İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLAMİD POLİMERİZASYON SÜRECİNİN FLORESAN MOLEKÜLLER ARACILIĞI İLE EŞZAMANLI OLARAK TAKİBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nihan UYSAL
(509041111)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yaşar YILMAZ
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Ahmet Togo GİZ (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Orhan GÜNEY (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden itibaren bana her zaman destek olan değerli hocam Doç. Dr. Yaşar YILMAZ'a bu tez çalışması vasıtasıyla teşekkür etmek istiyorum. Yorulmak bilmeden, azimle çalışan, başaran, her zaman-her konuda yardımcı olan ve aynı zamanda insanlığı ile de bana örnek olan hocamla umarım daha birçok güzel çalışmalar yapacağız.

Ayrıca, MOSpekt Laboratuarında çalışan, emek veren herkese, özellikle Ali Gelir'e, deneysel çalışmalarımda yardımlarından dolayı teşekkür ediyorum.

Beni yetiştiren, arkamda hep varlıklarını, desteklerini hissettiğim annem, babam ve abim... Bana doğruluğu, çalışmayı öğrettiğiniz için ve hep güzel şeyler yaşattığınız için sizlere çok teşekkürler. Sizlerin bana verdiği huzur ve güven sayesinde umarım daha çok ilerleyeceğim. Bu tez çalışmasında uzaklarda da olsa desteğini, sevgisini hep hissettiren Fuat Onur Kızıldereli'ye ve ayrıca bana destek olan bütün arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Haziran 2007, **Nihan Uysal**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	**ii**
İÇİNDEKİLER	**iii**
KISALTMALAR	**iv**
TABLO LİSTESİ	**v**
ŞEKİL LİSTESİ	**vi**
SEMBOL LİSTESİ	**viii**
ÖZET	**ix**
SUMMARY	**x**
1. GİRİŞ	**1**
2. TEORİK ALTYAPI	**3**
2.1 Akrilamid	3
2.2 Floresans	5
2.3 Piranin	5
3. DENEYLER VE YORUMLAR	**8**
4. POLİMERLEŞME SÜRECİNİN TEORİK OLARAK MODELLENMESİ	**18**
5. POLİMER TABANLI pH-METRE TASARIMI	**26**
6. SONUÇLAR	**32**
KAYNAKLAR	**33**

KISALTMALAR

APS	: Amonyumpersulfat
BIS	: Bisakrilamid
M	: Molarite
mM	: Milimolar
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
POH	: Piranin molekülü
(POH)*	: Uyarılmış piranin molekülü
P4	: Pirentetrasülfonikasit
TEMED	: Tetrametilendiamin

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1 **:** Polimerleşme deneylerinde kullanılan kimyasallar ve bunların çözelti içerisindeki miktarları..... 9

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 **:** Akrilamidin polimerleşme mekanizması..... 4
Şekil 2.2 **:** Aromatik moleküllere ait enerji diyagramı (Jablonski Diagramı)..... 5
Şekil 2.3 **: a)** Piren molekülü **b)** Piren molekülünün floresan spektrumu... 5
Şekil 2.4 **:** Piranin molekülü..... 6
Şekil 2.5 **:** Piranin molekülünün **a)** uyarılma spektrumu **b)** soğurma spektrumu..... 6
Şekil 2.6 **:** Piranin molekülünün ışımalı ve ışımasız geçiş şeması..... 7
Şekil 2.7 **:** Piranin molekülünün değişik pH değerlerinde floresans spektrumu..... 7
Şekil 3.1 **:** MOSpekt Laboratuarında kullanılan Floresan Spektrometresi ve Ocean Optics USB2000 Spektrofotometresi..... 8
Şekil 3.2 **: a)** Akrilamid polimerleşmesi sırasında piranin spektrumundaki değişim. **b)** Polimerleşme süresince değişik akrilamid derişimlerinde kısa dalga boyundaki (406nm'den 427nm'ye) kayma..... 10
Şekil 3.3 **:** Polimerleşme süresince pH değişimi..... 11
Şekil 3.4 **: a)** Değişik pH'larda şişirilmiş 1M akrilamid jelinin spektrumları, **b)** Jelin şişirildiği sulardan alınan spektrumlar..... 12
Şekil 3.5 **: a)** 0,6M akrilamid jelinin saf su ile şişirilmeden önce ve en son şişmiş halde alınan spektrumları, **b)** 0,2M lineer akrilamid polimer çözeltisinin seyreltilmeden önceki ve sonraki spektrumları, **c)** 0,45M lineer akrilamid polimer çözeltisinin metanolle çöktürülmeden önce ve sonraki spektrumları..... 13
Şekil 3.6 **: a)** P4 molekülü **b)** P4 çözeltisinin floresan spektrumu..... 14
Şekil 3.7 **: a)** 1M akrilamidin P4 varlığında polimerleşmesi sırasında önce ve sonra alınan spektrumlar, **b)** Aynı jel saf su ile yıkanırken jelden alınan spektrumlar..... 15
Şekil 3.8 **: a)** İçerisinde saf akrilamid jeli bulunan piranin çözeltisinin floresan spektrumları, **b)** Piranin difüze eden akrilamid jelinin spektrumları..... 16
Şekil 3.9 **:** Akrilamid polimerleşmesi sırasında piranin ile akrilamid arasındaki etkileşmelerin şematik olarak tasviri..... 17
Şekil 4.1 **:** Polimerleşme süresince şiddetlerin zamanla değişimi..... 18
Şekil 4.2 **:** Düzeltilmiş floresan şiddetlerin zamanla değişimi..... 19
Şekil 4.3 **:** Piraninin **a)** "1-*bacaktan*", **b)** "2-*bacaktan*", **c)** "3-*bacaktan*" ve **d)** "4-*bacaktan*" polimer zincirlerine bağlanma olasılıkları.... 23
Şekil 4.4 **:** Düzeltilmiş floresan şiddetlerle teorik hesapların karşılaştırılması..... 24
Şekil 4.5 **:** Düzeltilmiş floresan şiddet, teorik eğri ve monomer dönüşümünün zamanla değişimi..... 25

