; döngü 1 için, yükleme eğrisi altındaki alan 3,5 kJ/m^3 ve yük boşalması eğrisi altındaki alan 1,7 kJ/m^3 olarak hesaplanmıştır. U_{hys} değeri bu iki değerin farkı olan 1,8 kJ/m^3 olarak bulunmuştur. Bu yolla, sırası ile döngülere ait histeresis enerjileri, 1,8, 1,9 ve 1,8 kJ/m^3 olarak hesaplanmıştır. Jel örneği her bekleme süresi sonunda, misellerin sağladığı hareketllikle desteklenen hidrofobik etkileşim yardımıyla kendi kendini onararak 1,83±0,06 kJ/m^3'lük bir enerjiyi geri kazanmıştır.

Jel örneklerinin her bir döngü sonunda ve döngü sonunu bekleme süresi tamamlandığında rezilyans enerjileri hesaplanmıştır. U_R büyüklükleri, döngülerin yükleme eğrisi altındaki alanın sayısal değerinden, histeresis enerjisin çıkarılması ile hesaplanmıştır. Bütün U_R sonuçları karşılaştırmanın kolaylaştırılması için toplam deformasyona oranı olarak verilecektir. Bu hesaplara göre, döngü 1 sonunda % 49 olan esneklik oranı, 7 dk'lık bekleme süresi sonunda % 95'e yükselmiştir. Döngü 2 sonunda ise onarılmış jel % 46 oranında esneyebilmiş, dolayısı ile % 54 oranında deforme olmuştur. Bekleme süresi sonunda ise esneklik oranı % 100'e yükselmiştir. Tamir olmuş jel örneğine uygulanan döngü 3 sonucunda ise jel örneğinin esneklik oranı yeniden % 48'e düşmüştür. Jel örneğinin yapısındaki suyun buharlaşmayacağı varsayılırsa, sabit koşullar altında (25 ^{o}C test sıcaklığı, 50 mm/dk test hızı, 7 dk bekleme süresi, gibi) jel örneği bu şekilde onlarca döngüye tabi tutulup deforme edilebilir ve her deformasyon bekleme süresi sonunda jelin kendini onarma yeteneği ile giderilebilir.

% 5 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi

% 5 ağ/hac SDS derişimine ayarlanmış hidrojel örneklerine döngüsel çekme testleri uygulanmış, histeresis enerjisi (U_{hys}), esneklik enerjisi (U_R) ve tersinirlik özellikleri yorumlanmıştır.

Döngüsel çekme testi uygulanan, SDS derişimi % 5 ağ/hac olan tek bir jel örneğine ait, % 400 gerinme ile elde edilen üç döngü Şekil 5.32'de sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil renkler ile gösterilmiştir. Her bir döngüden sonra, yeni döngüye geçmeden önce 7 dk beklenmiştir.



Şekil 5.32 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan SDS derişimi % 5 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom})-gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C

Şekil 5.32'de farklı reklerle gösterilerin döngüler, sentez sonrası jelin çekme döngülerinde de olduğu gibi, döngü başlangıcın ötesinde bir λ değerinde son bulmuştur. Sentez sonrası jel örneklerinde her bir döngü sonrası oluşan bu deformasyon oranı sırasıyla 1,65, 1,70 ve 1,78 olarak grafikten okunmuştur. 7 dk'lık

bekleme süresi sonrasında jel örneğinde görülen deformasyon, bir miktar enerji kaybı olmasına rağmen büyük ölçüde jel orjinal şeklini geri kazanmıştır. Sentez sonrası jel örneğinin döngülerinden farklı olarak, bu konsantrasyonda ardışık döngülerin yükleme ve yük boşalması eğrileri birbiri ile aynı yolu izlememiş, örtüşmemiştir. Her yeni döngü ile hem yükleme hem de yük boşalması eğrisi daha düşük gerilim değerlerine düşmüştür. Döngü 2 ve 3'ün yükleme eğrilerinin sırasıyla döngü 1 ve 2'nin yük boşalması eğrilerini takip etmemesi, jel örneklerinin henüz tersinirlik ve kendini onarma davranışını tamamen yitirmediğini göstermiştir.

Şekil 5.32'deki 3 döngü dikkatle incelendiğinde, ilk döngü ile ikinci döngü arasında gerilim (σ_{nom}) değeri olarak büyük bir değişiklik olmasına rağmen, ikinci ve üçüncü döngülerin σ_{nom} değerlerinin birbirine daha yakın olduğu görülmüştür. Bu durum ilk döngü ile oluşan deformasyonun hepsinin geri kazanılamadığını, bunun yanında, ikinci ve üçüncü döngünün neredeyse kendi içinde tersinir hale geldiğini göstermektedir. İkinci ve üçüncü döngünün bu durumunun sebebi, % 400 gerinim ile oluşabilecek en yüksek deformasyonun ilk döngü ile oluşması ve sabitlenmesidir. Tersinirliğin düşen SDS derişimi ile doğru orantılı olarak yavaşça azalması, jelin kendi kendini onarma yetisinin de yavaş yavaş kaybolduğunu göstermektedir.

U_{hys}'si hesaplanan döngülerin sayısal değerleri sırasıyla 3,8, 2,7 ve 2,4 kJ/m^3 olarak bulunmuştur. Jel örneğinin ilk döngü sırasında deforme olarak direnç gösterdiği 3,8 kJ/m^3'lük histeresis enerjisinin, 1,92 kJ/m^3'lük kısmının bekleme süresi sonunda geri kazanıldığı görülmüştür. İkinci döngü sırasında oluşan deformasyona karşılık gelen 2,7 kJ/m^3 değerindeki enerjinin ise 1,96 kJ/m^3'lük kısmı bekleme süresi sonunda geri kazanılmıştır.

Jel örneklerinin her bir döngü sonunda ve döngü sonunu bekleme süresi tamamlandığında esneklik (rezilyans) enerjileri (U_R) hesaplanmıştır. U_R değerleri, toplam deformasyona olan oranı şeklinde, % R olarak verilecektir. Bu hesaplara göre, döngü 1 sonunda % 52 olan esneklik oranı, 7 dk'lık bekleme süresi sonunda % 76'a yükselmiştir. Döngü 2 başlangıcında, orjinal jel üzerinde ilk döngüden kalma % 24 deformasyon kalmış, % 76 oranında onarılmıştır. İkinci döngü başında deforme olmuş jeli orjinal varsayarsak, jel % 57 oranında esneyebilmiş, dolayısı ile % 43 oranında deforme olmuştur. Bu durum, jelin deforme olmamış orjinal hali üzerinde, toplamda % 57 deformasyon kaldığı anlamına gelmektedir. Döngü 2 sonunda bekleyen jel örneği kendini yeniden onarmış ve deforme olmuş jel üzerinde % 50'lik

bir esneklik olduğu gözlemlenmiştir. 3. döngü sonunda deforme olmuş jel üzerinde % 56 esneme dolayısı ile % 44 oranında deformasyon olduğu hesaplanmıştır. Üç döngü sonunda orjinal jel üzerinde toplam % 62 deformasyon oluştuğu gözlemlenmiştir. Jel örneğinin yapısındaki suyun buharlaşmayacağı varsayılırsa, sabit koşullar altında (25 ^{o}C test sıcaklığı, 50 mm/dk test hızı, 7 dk bekleme süresi gibi) jel örneği bu şekilde daha fazla döngüye tabi tutulup deforme edilebilir ve her deformasyon, bekleme süresi sonunda bir miktar geri kazanılabilir. Ancak jel yapısından eksilen SDS nedeni ile tersinirliğini gitgide yitiren hidrojel, sentez sonrasında olduğu gibi bütün deformasyonu tamir edemeyecektir.

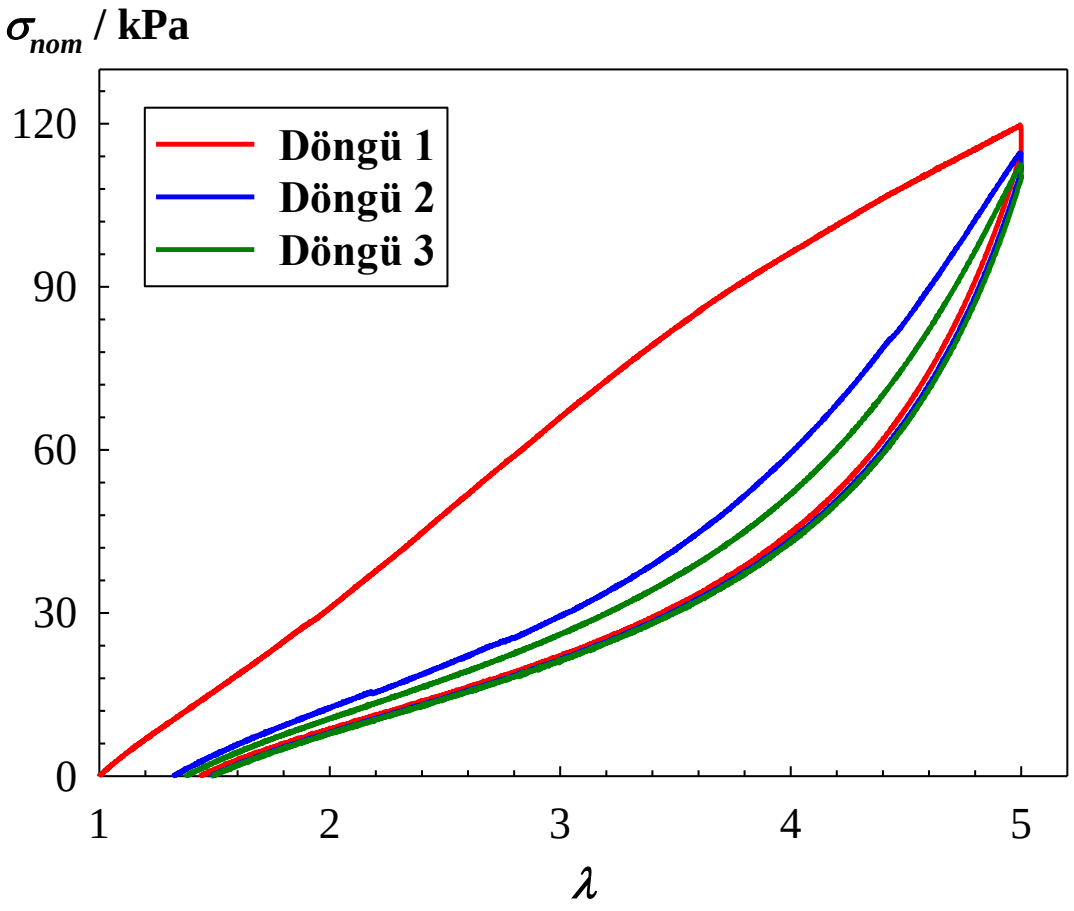
SDS içermeyen hidrojele uygulanan döngüsel çekme testi

Döngüsel çekme testi uygulanan SDS içermeyen jel örneğine ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği Şekil 5.33'de verilmiştir. Aynı jel örneğine uygulanan % 400 gerinme ile elde edilen üç döngü, sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil renkler ile gösterilmiştir. Her bir döngüden sonra, yeni döngüye geçmeden önce 7 dk beklenmiştir.