Şekil 5.1 **: a)** Piranin difüze edilmiş 1M akrilamid jelinin değişik pH değerlerindeki floresan spektrumu, **b)** I_{445}/I_{512} oranının pH'a bağlı olarak değişimi..... 27
Şekil 5.2 **:** Değişik pH değerlerine sahip çözeltilere daldırılan jelin I_{445}/I_{512} oranının zamanla değişimi..... 28
Şekil 5.3 **:** 1M ve 4M jellerin I_{445}/I_{512} oranının pH ile değişimi..... 29
Şekil 5.4 **:** Farklı kalınlıklara sahip 4M akrilamid jelinin I_{445}/I_{512} oranının pH ile değişimi..... 30
Şekil 5.5 **: a)** 1M akrilamid jelinin saf suda bekletilmeden önce ve 4 hafta saf suda bekletildikten sonra şiddetlerinin oranının pH ile değişimi, **b)** 4M akrilamid jelinin saf suda bekletilmeden önce ve 1 hafta saf suda bekletildikten sonra şiddetlerinin oranının pH ile değişimi..... 31

SEMBOL LİSTESİ

$R^{\bullet}$: Serbest radikal

S_1 : Birinci uyarılmış enerji seviyesi

S_0 : Elektronik temel seviye

T_1 : Birinci uyarılmış triplet seviye

$P_{PyO^{\bullet}}$: Radikal hale gelmiş APS ile piraninin karşılaşma olasılığı

N_{Py} : Çözeltideki piranin sayısı

N_{APS} : Çözeltideki APS sayısı

N_{Top} : Çözeltideki toplam molekül sayısı

ε : Serbest radikalin piraninle karşılaşması durumunda onunla reaksiyona girme olasılığı

η : APS'nin serbest radikal hale gelme olasılığı

f : Piranin molekülündeki fonksiyonel grup sayısı

p : Polimere dönüşmüş monomer sayısının toplam molekül sayısına oranı

P_n^1 : Piranin molekülünün uzunluğu n olan herhangi bir poliakrilamid zincirinin başında veya sonunda bulunma olasılığı

P_{nk}^2 : Herhangi bir uzunluktaki zincirin başına ya da sonuna bağlı olan piraninin k uzunluğunda bir akrilamid zinciri üzerindeki, k monomerden herhangi biri üzerindeki pozitif yüklü amid gruplarıyla SO_3^- üzerinden elektrostatik bağ yapma olasılığı

P_{nkl}^3 : n uzunlukta bir zincire kimyasal olarak bağlı olan Piraninin üzerindeki üç SO_3^- grubundan biriyle hem k hem l uzunlukta iki zincirle, zincirler üzerindeki herhangi bir monomerle aynı anda SO_3^- üzerinden elektrostatik bağ yapma olasılığı

P_{nkrl}^4 : Bir uçtan kimyasal olarak bağlı bir piraninin hem k hem l hem de r uzunlukta üç zincirle, zincirler üzerindeki herhangi bir monomerle SO_3^- üzerinden etkileşme olasılığı

$N(t)$: t anında reaksiyon kabında bulunan (reaksiyona girmemiş) monomer sayısı

N_{MO} : Reaksiyonun başlangıcındaki monomer miktarı

ϕ_0 : Başlangıçtaki monomer sayısının toplam molekül sayısına oranı

$N_p(t)$: t anında polimere dönüşmüş olan monomer miktarı

AKRİLAMİD POLİMERİZASYON SÜRECİNİN FLORESAN MOLEKÜLLER ARACILIĞI İLE EŞZAMANLI OLARAK TAKİBİ

ÖZET

Günümüzde değişik yöntemler olmasına rağmen, bunlardan neredeyse hiçbiri polimerleşme sürecini etkilemeden polimer dönüşümünü büyük bir kesinlikle ve *eşzamanlı* olarak izlemeye imkân vermemektedir. Bu tez çalışmasında, bu problemin çözümü için aromatik moleküllerin emisyon ve soğurma spektrumları ve uyarılmış durum ömürlerindeki değişimlerin gözlenmesi ve bu yolla içinde bulundukları ortamların özelliklerinin yorumlanmasına dayanan spektroskopik yöntemler denenmiştir.

Monomer olarak kullanılan akrilamid çözeltisinin içerisine çok az miktarda piranin izleyici molekülü konup, bu molekülün floresan emisyon spektrumu izlenerek akrilamid polimerleşme reaksiyonunun eşzamanlı olarak incelenebileceği gösterilmiş ve bu yöntemin diğer birçok monomer sistemi için de uygulanabileceği öngörülmüştür.

Piranin molekülü üzerinde bulunan *OH* yan grubu radikal eklenme yoluyla akrilamid polimer zincirlerinin uç gruplarına kimyasal olarak bağlanmakta ve piranin üzerindeki üç adet SO_3^- yan grupları ise poliakrilamid zincirleri üzerindeki pozitif yüklenmiş amid grupları ile elektrostatik olarak etkileşmektedir. Kimyasal bağlanma sonucunda piranin spektrumu 515nm'den 406nm'ye kaymakta, elektrostatik etkileşmeler ise 406nm'deki spektrumun reaksiyon boyunca yaklaşık 430nm civarına kaymasına sebep olmaktadır.

Floresan ışık şiddetindeki değişim, yaptığımız teorik modellemeler ve monomer dönüşümü deneyleri ile karşılaştırılmış ve floreasan ışık şiddetinin reaksiyon süresince monomer dönüşümü ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Yaptığımız teorik model deneysel sonuçlar ile oldukça iyi bir şekilde örtüşmüştür.

Tez çalışmasının bir bölümünde ise akrilamid jeli içerisinde tuzaklanmış piraninin floresan spektrumundaki tepelerin pH duyarlılığından faydalanarak 0–5 aralığında sulu çözeltilerin pH'ını ölçebilen oldukça hassas bir pH metre tasarlanmıştır.

REAL-TIME MONITORING OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION VIA FLUORESCENT MOLECULES

SUMMARY

Nowadays, although there exist many methods for monitoring polymerization almost none of them is able to monitor the polymerization process in real-time with great precision. To solve this problem we have tested, in this thesis, the spectroscopic methods based on the interpretation of the change in the emission and the absorption spectra, and viewing the lifetimes of injected fluoroprobes to monitor the change in their microenvironment.

Pyranine fluoroprobe in trace amount was placed in the acrylamide pre-polymer solution and fluorescence spectra of this fluoroprobe were monitored. It was shown that *real time* monitoring of the free radical polymerization of acrylamide can be performed by this method, and it is anticipated that this method can also be used for many kinds of monomers.

Pyranine binds chemically to the functional ends of the growing polymer chains over *OH* groups via radical addition, and, at the same time, three SO_3^- groups on the probe molecule electrostatically interact with the regions of excess positive charges appeared on the amide groups of the polyacrylamide chains due to the protonation effect produced by water. Chemical bonding cause a shift, from 515 to 406nm in maxima of the emission spectra, and the electrostatic interactions cause the shift in the maxima from 406nm to approximately 430nm during the reaction.

The change in the fluorescence intensity is compared with our theoretical models and monomer conversion experiment, and it was observed that fluorescence intensity is directly proportional to the monomer conversion measured during the polymerization. Our theoretical model was agreed best with the experimental results.

In the one part of this thesis, we have designed a very sensitive pH-meter which is able to work in aqueous media of $0<pH<5$, by using the pH sensitivity of the peaks appeared in the fluorescence spectra of the pyranine which was incorporated in polyacrylamide thin slab gels.

1. GİRİŞ

Polimerleşme sürecinin eşzamanlı olarak takip edilmesi reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve birçok fiziksel büyüklüğün hesaplanabilmesi açısından son derece önemlidir. Günümüzde ışık saçılması, nötron saçılması, yoğunluk değişimine dayanan dilatometrik ölçüm yöntemleri, diferansiyel kalorimetrik tarama yöntemi (DSC), reaksiyonun farklı aşamalarında durdurulan örneklerin çöktürüldükten sonra polimerik kısmın kütlelerinin ölçülmesi (gravimetrik yöntem veya makroskopik ölçüm yöntemi) gibi yöntemler olmasına rağmen bunlardan neredeyse hiçbiri *eşzamanlı* ölçümlere imkân verebilecek yöntemlerden değildir. Bu yöntemler ya ancak düşük polimer derişimlerinde ya da reaksiyonun ilk aşamalarında uygun sonuçlar vermekte veya büyük ölçüm hataları içermektedir.

Polimer biliminde, 1979'dan itibaren lüminesans deney tekniklerinin geliştirilmesi ile moleküler boyutta etkileşmelerin izlenmesi konusunda büyük ilerlemeler olmuştur.

Karbon atomlarının doğası çok sayıda aromatik molekül oluşturulabilmesine izin vermektedir. Aromatik moleküller ilginç spektroskopik özelliklere sahiptir. Bu maddeler uygun dalga boyunda ışıkla uyarıldığında kararlı duruma geçerken "floresan" veya "fosforesan" (lüminesan) ışık yayınlamaktadır. Aromatik moleküllerin emisyon spektrumları ve uyarılmış durum yaşam süreleri moleküllerin içinde bulunduğu ortama bağlı olarak değişmektedir. Spektroskopik özelliklerdeki bu değişimlerden yararlanarak, molekülün içinde bulunduğu ortam hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır.

Lüminesans deney tekniklerdeki gelişmeler polimer çalışmalarını da etkilemiş ve özellikle son yirmi yıl içerisinde bu konuda hem dünya da hem de ülkemizde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Jellerde şişme [1,2], sol-gel geçişleri [3-6], hacim faz geçişleri [7], camsı geçişler [8,9], hetero jellerin çökmüş durum fazları arasındaki geçişler [10], jellerde hafızalandırma işlemleri [11] ve aromatik grup içeren monomerlerin polimerleşmesi [12] ve jelleşmesi gibi çalışmalar floresan özellik gösteren izleyici moleküller aracılığıyla gerçekleştirilmiş ve dünya literatüründeki yerini almıştır.

Buna karşın, günümüzde polimerleşme reaksiyonunu eş zamanlı olarak ve polimerleşen sistemi etkilemeden büyük kesinlikle izlemenin yolu henüz bulunmuş

değildir. Bazı özel durumlar için, mesela, monomerlerin kendisinin floresan özelliğe sahip olduğu bazı sistemler [12] veya ancak sol-gel geçiş noktaları civarındaki bazı çalışmalar [3-6] için bu mümkün olsa dahi bu teknik henüz genelleştirilememiştir.

Bununla birlikte, çok sayıda ve farklı özelliklerde aromatik molekülün var olması bu tekniğin gelişebilmesi konusundaki ümitleri devam ettirmektedir. Bu tez çalışması sırasında yaptığımız çalışmalarda, molekül yapısı Şekil. 2.4'de gösterilen piranin (8-hydroxypyrene-1, 3,6-trisulfonic acid, trisodium salt) molekülünün akrilamid serbest radikal polimerleşme ve jelleşme sürecinin izlenmesinde başarıyla kullanılabilecek bir aday molekül olduğu anlaşılmıştır. Akrilamid çözeltisinin içerisine piranin izleyici molekülü konup, bu molekülün floresan emisyon spektrumu izlenerek akrilamidin polimerleşme reaksiyonunun eşzamanlı olarak incelenebileceği gösterilmiş ve bu yöntemin diğer birçok monomer sistemi içinde uygulanabileceği öngörülmüştür. Bu yöntemde piranin molekülü üzerinde bulunan *OH* yan grubu radikal eklenme yoluyla akrilamid zincirlerinin uç gruplarına kimyasal olarak bağlanmakta ve bunun sonucunda piraninin floresan spektrumu 515nm'den 406nm'ye kaymaktadır. Aynı zamanda, izleyici molekül (piranin) üzerindeki üç SO_3^- yan gurubu, akrilamid zincirleri üzerinde bulunan ve zincirin suyla etkileşmesi sebebiyle pozitif olarak yüklenen amid gruplarıyla elektrostatik olarak etkileşmekte ve bunun sonucunda 406nm'deki tepenin polimerleşme süresince adım-adım 430nm civarına kaymasına sebep olmaktadır.