Şekil 5.33'de kırmızı rekle gösterilen ilk döngüde, daha önce bahsedilen diğer iki SDS konsantrasyonunda olduğu gibi yük boşalması eğrileri, yükleme eğrisinin başladığı noktanın ötesinde bir λ değerinde son bulmuştur. Döngü 2 ve 3'te ise neredeyse elastik özellik göstererek, yükleme eğrileri aynı döngünün yükleme eğrilerinin başladığı λ değerinde son bulmuştur. Şişme dengesindeki (SDS'si tamamen uzaklaştırılmış) jel örneğinde, döngü 1 sonrası oluşan deformasyon oranı (gerinim oranı) 1,43'dür. İlk döngüden kalan deformasyon sonrasında, döngü 2 ve 3'ün ilkine kıyasla çok az deforme olduları gözlenmiştir. Bu durum, döngü 2 ve 3 için yükleme-yük boşalması eğrileri arasında kalan alanların küçük olması ile tespit edilmiştir. Döngü 2 deformasyon oranı 0,06 iken döngü 3 için 0,02'dir. % 0 ağ/hac SDS derşimdeki jel örneğinde üç döngü sonunda oluşan toplam deformasyon oranı 1,44'dür.

Misellerin yapıdan uzaklaştırılması nedeniyle jel örneği, çapraz bağ noktalarındaki hidrofobik etkileşimleri sulu ortamdan izole eden, böylece çapraz bağ noktalarının hareketli olabilmesini sağlayan kalkanını kaybetmişdir. Bu kayıp, jel örneğinin deforme edildiğinde kendini onarabilme yeteneğini yitirmesine sebep olmuştur. Şekil 5.33'de grafik üzerinde birinci döngü ile oluşan büyük deformasyonun bekleme

süresi sonunda da geri kazanılamadığı görülmektedir. İkinci ve üçüncü döngüler ise neredeyse kendi içinde tersinir davranarak, ilk döngünün yük boşalması eğrisi etrafında, aynı yükleme ve boşalma eğrisi yolunu takip etmişlerdir. SDS içermeyen jelin tersinmez olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.33 : Döngüsel çekme testi ile % 400 gerinim uygulanan SDS derişimi 0 ağ/hac olan hidrojel örneğinin üç ardışık döngüsüne ait gerilim (σ_{nom}) - gerinim oranı (λ) grafiği. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C

Hasarlı jel, uygulanan % 400 gerinme için ilk döngüde gerekli en büyük deformasyon oranında deforme olduğu için, döngü 2 ve 3'te ilk döngüye kıyasla çok daha az zarar görmüştür. İlk döngü de hesaplanan histeresis enerjisi (U_{hys}) 134,5 kJ/m^3 iken, ikinci ve üçüncü döngü için bu değer sırasıyla 36,6 ve 22 kJ/m^3'e düşmüştür.

Şekil 5.33'deki üç döngü incelendiğinde, ilk döngüdeki esneklik % 47 iken döngü 2 ve 3'de deforme olmuş jel üzerinden yapılan hesapla esneklik sırasıyla % 76 ve % 84'e ulaşmıştır. Döngü 2 ve 3'deki esneklik deforme olmamış orjinal jel üzerinden

hesaplandığında ise değerlerin sırasıyla % 45,4 ve % 44,9'a düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak SDS içermeyen jel örneği tersinir olmadığı için, üç döngü sonunda jel üzerinde kalan kalıcı deformasyon % 55 olarak bulunmuştur.

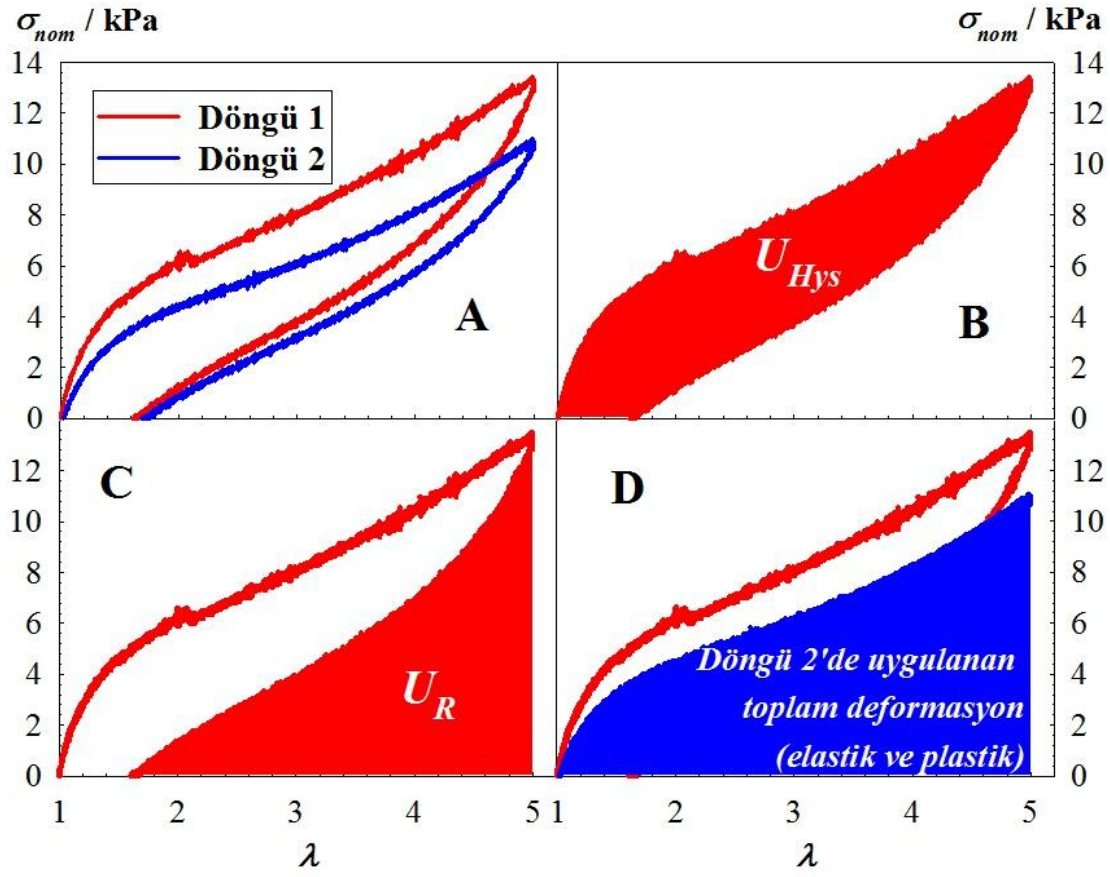
Jel örneğinin yapısındaki suyun buharlaşmayacağı varsayılırsa, sabit koşullar altında (25 ^{o}C test sıcaklığı, 50 mm/dk test hızı, 7 dk bekleme süresi gibi) jel örneği bu şekilde, aynı gerinme oranı ile, daha fazla döngüye tabi tutulup deforme edilebilir ancak jel yapısından tamamen uzaklaştırılan SDS nedeni ile tersinirliğini yitiren hidrojel deformasyonu tamir edemeyecektir ve bir süre sonra döngüler tek bir yol üzerinden gidip gelecek, esneklik ve deformasyon oranı sabitlenecektir.

SDS içeren ve içermeyen jellerin döngüsel çekme sonuçlarının karşılaştırılması

Döngüsel çekme testleri ile histeresis enerjisi (U_{hys}), rezilyans oranı (% R), deformasyon oranı (λ), tersinirlik durumu gibi özellikler incelenmiştir. SDS derişiminin jelin kendini onarma davranış üzerine etkisinin incelenebilmesi için, referans jel (% 7 ağ/hac), ara konsantrasyonda bir jel (% 5 ağ/hac) ve SDS'si tamamen uzaklaştırılmış jel (% 0 ağ/hac) örnekleri incelenmiştir. Bu bölümde, ayrı ayrı incelenen üç farklı konsantrasyondaki jel örneği karşılaştırılacaktır.