Deneylerle ulaştığımız bu sonuçlar yapmış olduğumuz teorik modellemeler ve diğer yöntemlerle de desteklenmektedir. Sonuç olarak floresan ışık şiddetindeki değişim takip edilerek polimerleşme sürecine ait ortalama küme büyüklüğü (veya polimerleşme derecesinin ağırlık ortalaması) [4], reaksiyon hız sabiti gibi bazı fiziksel parametreler reaksiyon süreci boyunca eş zamanlı olarak ölçülebilmektedir.

Çalışmanın ilk bölümünde akrilamid ile piranin etkileşimleri anlatılmış ve daha sonra teorik hesaplarla yapılan deneyler karşılaştırılmıştır. Çalışmanın uygulamaya yönelik kısmında ise akrilamid jeli içerisinde tuzaklanmış piranin moleküllerinin pH duyarlılığından faydalanarak 0–5 aralığında çalışan bir pH metre tasarlanmıştır.

2. TEORİK ALTYAPI

Birbirine kimyasal bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeye monomer adı verilir. Monomerlerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları uzun zincir şeklindeki yapılar ise polimeri oluşturmaktadır.

*Lineer (doğrusal) polimer*de monomerler düz bir zincir şeklinde bulunurlar, eğer monomerler dallı yapıda bir araya gelmişlerse *dallanmış polimer* adını alırlar. Ortamda çapraz bağlayıcı olduğunda, çapraz bağlayıcı molekül derişiminin kritik bir değerin üzerinde olması durumunda üç boyutlu bir ağ yapı oluşur. Oluşan bu yapıya polimerik jel ya da kısaca *jel* denir. Sistemin polimerik bir çözelti durumundan jel durumuna geçişi ise literatürde sol-gel faz geçişi olarak adlandırılmaktadır. [13-16]

Polimerleşme süreci farklı yollarla oluşmaktadır. *Basamaklı polimerizasyon*da (kondensasyon polimerizasyonu) iki monomer etkileşerek ortama yeni bir molekül açığa çıkarırlar. Bir diğer yol ise *katılma polimerizasyonu*dur, burada monomerler polimer zincirlerine birer-birer ve hızla katılırlar. Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden biri serbest radikallerden (çiftlenmemiş elektronu bulunan bileşikler) faydalanmaktır. Bu yönteme *radikalik katılma polimerizasyonu* adı verilir. Katılma polimerizasyonu iyonik karakterli aktif merkezlerden de başlayabilir buna ise *iyonik katılma polimerizasyonu* adı verilir. [17]

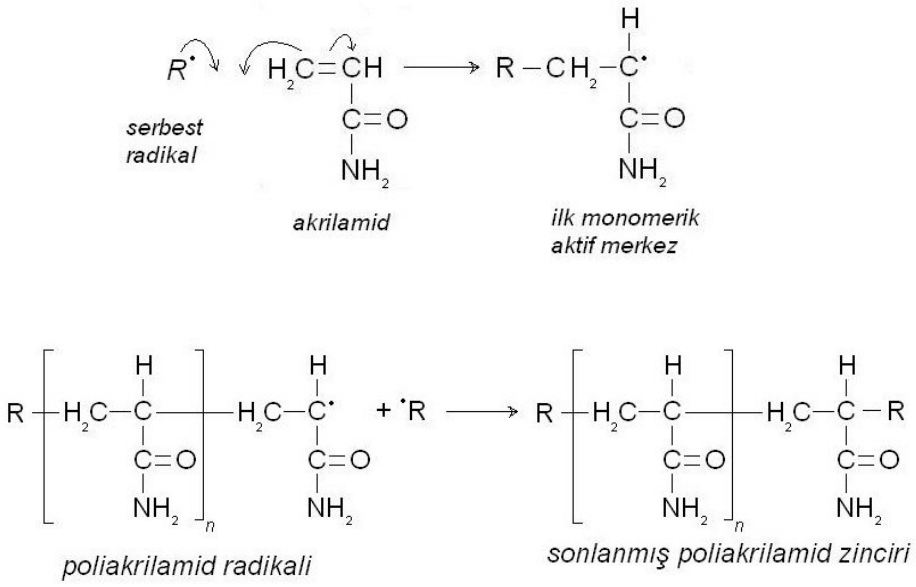
Bu çalışmada incelenecek olan akrilamid monomeri Şekil 2.1'de gösterildiği gibi radikalik katılma polimerizasyonu ile polimerleşmektedir yani ortamdaki serbest radikaller akrilamid monomerini aktif hale getirip polimerleşme reaksiyonunu gerçekleştirir. Akrilamid monomerinin genel özellikleri aşağıdaki bölümde verilmiştir.

2.1 Akrilamid

Yüksek molekül ağırlığı olan akrilamid, beyaz kristal görünüşlü bir katıdır ve suda çözünürlüğü oldukça yüksektir. Molekül yapısındaki çift bağlar sayesinde polimerleşme reaksiyonu verir. Kolay işlenebilmesi ve serbest radikal başlatıcılarla da kolayca polimerleşebilmesi gibi özelliklerinden dolayı bilimsel araştırmalarda tercih edilir.

Poliakrilamid, Diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, artık suların temizlenmesinde, kâğıt yapımında katkı maddesi olarak, fotoğraf ve polyester film yapımında ve daha birçok alanda katkı maddesi olarak kullanılır. [18]

Akrilamidin polimerleşme mekanizması Şekil 2.1'de verildiği gibi özetlenebilir. Burada, ortamdaki serbest radikaller, R˙, akrilamidin yapısındaki çift bağı kırarak akrilamidi aktif hale getirirler. Ortamdaki diğer akrilamid monomerleri de aktif hale gelmiş monomerlerle etkileşerek bunlara bağlanır ve böylece akrilamid zinciri oluştururlar. Zincir ortamda tekrar bir radikalle karşılaşırsa sonlanır. [19]



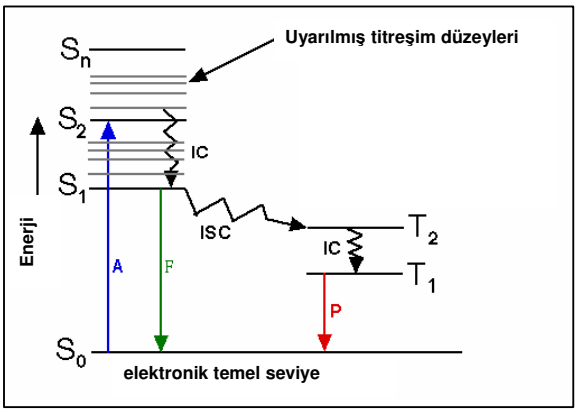
Şekil 2.1 Akrilamidin polimerleşme mekanizması

Bu çalışmada akrilamid monomerinin serbest radikal polimerleşme sürecini incelemek için piranin aromatik molekülünün floresan özelliklerinden faydalanılacaktır. Bu sebeple aşağıdaki bölümde floresans konusunda kısa bir bilgi verilmektedir.

2.2 Floresans

Aromatik bir molekül uyarıldığı zaman enerjisini ışımasız (aldığı enerjiyi titreşim enerji seviyeleri üzerinden ortama ısı olarak aktarmak yoluyla) veya ışımalı geçiş yaparak (ışık yayarak) verir ve temel seviyeye geri döner. Aromatik moleküllerin uygun bir ışıkla uyarılması sonucu temel seviyeye geri dönmesi sırasında yaydıkları ışık floresans ya da fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Floresans aynı katlılığa (aynı spin yönelimine) sahip durumlar arasında ($S_j \rightarrow S_i$, $S_j \rightarrow S_0$ veya $T_j \rightarrow T_i$ gibi) olurken, fosforesans farklı spin yönelimine sahip durumlar arasında (genelde $T_1 \rightarrow S_0$)

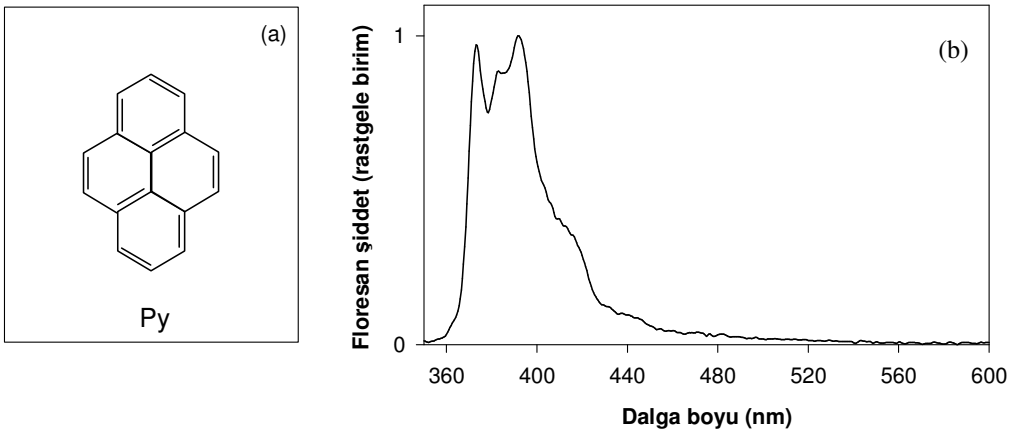
meydana gelir. Pratikte genellikle floresansın $S_1 \rightarrow S_0$ durumu gözlenir. Floresans emisyon spektrumu S_1'den ortaya çıktığından dolayı karakteristiği uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Uyarılmış durumdan titreşimle sönmeden kaynaklanan enerji kaybı olduğundan emisyon eksitasyona göre daha düşük enerjiye doğru kayar. [20-22]



Şekil 2.2 Aromatik moleküllere ait enerji diyagramı (Jablonski Diagramı)

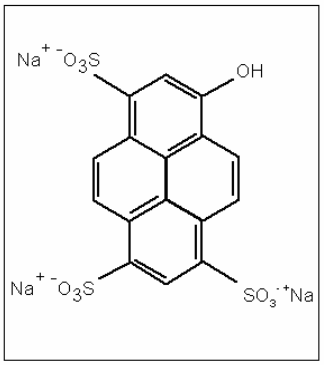
2.3 Piranin

Şekil 2.3'de görülen piren molekülünün türevi olan piranin (POH, 8-hydroxypyrene-1, 3,6-trisulfonic acid, trisodium salt) pirenden farklı olarak üç SO_3Na ve bir OH grubuna sahip bir moleküldür. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, suda çözündüğünde SO_3Na gruplarındaki sodyum çözülerek çevre iyonu haline gelmekte ve moleküle bağlı olan SO_3 grubu ise SO_3^- iyonu haline gelmektedir



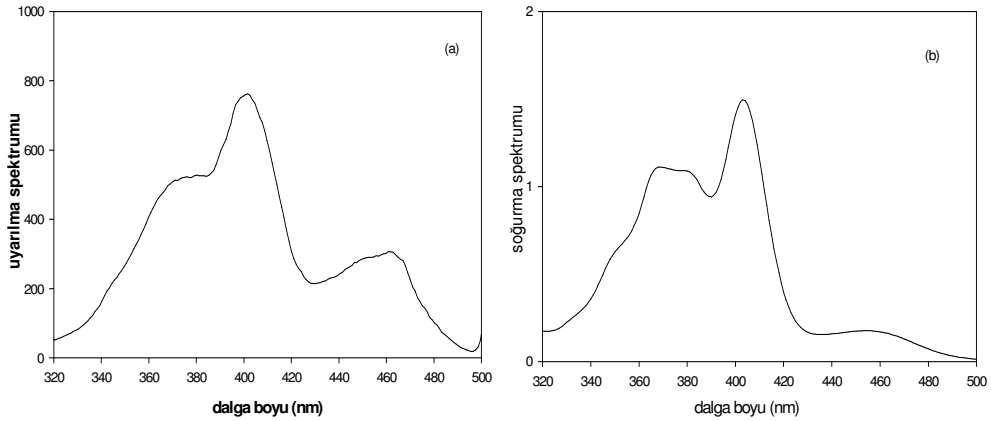
Şekil 2.3 a) Piren molekülü **b)** Piren molekülünün floresans spektrumu

Piranin molekülünün soğurma ve uyarılma spektrumları Şekil 2.5'te verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi uyarılma ve soğurma spektrumlarında en yüksek şiddet 400nm dalga boyunda olmaktadır. Yani molekül, bu dalga boyundaki ışığı soğurur ve bu yolla daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır.