Hidrofobik modifiye poliakrilamid jeline (HMPAAm) özel olarak, jel döngü sonunda kalan deformasyonu 7 dk'lık bekleme süresi sonunda, tamamen yada bir miktar geri kazanabilmektedir. Bekleme sonrası elde edilen yeni döngü ile jel örneğinin tersinirlik derecesi hakkında fikir sahibi olunmaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada jel örneklerinde tersinirliğin tanımlanabilmesi için en az iki döngüye ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı gerilme oranında ard arda yapılan döngülerde, ideal tersinir bir jel için tersinirlik enerjisi, histeresis enerjisine eşit olacaktır. Tersinirliğini yitiren jel, bu kayıp oranında daha düşük tersinirlik enerjisine sahip olacaktır. Jel örneklerinin tersinirlik değişimini karşılaştırmak için tersinirlik sayısal olarak ifade edilecektir.

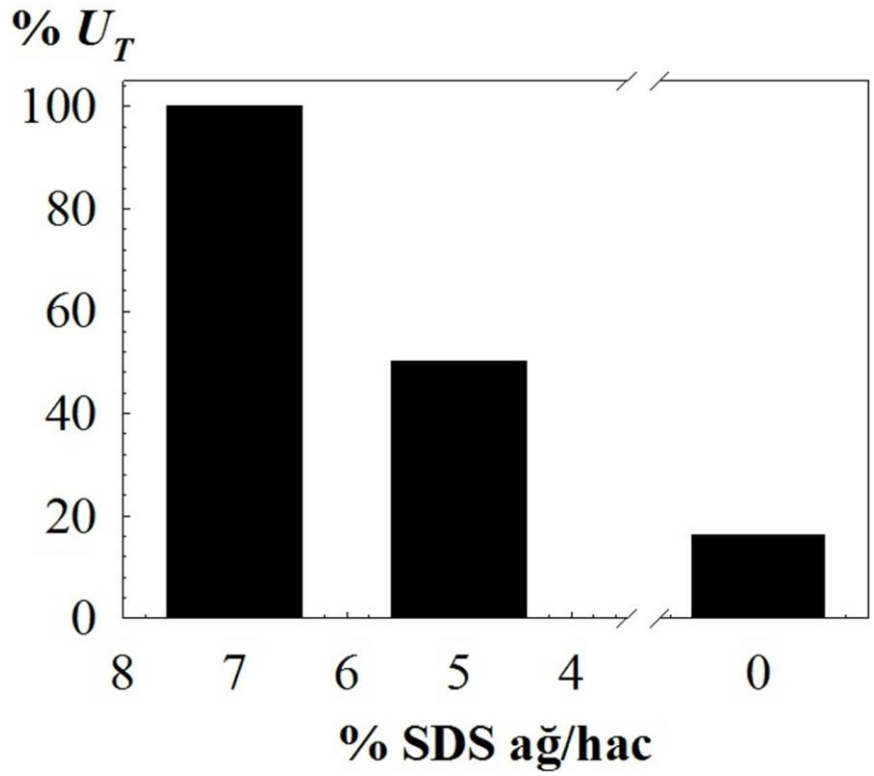
Bu çalışmada % 100 tersinir ya da tersinmez örneklerin dışındaki jeller için de tersinirliği ifade edebilmek için duruma özel bir şema ile tersinirlik enerjisi hesabı anlatılacaktır. Şekil 5.34'de tersinirlik hesabı yapmak için gerekli alanlar gösterilmiştir.



Şekil 5.34 : % 400 gerinim uygulanan hidrojelin iki döngüsü üzerinde, 7 dk bekleme ile kazanılan tersinirlik enerjisinin hesaplanabilmesi için bilinmesi gereken enerjilerin hesaplandığı alanların şematik gösterimi. (A): Uygulanan ardışık 2 döngü, (B): İlk döngü sonucu deformasyon ile yayılan enerji (U_{hys}), (C): İlk döngüde jel yapısında absorbe edilen ve döngü sonunda geri verilen enerji, esneklik/rezilyans (U_R), (D): Bekleme sonrasında, döngü 2 ile uygulanan toplam yük, başka bir deyişle döngü 2'ye ait elastik ve plastik deformasyonun toplamı. Sıcaklık: 25 ^{o}C'dir.

Şekil 5.34 A'da gösterilen 2 döngü üzerinde, jelin bekleme ile geri kazandığı tersinirlik enerjisi oranı hesaplancaktır. Şekil 5.34 B'de ilk döngünün yükleme ve boşalma eğrileri arasında kalan kırmızı taralı alan, ilk döngü sonunda kalan deformasyon enerjisini (U_{Hys}) ifade etmektedir. İlk döngünün boşalma eğrisi altında Şekil 5.34 C'de gösterilen kalan alan ise, jelin kendisine yapılan işin enerji olarak yapısında absorblayabildiği kısmı, yani esneklik/rezilyans enerjsidir (U_R). Şekil 5.34 D, bekleme sonrasında, ikinci döngüde uygulanan toplam yük, başka bir deyişle döngü 2'ye ait elastik ve plastik deformasyonun toplamını göstermektedir. Jel örneği, ilk döngünün boşalma eğrisinin üzer,nde bir noktadan yüklemeye balamaktadır. Bu durum, ağ yapının bir miktar kendini onardığını yani jelin tamamen olmasa da belli bir oranda tersinir davrandığını kanıtlamktadır. Şekil 5.34 D'de mavi

alan ile Şekil 5.34 C'de kırmızı alanla gösterilen U_R değeri arasındaki farkın nicel ifadesi, hidrojelin bekleme ile kazandığı tersinirlik enerjisine (U_T) karşılık gelmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi, U_{Hys} enerjisinin hepsinin geri kazanılabilmesi % 100 tersinirlik anlamı taşımaktadır. Bu nedenle, bekleme ile geri kazanılan tersinirlik enerjisinin, U_{Hys}'ye oranı da jelin bekleme ile kazanacağı % Tersinirlik (% U_T) oranını göstermektedir. Denklem (5.9)'da, Şekil 5.34 D'de gösterilen mavi alan, "döngü 2 için elastik ve plastik deformasyonun toplamı" anlamında "U_{TDef2}" olarak sembolize edilmiştir.



Şekil 5.35 : % 400 gerinim uygulanan hidrojelin ardışık iki döngüsü üzerinde, döngüler arasında 7 dk bekleme ile geri kazanılan tersinirlik oranının SDS derişimine bağlı değişimi.

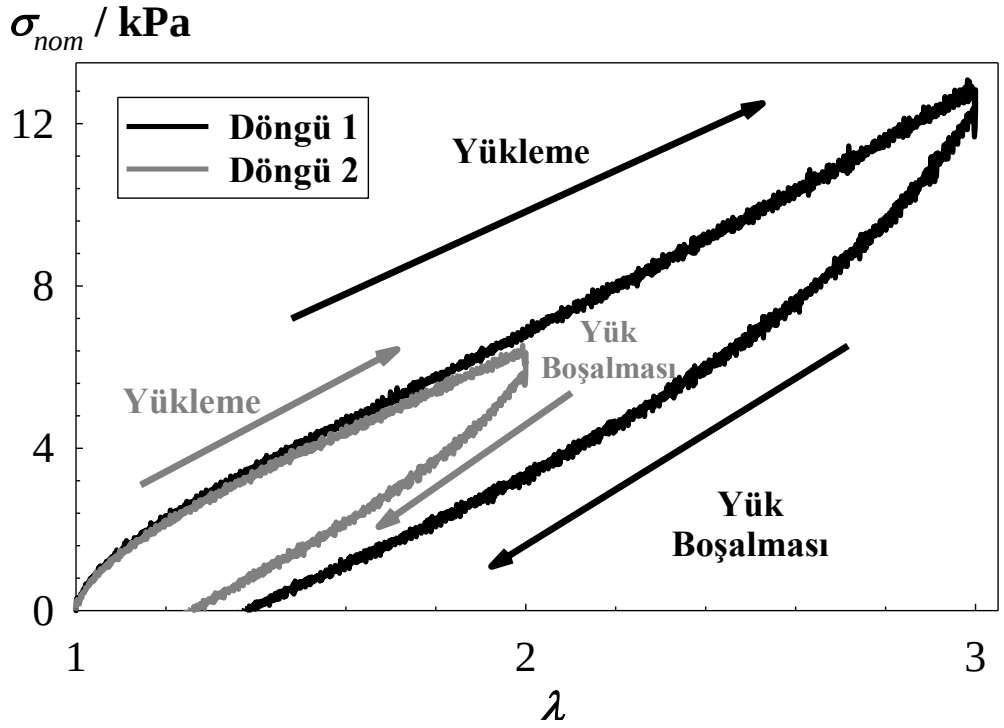
Faklı derişimlerde SDS içeren her bir hidrojel örneğinin sadece ilk iki döngüsü tersinirlik karşılaştırımasına dahil edilecektir. % 400 oranında, döngüler arasında 7 dk beklenen ardışık döngüsel çekme testleri sonucu elde edilen U_T değerleri grafik üzerinde denklem (5.9) ile hesaplanarak tersinirlik oranı (% U_T) olarak gösterilmiştir.

$$\frac{U_{TDef2} - U_{Hys}}{U_{Hys}} \times 100 = \%\, U_T \qquad \textbf{(5.9)}$$

Şekil 5.35'de, faklı derişimlerde SDS içeren hidrojel örneklerinin ilk iki döngüleri ile hesalanan % U_T derğerlerinin karşılaştırması verilmiştir. Bu karşılaştırma, ilk döngü

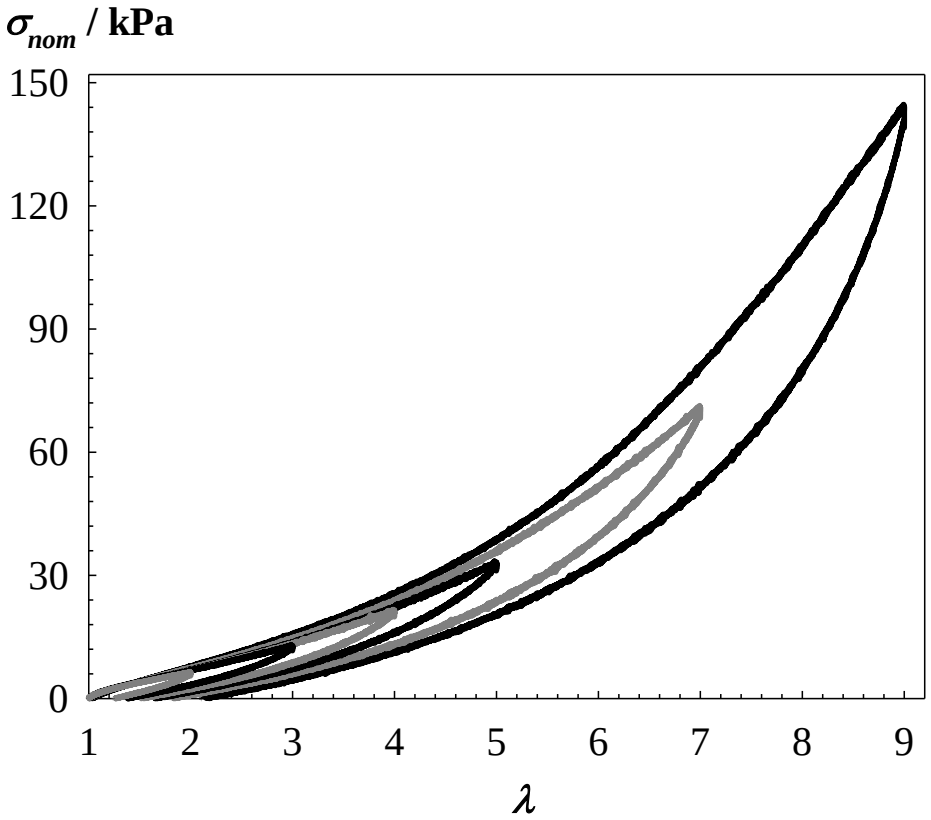
ile yitirilen enerjinin 7 dk'lık bekleme süresi ile geri kazanılabilen kısmını ifade eden bir tersinirlik oranıdır. Grafik üzerinde oklarla da belirtildiği gibi, SDS derişimi ve % U_T doğru orantılıdır. Azalan SDS ile her döngü sonrası bekleme ile geri kazanılan tersinirlik hızla azalmıştır.

SDS içeren ve içermeyen jel örneklerinin farklı gerinim oranları uygulanarak elde edilen grafikleri ile de tersinirlik değişimi görülmektedir. Şekil 5.37'de SDS içeren referans jele (% 7 ağ/hac) ait döngülerin ardışık ve artan gerinme değerlerinde gösterdiği davranış şematik olarak gösterilmiştir.



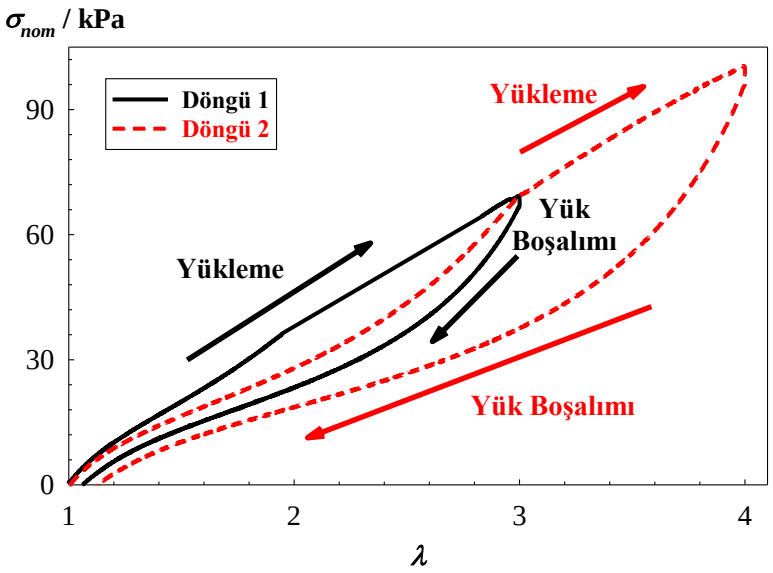
Şekil 5.36 : % 7 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojelin (referans jel) ardışık ve artan deformasyon oranlarındaki davranışı.

% 7 ağ/hac SDS içeren jel, tamamen tersinirdir. Bu yüzden Şekil 5.36'da gösterildiği gibi, döngüler arasında 7 dk bekleyerek, ardışık ve artan gerilim değerlerinde yapılan döngülerden, büyük gerinim değerinde olan her döngü bir küçük değerdekini içine almıştır. Şekil 5.37'de SDS içeren jele, ardışık olarak 1'den 9'a, altı farklı deformasyon oranında uygulanan döngüler gösterilmiştir.



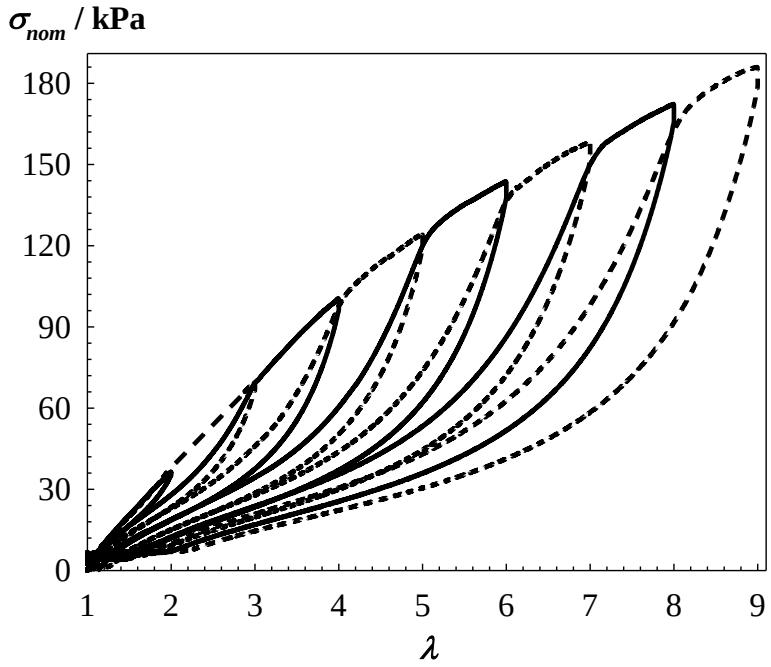
Şekil 5.37 : % 7 ağ/hac SDS içeren hidrojele (referans jel), altı farklı deformasyon oranında (λ) uygulanan ardışık döngüler. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C.

%0 ağ/hac SDS içeren yani SDS'si tamamen uzaklaştırılmış hidrojel örneğinin yitirdiği tersinirlik davranışı, jele ardışık ve artan deformasyon oranları uygulandığında da görülmektedir. Tersinmez jele ait döngüler ile ilginç bir grafik elde edilmiştir. Döngülerin sergilediği bu değişik davranış, Şekil 5.38'de şematize edilmiştir. Şema üzerinde görüldüğü gibi, ilk döngü bir deformasyon ile tamamlanmıştır. Tersinmez jel ikinci döngüde eski şekline dönüp, deformasyonu gideremediği için ilk döngünün yük boşalımı eğrisine çok yakın ve paralel ilerlemiştir. İlk döngünün deformasyon oranını aşan ikinci döngü, yükleme yönünde gerinmeye devam ederken izlediği yolu değiştirip, ilk döngünün yükleme eğrisindeki deformasyonunun tamamlandığı noktadan deformasyon eğrisine devam etmiştir. Şema üzerinde iki döngüye ait yükleme ve yük boşalımı eğrileri belirtilmiştir.



Şekil 5.38 : % 0 ağ/hac SDS derişimindeki hidrojelin ardışık ve artan deformasyon oranlarındaki davranışı.

Şekil 5.38'de bahsedilen bu davranış, artan her deformasyon oranından elde edilen döngüde görülmüştür. Böylece λ değeri dokuz olan bir deformasyon karşısında SDS'siz jelin göstereceği toplam deformasyon, 1'den 9'a kadar parça parça uygulanarak bu döngüyü sekiz parçaya bölmüştür. Şekil 5.39'da SDS'siz hidrojelin, uygulanan ardışık sekiz deformasyon oranında segilediği ilginç grafik göterilmiştir.



Şekil 5.39 : % 0 ağ/hac SDS içeren (SDS'siz) hidrojele, sekiz farklı deformasyon oranında (λ) uygulanan ardışık döngüler. Uygulanan λ değerleri 1'den başlayıp 9'a kadar birer birer artmaktadır. Her bir döngüden sonra 7 dakika beklenmiştir. Sıcaklık: 25 ^{o}C.

6. SONUÇLAR

Miseller kopolimerizasyonu ile sentezlenen hidrojellerin üstün mekanik özelliklerine, jeli oluşturan bileşenlerin ve koşulların etkisi incelenmiştir. Çalışma iki temel bölümde incelenmiştir. İlk bölüm, miseller kopolimerizasyonu yönteminde kullanılabilecek çeşitli uzunluktaki alkil zincirlerine sahip hidrofobik monomerlerin, farklı koşullardaki çözünürlük ölçümlerini içermektedir. Çözünürlük değerleri, UV-Vis spektrofotometresi cihazı ile bulanıklık ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde ise, farklı sodyum dodesil sülfat (SDS) konsantrasyonlarındaki C17.3M hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojel örneklerinin mekanik özelliklerinin yüzey aktif madde (surfaktan) konsantrasyonuna bağlı değişimi değerlendirilmiştir. Ölçümler, universal test cihazı yardımı ile yapılan çekme dayanımı ve döngüsel çekme testleri olmak üzere iki ayrı bölümde gerçekleştirilmiştir.