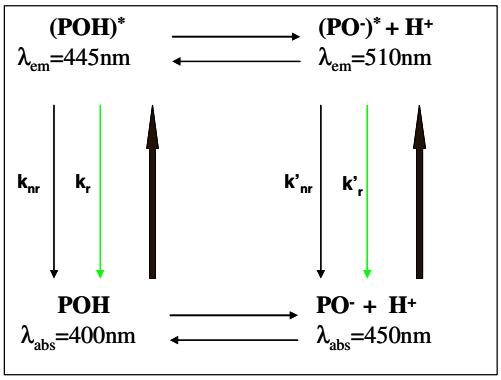
Şekil 2.4 Piranin molekülü

Piranin molekülü *OH* grubu içermesinden dolayı, molekülün emisyon spektrumu içinde bulunduğu ortamın pH'ı hakkında bilgi vermektedir. Piranin molekülü uyarıldığında, $(POH)^*$, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, k_r olasılığı ile 445nm'de floresan ışığı yayabilir ya da k_{nr} olasılığı ile ışımasız geçiş yaparak taban duruma dönebilir. Bunun yanı sıra $(POH)^*$, H^+ iyonunu serbest bırakarak $(PO^-)^*$ şekline dönüşerek 510nm dalga boyunda floresan ışığı yayınlayabilir. Bu olay ters olarak da gözlenebilir yani $(PO^-)^*$ ve H^+ iyonları birleşip $(POH)^*$ oluşabilir.[23]



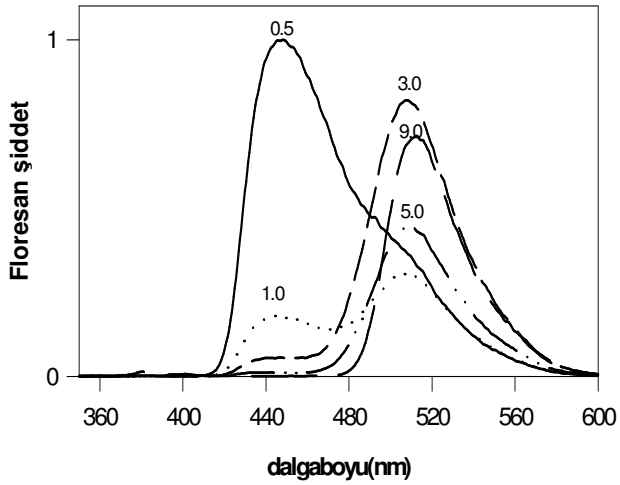
Şekil 2.5 Piranin molekülünün **a)** uyarılma spektrumu **b)** soğurma spektrumu

Piranin molekülünün bu farklı geçiş olasılıkları ortamın pH'ının bir fonksiyonudur. Şekil 2.7'den görüldüğü gibi, pH<1 iken piranin molekülü sadece 445nm dalga boyunda maksimumu olan bir emisyon vermektedir.



Şekil 2.6 Piranin molekülünün ışımalı ve ışımasız geçiş şeması

pH> 5 iken ortamda H^+ iyonları derişimi $(PO^-)^*$ anyonunu yarı ömrü içerisinde tekrar protone etmek için yeterli olmadığından sadece 510nm dalga boyunda tepe görülmektedir. 1<pH<5 iken piranin 400nm'lik ışık ile uyarıldığında hem 445nm hem de 510nm dalga boyunda emisyon tepeleri gözlenmektedir. Bu iki tepenin bağıl şiddeti ortamın pH'ına ve diğer fiziksel özelliklerine bağlı olmakla birlikte 1<pH<5 aralığında 445nm'deki şiddetin 510nm'deki şiddete oranı 0,2'yi geçmemektedir. [4,24]



Şekil 2.7 Piranin molekülünün değişik pH değerlerinde floresans spektrumu

3. DENEYLER VE YORUMLAR

Deneysel çalışmalarda, örneği, seçilen dalga boyuyla uyarmak için Perkin Elmer Floresan Spektrometresi 204 ve örnekten yayılan emisyon ışığını toplayıp bilgisayara aktarmak için ise Ocean Optics USB2000 Spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu spektrofotometrenin dalga boyu aralığı 180-1100nm'dir. Bu spektrometrede değişik dalga boylarında sistemi uyarmak mümkün olmakta ve spektrofotometre ile 6 farklı dalga boyundaki emisyon şiddetlerinin zamanla değişimi aynı anda gözlenebilmektedir. Piranin molekülü ile yapılan deneylerde uyarma dalga boyu 400nm olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1 MOSpekt Laboratuarında kullanılan Floresan Spektrometresi ve Ocean Optics USB2000 Spektrofotometresi.