Tezin ilk bölümünde yapılan çözünürlük denemelerinde, lauril meakrilat (C12M), stearil metakrilat (C17,3M), oktadesil akrilat (C18A) ve dokosil akrilat (C22A) olmak üzere dört farklı uzun alkil zincirine sahip hidrofobik monomerin (HM) çözünürlükleri incelenmiştir. Çalışmada surfaktan olarak kullanılan SDS miktarı % 7 ağ/hac olarak sabit tutulmuştur. Her bir HM için 0-1,2 M arasında altı farklı derişimde NaCl-SDS çözelti serileri hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda HM içeren bu misel çözeltilerinin bulanıklıkları, önce 35 ^{o}C'de sonra soğutularak 24 ^{o}C'de ölçülmüştür. HM'nin uygulanan NaCl derişimindeki ve ölçüm alınan sıcaklıktaki çözünürlük değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, monomerlerin çözünürlüğünün, NaCl derişiminin artırılmasına paralel arttığını göstermiştir. SDS-NaCl çözeltilerinin sıcaklığı 35'den 24 ^{o}C'ye düşerken metakrilat grubu monomerlerin çözünürlük artışının akrilat grubu monomerlere göre çok daha fazla olduğu saptanmıştır. En yüksek çözünürlük değeri C18A monomerinde, en düşük çözünürlük değerleri de C22A monomerinde gözlenmiştir. Çözünürlük sıralaması 0,5 M NaCl derişiminin altında, C12M > C18A

> C17.3M > C22A şeklinde sıralanırken, bu derişimin üzerinde sıralama C18A > C12M > C17.3M > C22A halini almıştır. Bu değişimin sebebi, C12M monomerinin C18A monomerine göre daha az hidrofobik olması, dolayısı ile, 1,2 M NaCl derişiminde, C12M monomerinin düşük NaCl derişimli, düşük viskoziteli çözeltilerde olduğu kadar iyi çözünememesidir. Deney sonuçları monomerlerin çözünürlüklerinin, monomerin dallanma durumu, erime sıcaklığı, zincir uzunluğu yani hidrofobikliği ve boyutu ile kontrol edilen bir özellik olduğunu doğrulamıştır. Bu özelliklerin gözlemleneceği ortam olan misel çözeltilerinin ise, NaCl derişimi artışı ve sıcaklık düşüşü ile monomerlere daha büyük miseller sağladığı belirlenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, hazırlanan HMPAAm hidrojelinin mekanik özelliklerinin SDS derişimine bağlı değişimi izlenmiştir. Bu amaçla, HM olarak seçilen C17.3M ile, 0,5 M NaCl ve % 7 ağ/hac SDS sabit derişimlerinde hazırlanan, başlangıç monomer konsantrasyonu (C_o) % 10 ağ/hac, HM derişimi molce % 2 olan, fiziksel çapraz bağlı HMPAAm hidrojelleri sentezlenmiştir. Bu jel karşılaştırmalar için referans jel olarak seçilmiştir. İncelenen tek değişkenin surfaktan derişimi olabilmesi için, jel örneklerinin SDS miktarı sentez sonrasında değiştirilmiştir. Böylece, özdeş ağ yapılara sahip, farklı SDS derişimlerinde hidrojel örnekleri elde edilmiştir. Referans alınan bu özdeş ağ yapının mekanik özellikleri üzerinde SDS varlığı ya da yokluğunun etkileri, universal test cihazı yardımı ile yapılan çekme dayanımı ve döngüsel çekme testleri ile ölçülmüştür. Çekme testleri sonucunda, kopma anındaki gerinme oranı ($\boldsymbol{\lambda}_{(kopma\ anı)}$), kopma anındaki çekme dayanımı ($\sigma_{nom(kopma\ anı)}$) değerleri belirlenmiş, malzemenin tokluğu ve Young modülü (E) de hesaplanmıştır. Döngüsel çekme testlerininde elde edilen gerinim uygulama ve kaldırma eğrilerinin yardımı ile histeresis enerjisi (U_{hys}), esneklik (rezilyans) enerjisi (U_R) hesaplanmış, tersinirlik ve kendini onarma davranışı yorumlanmıştır.

Çekme dayanımı testleri ilginç bir durumu ortaya koymuştur. Özdeş ağ yapıların azalan SDS değişimi ile ters orantılı artan tokluk, E ve $\sigma_{nom(kopma\ anı)}$ değerleri üzerindeki en keskin fark, % 0 ile % 1 SDS derişimi aralığında gerçekleşmiştir. Tokluk, E ve $\sigma_{nom(kopma\ anı)}$ özelliklerinin aksine, $\boldsymbol{\lambda}_{(kopma\ anı)}$ değerleri diğer aralıklara göre en büyük değişimi % 7 ile % 5 ağ/hac SDS derişimleri arasında göstermiştir ve azalan SDS derişimi ile doğru orantılı olarak bu değer azalmıştır. Bu durum, SDS tamamen yapıdan ayrılmadığı sürece ağ yapının olabildiğince hareketli çapraz bağ

noktalarını koruyabildiğini, çok az SDS'nin bile bu hareketlilik üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermiştir.

Döngüsel çekme testleri, jelin kendini onarma, tersinirlik ve esneklik gibi önemli özelliklerini açıklamıştır. Bu amaçla % 7, 5 ve 0 SDS derişimlerindeki jel örnekleri ile aynı deformasyon oranında ve artan deformasyon oranlarında ardışık döngüsel çekme testleri yapılmıştır. Jel örneklerine yapılan işler, malzeme üzerinde enerji olarak absorbe edilmiş ya da deformasyon ile enerji olarak yayılmıştır. Hidrojelin deformasyon olarak yaydığı bu enerji histeresis enerjisidir. Uygulanan toplam işin enerji olarak depolanabilen kısmı ile malzemenin esnekliğinin nicel değeri olan rezilyans enerjisi hesaplanmıştır. Yitirilen esneklik aynı zamanda yitirilen tersinirlik hakkında fikir vermiştir. HMPAAm jeline özel olarak, ilk döngü ile oluşan histeresis enerjisi, misellerle çevrelenmiş hidrofobik etkileşimli çapraz bağ noktalarının yeniden oluşması ile geri kazanılmıştır. SDS uzaklaştırıldığında neredeyse sabitleşip kimyasal çapraz bağ gibi davranan çapraz bağ noktaları ise bu enerjiyi geri kazanamamıştır.

Üç farklı derişimdeki jel örneklerine, λ değeri 5 olan, üç ardışık döngü ve λ değeri 1 ile 9 aralığında, artan gerinme oranlarında ardışık sekiz döngü uygulanmıştır. Döngüsel çekme testleri ile elde edilen sonuçların tümü göz önüne alındığında, % 7 ağ/hac SDS derişiminde tamamen tersinir olan HMPAAm jelinin, düşen SDS derişimi ile, kendini onarma tersinirlik ve esneklik özelliklerini gitgide yitirdiği ve sonunda tamamen kaybettiği görülmüştür. Böylece, elde edilen jele incelenen üstün özellikleri, SDS miselleri ile çevrelenmiş hidrofobik etkileşimlerden oluşan, dinamik, fiziksel çapraz bağ noktalarının kazandırdığı kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Peppas, N.A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J.H., Zhang, J.** (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2**, 9–29.

[2] **Hennink, W.E., van Nostrum, C.F.** (2002). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews,* **54,** 13–36

[3] **Luppiand, B., Cerchiara, T.** (2005). Hydrogel vehicles for hydrophilic compounds. in *Percutaneous Penetration Enhancers,* Smith, E.W., Maibach, I.H. (Ed.), 2nd ed., chapter 7., 83-93. Informa Healthcare. doi: 10.1201/9781420039207.ch7

[4] **Hoare, T.R. and Kohane, D.S.** (2008). Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer* **49**, 1993-2007.

[5] **Shibayama, M. and Tanaka, T.** (1993). Volume Phase-Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 1-62.

[6] **Gibas, I. and Janik, H.** (2010). Review: Synthetic polymer hydrogels for biomedical applications. *Chemistry & Chemical technology,* **4**, 297-304.

[7] **Kopeček, J.** (2007). Hydrogel Biomaterials: A Smart Future? *Biomaterials*, **28**, 5185–5192.

[8] **Tamai, Y. and Tanaka, H., Nakanishi, K.** (1996). Molecular dynamics study of polymer-water interaction in hydrogels. 1. Hydrogen bond structure. *Macromolecules,* **29**, 6750-6760.

[9] **Li, W., An, H., Tan, Y., Lu, C., Liu, C., Li, P., Xu, K., Wang, P**. (2012). Hydrophobically associated hydrogels based on acrylamide and anionic surface active monomer with high mechanical strength. *Soft Matter,* **8**, 5078-5086.

[10] **Banik, S.J., Fernandes, N.J., Thomas, P.C. and Raghavan, S.R.** (2012). A new approach for creating polymer hydrogels with regions of distinct chemical, mechanical, and optical properties. *Macromolecules,* **45,** 5712–5717.

[11] **Okay, O.** (2010). General properties of hydrogels. in *Hydrogel Sensors and Actuators - Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors,* Gerlach., G. and Arndt, K.-F. (Ed.), **6**, 1-14. Springer, Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-540-75645-3_1

[12] **Tanaka T** (1981) *Gels. Sci. Am.*, **244**, 110–123.

[13] **Peppas, N. A.** (2004). Hydrogels. in *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine,* Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., (Ed.), 2nd ed., 35-42. Academic Press: New York.

[14] **Ratner, B.D. and Hoffman A.S.** (1976). Synthetic hydrogels for biomedical applications. in *Hydrogels for Medical and Related Applications*, Andrade J.D., (Ed.), **31**, 1-36 ACS Symposium Series, Ameican Chemical Society, Washington D.C. doi: 0.1021/bk-1976-0031

[15] **Slaughter, B.V., Khurshid, S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A., Peppas, N.A.** (2009). Hydrogels in Regenerative Medicine. *Advanced Materials,* **21**, 3307–3329.

[16] **Park, T.G. and Hoffman, A.S.** (1992). Preparation of large uniform-size temperature sensitive hydrogel beads. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 659-671.

[17] **Kopeček, J.** (2009). Hydrogels from soft contact lenses and implantsto self-assembled nanomaterials. *J Polym Sci A Polym Chem.*, **47,** 5929–5946.

[18] **Mattiasson, B., Galaev, I.Y.** (1999). 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Trends in Biotechnology*, **17,** 335–340.

[19] **Fratzl, P.** (2007). Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials?, *J. R. Soc. Interface,* **4**, 637-642.

[20] **Ige, O.O., Umoru, L.E. and Aribo S.** (2012). Review Article, Natural products: A minefield of biomaterials. *ISRN Materials Science,* **2012**, 1-20.

[21] **Tuncaboylu D.C., Argun A., Sahin M., Sari M., Okay O.** (2012). Structure optimization of self-healing hydrogels via hydrophobic interactions. *Polymer,* **53**, 5513-5522.

[22] **Haque, M. A., Kurokawa, T., Kamita, G. and Gong, J.P.** (2011). Lamellar bilayers as reversible sacrificial bonds to toughen hydrogel: Hysteresis, self-recovery, fatigue resistance, and crack blunting. *Macromolecules,* **44**, 8916–8924.

[23] **Lehn J-M.** (2002). Toward complex matter: supramolecular chemistry and self-organization. *PNAS,* **99**, 4763-4768.

[24] **Cordier, P., Tournilhac, F., Souli-Ziakovic C., Leibler L.** (2008). Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, **451**, 977-80.

[25] **Maes F, Montarnal D, Cantournet S, Tournilhac F, Corte L, Leibler L.** (2012). Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers. *Soft Matter,* **8,** 1681-1687.

[26] **Holten-Andersen, N., Harrington, M.J., Birkedal, H., Lee, B.P., Messersmith, P.B.,Lee, K.Y.C., et al.** (2011). pH-induced metal-ligand crosslinks yield self-healing polymer networks with near-covalent moduli. *PNAS* **108**, 2651-2655.

[27] **Canadell, J., Goossens, H., Klumperman, B.** (2011). Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules*, **44**, 2536-2541.

[28] **Tuncaboylu, D.C., Sari, M., Oppermann, W., Okay, O.** (2011). Tough and self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions. *Macromolecules*, **44**, 4997-5005.

[29] **Johnson, J.A., Turro, N.J., Koberstein, J.T., Mark, J.E.** (2010). Some hydrogel having novel molecular structures. *Progress in Polymer Science*, **35**, 322-337.

[30] **Gibson, H.W., Bheda, M.C., Engen, P.T.** (1994). Rotaxanes, catenanes, polyrotaxanes, polycatenanes and related materials. *Prog Polym Sci*. **19**, 843–945.

[31] **Sauvage, J-P., Dietrich-Buchecker, C.** (1999). Molecular catenanes. in *Rotaxanes and knots* Weinheim, Wiley–VCH.

[32] **Kaang, S., Gong, D., Nah, C.** (1997). Some physical characteristics of double networked natural rubber. *J Appl Polym Sci.,* **66**, 917–924.

[33] **Mott, P.H., Roland, C.M.** (2000). Mechanical and optical properties of double network rubbers. *Macromolecules,* **33**, 4132–4137.

[34] **Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., Osada, Y.** (2003). Double network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater.,* **15**, 1155–1158.

[35] **Huang, M., Furukawa, H., Tanaka, Y., Nakajima, T., Osada, Y., Gong, J.P.** (2007). Importance of entanglements between first and second components in high-strength double network gels. *Macromolecules,* **40**, 6658–6664.

[36] **Webber, R.E., Creton, C., Brown, H.R., Gong, J.P.** (2007). Large strain hysteresis and Mullins effect of tough double-network hydrogels. *Macromolecules,* **40**, 2919–2927.

[37] **Tirumali, V.R., Timinaga, T., Lee, S., Butler, P.D., Lin, E.K., Gong, J.P., et al.** (2008). Molecular model for toughening in double-network gels. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 8024–8033.

[38] **Tanaka, Y., Kuwabara, R., Na, Y-H., Kurokawa, T., Gong, J.P., Osada, Y.** (2005). Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11559–11562.

[39] **Tanaka, Y., Gong, J.P., Osada, Y.** (2005). Novel hydrogels with excellent mechanical performance. *Prog Polym Sci*, **30**, 1–9.

[40] **Haraguchi, K., Takehisa, T.** (2002). Composite hydrogels: a unique organic–inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Adv. Mater.,* **14**, 1120–1124.

[41] **Haraguchi, K., Li, H-J.** (2005). Control of the coil-to-globule transition and ultra high mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **44**, 6500–6504.

[42] **Nie, J., Du, B., Oppermann, W.** (2005). Swelling, elasticity, and spatial inhomogeneity of poly(N-isopropylacrylamide)/clay nanocomposite hydrogels. *Macromolecules,* **38**, 5729–5736.

[43] **Haraguchi, K., Li, H-J.** (2006). Mechanical properties and structure of polymer–clay nanocomposite gels with high clay content. *Macromolecules*, **39**, 1898–1903.

[44] **Haraguchi, K.** (2007). Nanocomposite gels: New advanced functional soft materials. *Macromol. Symp.*, **256,** 120–130.

[45] **Shibayama, M., Miyazaki, S., Endo, H., Karino, T., Haraguchi, K.** (2007). Deformation studies on polymer–clay nanocomposite gels. *Macromol. Symp.*, **256**, 131–136.

[46] **Haraguchi, K.** (2007). Nanocomposite hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 47–54.

[47] **Zhao, Y-L., Stoddart, J.F.** (2009). Azobenzene-based light-responsive hydrogel system. *Langmuir,* **25**, 8442–8446.

[48] **Abdurrahmanoglu, S., Can, V. and Okay, O.** (2009). Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification, *Polymer*, **50**, 5449-5455.

[49] **Hill, A., Candau, F. and Selb, J.** (1993). Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis, *Macromolecules,* **26**, 4521-4532.

[50] **Volpert, E., Selb, J. and Candau, F.** (1998). Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide, *Polymer*, **39**, 1025-1033.

[51] **Regalado, E.J., Selb, J. and Candau, F**. (1999). Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains, *Macromolecules,* **32**, 8580-8588.

[52] **Candau, F., Regalado, E.J. and Selb, J**. (1998). Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s, *Macromolecules,* **31**, 5550-5552.

[53] **Candau, F. and Selb, J.** (1999). Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization, *Adv. Colloid Interface Sci.,* **79**, 149-172.

[54] **Gao, B., Guo, H., Wang, J. and Zhang, Y.** (2008). Preparation of Hydrophobic Association Polyacrylamide in a New Micellar Copolymerization System and Its Hydrophobically Associative Property, *Macromolecules,* **41**, 2890-2897.

[55] **Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J. and Candau, F.** (2004). Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1640-1655.

[56] **Abdurrahmanoglu, S., Cilingir, M. and Okay, O.** (2011). Dodecyl methacrylate as a crosslinker in the preparation of tough polyacrylamide hydrogels, *Polymer*, **52**, 694-699.

[57] **Leyrer, R. J. and Machtle, W.** (2000). Emulsion polymerization of hydrophobic monomers like stearyl acrylate with cyclodextrin as a phase transfer agent, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1235-1243.

[58] **Lau, W.** (2002). Emulsion polymerization of hydrophobic monomers, *Macromol. Symp.,* **182**, 283-289.

[59] **Chern, C.S. and Chen, T.J.** (1998). Effect of Ostwald ripening on styrene miniemulsion stabilized by reactive cosurfactants, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 65-74.

[60] **Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B.** (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd.

[61] **Rehage, H., Hoffman, H.** (1991). Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Mol. Phys.*,**74,** 933-973.

[62] **Magid, L.J.** (1998). The surfactant-polyelectrolyte analogy. *J. Phys. Chem. B*, **102,** 4064-4074.

[63] **Hassan, P.A., Raghauan, S.R., Kaler, E.W.** (2002). Microstructural changes in SDS micelles induced by hydrotropic salt. *Langmuir*, **18,** 2543-2548.

[64] **Missel, P.J., Mazer, N.A., Benedek, G.B., Young, C.Y. and Carey, M.C.** (1980). Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044-1057.

[65] **Sutherland, E., Mercer, S.M., Everist, M., Leaist, D.** (2009). Diffusion in micelle solutions. What does dynamic light scattering measure? *J. Chem. Eng. Data*, **54,** 272-278.

[66] **Cates, M.E., Candau, S.J.** (1990). Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2,** 6869-6892.

[67] **Mazer, N.A., Benedek, G.B., Carey, M.C.** (1976). An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1075-1085.

[68] **Corti, M., Degiorgio, V.** (1981). Quasi-elastic light scattering study of micellar interactions in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Phys. Chem.*, **85,** 711-717.

[69] **Young, C.Y., Missel, P.J., Mazer, N.A., Benedek, G.B., Carey, M.C.** (1978). Deduction of micellar shape from angular dissymmetry measurements of light scattered from aqueous sodium dodecyl sulfate solutions at high sodium chloride concentrations. *J. Phys. Chem.,* **82**, 1375-1378.

[70] **Ikeda, S., Hayashi, S., Imae, T.** (1981). Rodlike micelles of sodium dodecyl sulfate in concentrated sodium halide solutions. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 106-112.

[71] **Zhao, J., Fung, B.M.** (1993). NMR study of the transformation of sodium dodecyl sulfate micelles. *Langmuir,* **9**, 1228-1231.

[72] **Magid, L.J., Li, Z., Butler, P.D.** (2000). Flexibility of elongated sodium dodecyl sulfate micelles in aqueous sodium chloride: A small-angle neutron scattering study. *Langmuir,* **16**, 10028-10036.