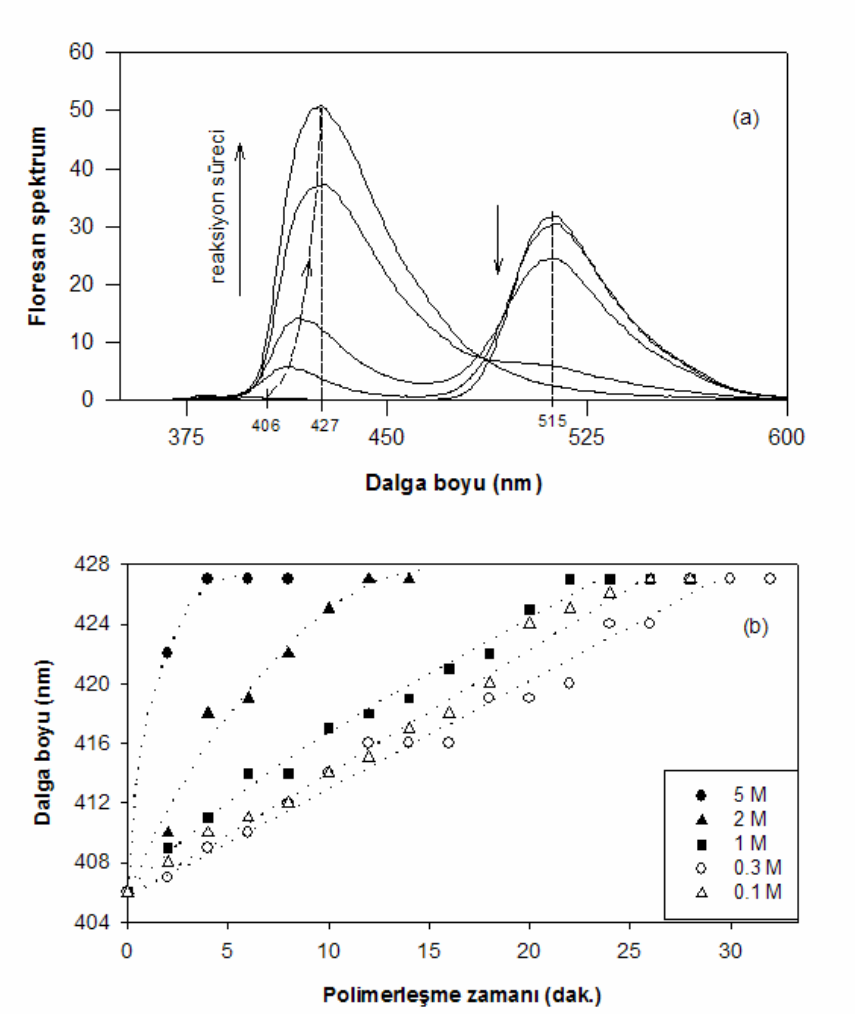
Yapılan deneylerde monomer olarak akrilamid (CH_2=$CHCONH_2$), başlatıcı olarak APS (amonyum persulfat $(NH_4)_2S_2O_8$), çapraz bağlayıcı olarak BIS (N,N'-Methylenebisacrylamide $(H_2C$=$CHCONH)_2CH_2$)), hızlandırıcı olarak ise TEMED (Tetramethylethylenediamine, $C_6H_{16}N_2$) kullanılmıştır. 60^oC ve üzerinde yapılan deneylerde ise hızlandırıcı kullanmaya gerek kalmadan polimerleşme gerçekleştiğinden TEMED kullanılmadan, polimerleşme reaksiyonu boyunca deney 60^oC'de yapılmıştır. Deneylerde kullanılan örnekler ve içerdikleri kimyasalların miktarları Tablo 3.1'de verilmektedir. Yapılan deneylerde çözelti hazırlandıktan sonra çözeltiden 10 dakika süreyle azot geçirilmiş ve daha sonra ölçümlere başlanmıştır.

Tablo 3.1 Polimerleşme deneylerinde kullanılan kimyasallar ve bunların çözelti içerisindeki miktarları

Aromatik molekül	Örnek No	AAm [M]	BIS [mM]	APS [mM]
Piranin (10^{-4}M)	1	5,00	73,30	35,40
	2	2,00	29,30	14,10
	3	1,00	14,60	7,10
	4	0,60	8,80	4,20
	5	0,50	0,00	3,50
	6	0,45	0,00	3,10
	7	0,30	4,40	2,10
	8	0,20	0,00	1,40
	9	0,10	1,40	0,70
P4 (10^{-4} M)	10	1,00	14,60	7,10
-	11	4,00	58,70	28,30
	12	2,00	29,30	14,10
	13	1,00	14,60	7,10

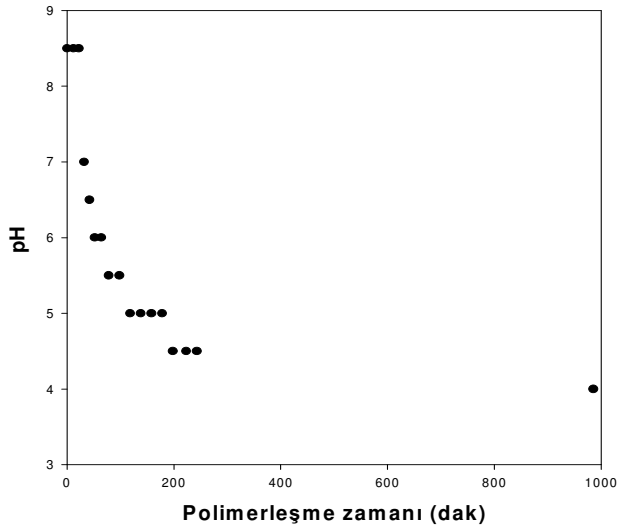
10^{-4}M piranin içeren 2M akrilamid'in (Örnek 2) polimerleşme sürecinde, piraninin emisyon spektrumundaki değişim Şekil 3.2(a)'da gösterilmektedir. Bu deneyde piranin molekülü daha önce belirtildiği gibi 400nm dalga boyunda ışıkla uyarılmakta ve farklı polimerleşme zamanlarında emisyon spektrumu kaydedilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ilk başta sadece 515nm dalga boyunda emisyon tepesi gözlenirken daha sonra 406nm'de yeni bir tepe ortaya çıkmaktadır. Polimerleşme süresince 515nm'deki tepenin şiddeti azalmakta ve bu kısa dalga boyundaki tepe zamanla hem 427nm'ye doğru kaymakta hem de şiddeti artmaktadır. Değişik akrilamid derişimlerindeki örnekler için zamanla bu kısa dalga boyundaki kaymaların nasıl olduğu incelenmiş ve Şekil 3.2(b)'de gösterilmiştir. Buna göre küçük derişimlerde

doğrusal bir kayma olurken 0,5M üstündeki derişimlerde hızla 430nm civarına kayma görülmektedir.



Şekil 3.2 a) Akrilamid polimerleşmesi sırasında piranin spektrumundaki değişim. **b)** Polimerleşme süresince değişik akrilamid derişimlerinde kısa dalga boyundaki (406nm'den 427nm'ye) kayma.

Şekil 3.2(a)'daki 515nm'den kısa dalga boyuna doğru olan kayma pH etkisinden kaynaklanan bir kayma değildir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi polimerleşme süresince pH 4'ün altına inmemektedir[25]. Daha önce anlatıldığı gibi (Şekil 2.7) 445nm'ye kayma etkin olarak ancak pH<1 iken görülmektedir. Şekil. 3.2'de gösterilen durumda ise hem pH yeterince yüksek değerde hem de kısa dalga boylu tepe 445nm'de değil, 406-430nm aralığında çıkmaktadır. Yani, polimerleşme sırasındaki kayma pH etkisinden tamamen farklı bir mekanizma sonucu oluşmaktadır.