[73] **Hayashi, S., Ikeda, S.** (1980). Micellle size and shape of sodium dodecyl-sulfate in concentrated NaCl solutions. *J. Phys. Chem.*, **84**, 744-751.

[74] **Molchanov, V.S., Philippova, O.E., Khokhlov, A.R., Kovalev, Y.A., Kuklin, A.I.** (2007). Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons. *Langmuir,* **23,** 105-111.

[75] **Kumar, S.; Bansal, D.; Din, K.** (1999). Micellar growth in the presence of salts and aromatic hydrocarbons: Influence of the nature of the salt. *Langmuir,* **15,** 4960-4965.

[76] **Kunieda, H., Ozawa, K., Huang, K.-L.** (1998). Effect of oil on the surfactant molecular curvatures in liquid crystals. *J. Phys. Chem. B,* **102,** 831-838.

[77] **Siriwatwechakul, W., LaFleur, T., Prud'homme, R.K., Sullivan, P.** (2004). effects of organic solvents on the scission energy of rodlike micelles. *Langmuir,* **20,** 8970-8974.

[78] **Persson, L.** (2012). *Screening methods for aquatic toxicity of surfactants.* Mater. and Nanotech. Prog., (yüksek lisans tezi), Chalmers Uni. of Tech., Gothenburg, Sweeden.

[79] **Lindman, B. and Wennerström, H.** (1980). *Topics in Current Chemistry*, **87,** Springer Verlag, Berlin.

[80] **Shinoda, K., Nakagawa,T., Tamamushi, B.-I. and Isemura, T**. (1963). *Colloidal surfactants, Some Physicochemical Properties,* Academic Press, London.

[81] **Chevalier, Y. and Zemb, T.** (1990). The structure of micelles and microemulsions. *Rep. Prog. Phys.,* **53**, 279-371.

[82] **Iwahashi, K., Okazaki, S.** (2006). Molecular dynamics study of free energy of micelle formation for sodium dodecyl sulfate in water and its size distribution. *J.Chem. Phys. B,* **124**, 184901-184906.

[83] **Okazaki, S., Yoshii, N.** (2006). A molecular dynamics study of a spherical SDS micelle as function of its size. *Chemical Physics Letters,* **425,** 58-61.

[84] **Yoshii, N., Okazaki, S.** (2006). A molecular dynamics study of surface structure of spherical SDS micelles. *Chemical Physics Letters,* **426**, 66-70.

[85] **Gao, B., Yu, Y., Jiang, L.** (2006). Studies on micellar behavior of anionic and surface-active monomers with acrylamide type in aqueous solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* **293,** 210-216.

[86] **Gao, J., Ren, Y., Ge, W.** (2009). Molecular dynamics simulation of effect on the compromise of hydrophilic and hydrophobic interactions in sodium dodecyl sulfate micelle solutions. *Chinese J. of Chem. Eng.,* **17**, 654-660.

[87] **Bezzobotnov, V.Y., Borbely, S., Cser, L., Farago, B., Gladkih, I.A., Ostanevich, Y.M.** (1988). Temperature and concentration dependence of properties of sodium dodecyl sulfate micelles determined from small angle neutron scattering experiments. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5738-5743.

[88] **Quina, F.H., Nassar, P.M., Bonilha, J.B.S., Bales, B.L.** (1995). Growth of sodium dodecyl sulfate micelles with detergent concentration. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17028-17031.

[89] **Almgren, M., Gimel, J.C., Wang, K., Karlsson, G., Edwards, K., Brown, W., Mortensen, K.** (1998). SDS micelles at high ionic strength. A light scattering, neutron scattering, fluorescence quenching, and Cryo TEM investigation. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 222-231.

[90] **Bergström, M., Pedersen, J.S.** (1999). Structure of pure SDS and DTAB micelles in brine determined by small-angle neutron scattering (SANS). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4437-4446.

[91] **Warr, G.G., Grieser, F.** (1986). Determination of micelle size and polydispersity by fluorescence quenching. Theory and numerical results. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 1813-1828.

[92] **Siemiarczuk, A., Ware, W.R., Liu, Y.S.** (1993). A novel method for determining size distributions in polydisperse micelle systems based on the recovery of fluorescence lifetime distributions. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8082-8091.

[93] **Reekmans, S., Bernik, D., Gehlen, M., van Stam, J., Van der Auweraer, M., de Schryver, F.C.** (1993). Change in the micellar aggregation number or in the size distribution? A dynamic fluorescence quenching study of aqueous cetyltrimethylammonium chloride. *Langmuir*, **9**, 2289-2296.

[94] **Cabane, B., Duplessix, R., Zemb, T.** (1985). High-resolution neutron-scattering on ionic surfactant micelles - SDS in water. *J. Phys.*, **46**, 2161-2178.

[95] **Bhaskar, D.G., van Stam, J., de Schryver, F.C.** (1997). Are aqueous sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of added salt polydisperse? A time-resolved fluorescence quenching study with global analysis. *Langmuir*, **13**, 1957-1963.

[96] **Bales, B.L., Messina, L., Vidal, A., Peric, M., Nascimento, O.R.** (1998). Precision relative aggregation number determinations of SDS micelles using a spin probe. A model of micelle surface hydration. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10347-10358.

[97] **Paula, S., Süs, W., Tuchtenhagen, J. and Blume, A.** (1995). Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: A high sensitivity titration calorimetry study. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11742-11751.

[98] **Lianos, P., Zana, R.** (1980). Use of pyrene excimer formation to study the effect of NaCl on the structure of sodium dodecyl sulfate micelles. *J. Phy. Chem.*, **84**, 3339-3341.

[99] **Dutkiewicz, E., Jakubowska, A.** (1999). Water activity in aqueous solutions of inhomogeneous electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9898-9902.

[100] **Tanaka, T.,** (1992). *Phase Transition of Gels*, ACS Symposium.

[101] **Dusek, K, Patterson, D.** (1968) Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation. *J Polym Sci A,* **2,** 1209–1216.

[102] **Tanaka, T.** (1978). Collapse of gels and the critical end point. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820–823.

[103] **Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A. and Takehisha, T.** (2003). Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules,* **36**, 5732-5741.

[104] **Rubinstein, M. and Dobrynin, A.V.** (1999). Associations leading to formation of reversible networks and gels. *Current Oppinion in Colloid & Interface Science,* **4**, 83-87.

[105] **Jud, K., Kausch, H.H. and Williams, J.G.** (1981). Fracture-mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *J. Mater. Sci.*, **16**, **2**04–210.

[106] **Zarzycki, J.** (1988). Critical stress intensity factors of wet gels. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 359–63.

[107] **Tanaka, Y, Fukao, K, Miyamoto, Y.** (2000). Fracture energy of gels. *Eur. J. Phys. E.*, **3,** 395–401.

[108] **Bonn, D, Kellay, H, Prochnow, M, Ben-Djemiaa, K, Meunier, J.** (1998). Delayed fracture of an inhomogeneous soft solid. *Science,* **280,** 265–267.

[109] **Okumura, Y, Ito, K.** (2001). The polyrotaxane gels: a topological gel by figure-of eight cross-links. *Adv. Mater,* **13,** 485–487.

[110] **Ito, K.** (2010). Slide-ring materials using topological supramolecular architecture. *Current Opinion in Solid state and Materials Science,* **14,** 28-44.

[111] **Okay, O. and Opperman, W.** (2007). Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387.

[112] **Abdurrahmanoglu, S., Can, V. and Okay, O.** (2008). Equilibrium swelling behaviour and elastic properties of polymer-clay nanocomposite hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3714-3724.

[113] **Can, V., Abdurrahmanoglu, S. and Okay, O.** (2007). Unusual swelling behaviour of polymer-clay nanocomposite hydrogels, *Polymer*, **48**, 5016-5023.

[114] **Youngblood, J.P. and Sottos N.R.** (2008). Bioinspired materials for self-cleaning and self-healing. *MRS Bulletin,* **33**, 732-741.

[115] **Ghosh, S.K.** (2009). *Self healing materials: Fundementals, Design strategies and Applications.* Wiley-VHC Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.

[116] **Wool, R.P.** (2008). Self healing materials: a review. *Soft Matter*, **4**, 400-418.

[117] **Blaiszik, B.J., Kramer,S.L.B., Olugebefola, S.C., Moore, J.S., Sottos, N.R. and White, S.R.** (2010). Self-healing polymers and composites. *Annu. Rev. Matter. Res.*, **40**, 179-211.

[118] **van der Zwaag, S. (Ed.)** (2007). *Self healing materials: An alternative Approach to 20 Centuries of materials science.* Springer, Dordrecht, The Netherlands.

[119] **Yuan, Y.C., Yin, T., rong, M.Z., Zhang, M.Q.** (2008).Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. *eXPRESS Polymer Letters*, **2**, 238-250.

[120] **Murphy, E.B., Bolanos, E., Schaffner-Hamann,C., Wudl, F., Nutt, S.R., Auad, M.L.** (2008). Synthesis and characterization of a single-component thermally remendable polymer network: Staudinger and Stille revisited. *Macromolecules*, **41**, 5203-5209.

[121] **O'Connor, K., Wool, R.** (1980). Optical studies of void formation and healing in styrene-isoprene-stryene block copolymer. *J.Appl. Phys.*, **51**, 5075-5079.

[122] **Wool, R., O'Connor, K.** (1981). Theory of crack healing in polymers. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953-5963.

[123] **Yamagushi, M., Ono, S., Okamoto, K.** (2009). Interdiffusion of dangling chains in weak gel and its application to self-repairing material. *Matter. Sci. Eng. B*, **162,** 189-194.

[124] **Blaiszik, B.J., Sottoos, N.R., White, S.R.** (2008). Nanocapsules for self-healing materials. *Compo. Sci.Technol.* **68,** 978-986.

[125] **Etches, J.A., Scholey, J.J., Williams, G.J., Bond, I.P., Mellor, P.H., Friswell, M.I., Lieven, N.A.J.** (2007). Exploiting functional fibers in advanced composite materials. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **18,** 449-458.

[126] **Brown, E.N., Sottos, N.R. and White, S.R.** (2002). Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Exp. Mech.*, **42**, 372-379.

[127] **Brown, E.N., White, S.R. and Sottos, N.R.** (2005). Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite-Part II: In situ self-healing, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2474-2480.

[128] **Brown, E.N., Sottos N.R. and White, S.R.** (2004). Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1703-1710.

[129] **Rule, J.D., Brown, E.N., Sottos, N.R., White, S.R. and Moore J.S.** (2005). Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials, *Adv. Mater.*, **17**, 205-208.

[130] **Rule, J.D., Sottos N.R. and White, S.R.** (2007). Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers, *Polymer*, **48**, 3520-3529.

[131] **Murphy, E.B. and Wudl, F.** (2010). The world of smart healable materials. *Progress in Polymer Science*, **35,** 223-251.

[132] **Dry, CM, Sottos, NR.** (1993). Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. In *Smart Structures and Materials 1993: Smart*

Materials, SPIE Proc., Feb. 1–4, 1916:438–44. Albuquerque, NM: Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.

[133] **Dry CM.** (1996). Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Compos. Struct.,* **35,** 263–269.

[134] **Kim, S., Lorente, S., Bejan, A.** (2006). Vascularized materials: tree-shaped flow architectures matched canopy to canopy. *J. Appl. Phys.* **100**, 63525.

[135] **Zhang, H.L., Lorente, S., Bejan, A.** (2007). Vascularization with trees that alternate with upside-down trees. *J. Appl. Phys.*, **101**, 94904.

[136] **Lorente S, Bejan A.** (2009). Vascularized smart materials: designed porous media for self-healing and self-cooling. *J. Porous Media*, **12**, 1-18.

[137] **Wang, K.M., Lorente, S., Bejan, A.** (2006). Vascularized networks with two optimized channel sizes. *J. Phys. D,* **39**, 3086–3096.

[138] **Williams, H.R., Trask, R.S., Bond, I.P.** (2007). Self-healing composite sandwich structures. *SmartMater. Struct.,* **16,** 1198–1207.

[139] **Williams, H.R., Trask, R.S., Bond, I.P.** (2008). Self-healing sandwich panels: restoration of compressive strength after impact. *Compos. Sci. Technol.,* **68**, 3171–3177.

[140] **Williams, G.J., Trask, R.S., Bond, I.P.** (2007). A self-healing carbon fiber reinforced polymer for aerospace applications. *Composites A,* **38**, 1525–1532.

[141] **Hansen, C.J., Wu, W., Toohey, K.S., Sottos, N.R., White, S.R., Lewis, J.A.** (2009). Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks. *Adv. Mater.,* **21**, 4143–4147.

[142] **Aragón, A.M., Wayer, J.K., Geubelle, P.H., Goldberg, D.E., White, S.R.** (2008). Design of microvascular flow networks using multi-objective genetic algorithms. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.,* **197**, 4399–4410.

[143] **Fujita, T., Watanabe, H. and Tanaka S.** (2007). Effects of salt addition on strength and dynamics of hydrophobic interactions, *Chemical Physics Letters,* **434**, 42–48.

[144] **Queiroz, J.A., Tomaz, C.T. and Cabral, J.M.S.** (2001). Hydrophobic interaction chromatography of proteins, *J. Biotechn.*, **87**, 143–159.

[145] **C. Tanford,** (1973). *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York.

[146] **Southall, N.T., Dill, K.A. and Haymet, A.D.J.** (2002). A View of the Hydrophobic Effect, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 521-533.

[147] **Pratt, L.R.** (2002). Molecular theory of hydrophobic effects: "She is too mean to have her name repeated, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **53**, 409-436.

[148] **Hummer, G., Garde, S., Garcia A.E. and Pratt. L.R.** (2000). New perspectives on hydrophobic effects, *Chem. Phys.*, **258**, 349-370.

[149] **Glass, J.E., (**1989). *Polymers in Aqueous Media: Performance through Association.* Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, DC.

[150] **Shalaby, S.W., McCormick, C.L. and Butler, G.B., (**1991). *Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications.* ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC.

[151] **Schulz, D.N. and Glass, J.E., (**1991). *Polymers as Rheology Modifiers.* ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC.

[152] **Candau, F., Biggs, S., Hill, A. and Selb, J.** (1994). Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 11-19.

[153] **Turner, S.R., Siano, D.B. and J. Bock**, (1985). Exxon Research & Engineering Company, United States.

[154] **Xue, W., Hamley, I.W., Castelletto, V. and Olmsted, P.D.** (2004). Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 47-56.

[155] **Dowling, K.C. and Thomas, J.K.** (1990). A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide-styrene block copolymers, *Macromolecules*, **23**,1059-1064.

[156] **Branham, K.D., Middleton, J.C. and McCormick, C.L.** (1991). Photophysical and Rheological Properties of Naphthalene-Labeled Water-Soluble Copolymers Polymerized in Surfactant Solution, *Polymer Preprints*, **32** (1), 106.

[157] **Ezzell, S.A. and McCormick, C.L.** (1992). Water-soluble copolymers. 39. Synthesis and solution properties of associative acrylamido copolymers with pyrenesulfonamide fluorescence labels, *Macromolecules*, **25**, 1881-1886.

[158] **Branham, K.D., Shafer, G.S., Hoyle, C.E. and McCormick, C.L.** (1995). Water-Soluble Copolymers. 61. Microstructural Investigation of Pyrenesulfonamide-Labeled Polyelectrolytes. Variation of Label Proximity Utilizing Micellar Polymerization, *Macromolecules,* **28**, 6175-6182.

[159] **Gao, B., Guo, H., Wang, J. and Zhang, Y.** (2008). Preparation of hydrophobic association polyacrylamide in a new micellar copolymerization system and its hydrophobically associative property. *Macromolecules,* **41**, 2890-2897.

[160] **Jiang, G., Liu, C., Liu, X. Chen, Q, Zhang, G., Yang, M., Liu, F.** (2010). Network structure and compositional effects on tensile mechanical properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength. *Polymer*, **51**, 1507-1515.

[161] **Tuncaboylu D.C., Sahin M., Argun A., Oppermann, .W., Okay O.** (2012). Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants. *Macromolecules*, **45**, 1991-2000.

[162] **Saçak, M.** (2005). *Bölüm 5, Polimer Teknolojisi.* Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.

[163] **Cui, J., Lackey, M.A., Madkour, A.E., Saffer, E.M., Griffin,M.D., Bhatia, S.R., Crosby, A.J., Tew, G.N.** (2012). Syntetically simple, highly resilient hydrogels. *Macromolecules,* **13,** 584-588.

ÖZ GEÇMİŞ



Ad Soyad: Aslıhan ARĞUN

Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli - 22.10.1985

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, MASLAK/İSTANBUL

E-Posta: asliargun@itu.edu.tr

Lisans: Gazi Üniversitesi - Kimya

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- Tuncaboylu D.C., **Argun A.**, Sahin M., Sari M., Okay O., 2012: Structure optimization of self-healing hydrogels via hydrophobic interactions. *Polymer* 53 (24), 5513-5522 (2012)

- Tuncaboylu D.C., Sahin M., **Argun A.**, Oppermann W., Okay O., 2012: Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants. *Macromolecules* 45 (4), 1991-2000 (2012)

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Argun A**., Tuncaboylu, C. D., Okay O., 2012: Hidrofobik Modifiye Poliakrilamid Hidrojelinin Biyomimetik Kendini Onarma Davranışı. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - BİYOMUT 2012, 17. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı,* Ekim 03-05, 2012 Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

- **Arğun A.**, Tuncaboylu C. D., Okay O., 2012: Hidrofobik Modifiye Poliakrilamid Hidrojellerinin Mekanik Özelliklerine Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Etkisi. (Poster Sunumu) *Ulusal Kongre - 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi*, Eylül 05-08, 2012 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi , Çanakkale, Türkiye

▪ **Arğun A.**, Tuncaboylu C. D., Okay O., 2012: Effect of Surfactant Concentration on The Mechanical Properties of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Hydrogels. (Poster Sunumu) *Uluslararası Kongre - IUPAC MACRO 2012, World Polymer Congress,*Haziran 24-29, 2012 Virginia Tech, Blacksburg,VA, ABD

▪ Tuncaboylu C. D., **Arğun A**., Okay O., 2012: Self-healing Hydrogels via Hydrophobic Associations. (Sözlü Sunum) *Uluslararası Kongre - IUPAC MACRO 2012 – World Polymer Congress,*Haziran 24-29, 2012 Virginia Tech, Blacksburg,VA, ABD.

▪ **Argun A**., Tuncaboylu, C. D., Okay O., 2011: Effect of temperature and electrolyte concentration on solubilization of hydrophobic monomers. (Poster Sunumu) *Uluslararası Kongre - Polymer for Advances Technologies,* Ekim 2-5, 2011 Lodz, Polonya.

▪ **Argun A**., Tuncaboylu, C. D., Okay O., 2011: Solubilization of Large Hydrophobes in Worm-Like Micelles: Effects of Temperature and Electrolyte Concentration. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - One Day Workshop: Recent Advances in Synthetic and Biological Gels,* Eylül 21, 2011 İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

▪ **Argun A**., Tuncaboylu, C. D., Okay O., 2011: Miseller Polimerizasyonu: Hidrofobik Monomerlerin Çözünürlüğüne Elektrolit ve Sıcaklık Etkisi. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - 25. Ulusal Kimya Kongresi,* Haziran-Temmuz 26-02, 2011 Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.