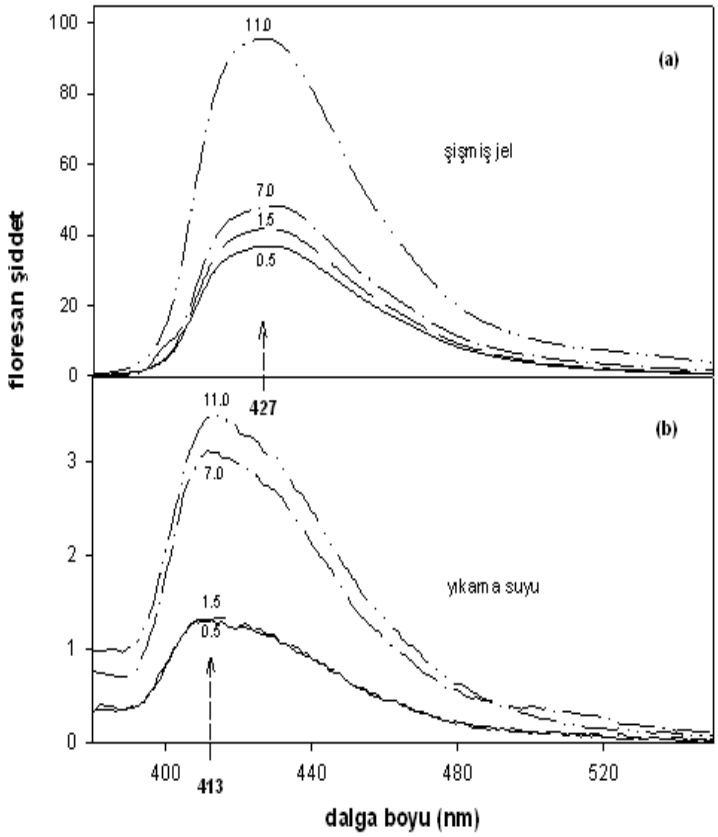


Şekil 3.3 Polimerleşme süresince pH değişimi

Piranin varlığında sentezlenen jeller yıkandığında piraninlerin jelden çıkıp çıkmadığının anlaşılması için jeller değişik pH'lara sahip suda yıkandı ve hem jelden hem de yıkama suyundan spektrum alındı. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi 1M akrilamid jeli (Örnek 3) değişik pH değerlerinde suda günlerce bekletilip şişirilmesine rağmen spektrumda bir kayma gözlenmemiştir. Yıkama suyundan alınan spektrumda ise yıkama suyuna az miktarda piranin çıktığı gözlenmektedir. Yıkama suyundan alınan spektrumda şiddet, jelden alınan spektrumdakine oranla çok-çok küçüktür (yaklaşık en fazla %5 civarında). Bu gösteriyor ki, az miktarda piranin içeren küçük kümeler jele bağlanamadan suya çıkmıştır. Bu kümelerin floresan spektrumu daha küçük dalga boyunda (413nm) tepe vermektedir. Fakat defalarca jel yıkanmasına karşın halen daha jelde yaklaşık %95 oranında piranin moleküllerinin var olduğu ve hiç bir şekilde jelden dışarı sızmadığı görülmektedir. [26]

Bu deney, piranin moleküllerinin bir şekilde polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlandığını ve bu yüzden jelin dışına sızmadığını açıkça göstermektedir.

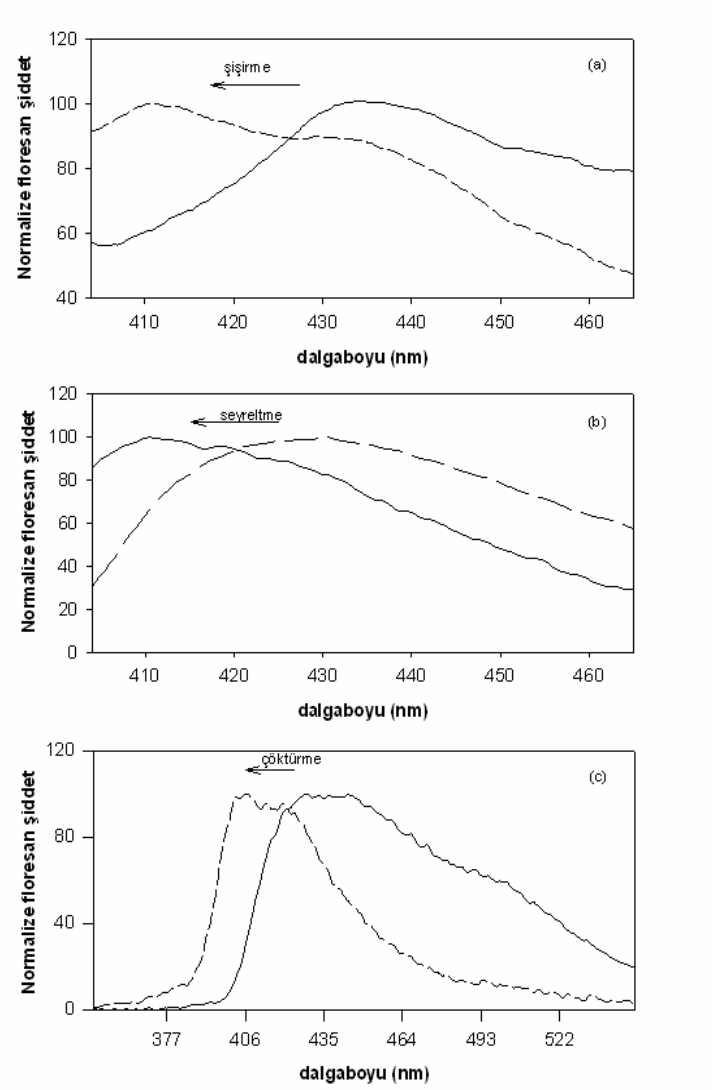
Yıkama deneylerinden sonra, jellerin şişme sürecindeki davranışları incelendi. Örnek olarak, 0,6M'lık akrilamid jelinin (Örnek 4) çökmüş ve saf suyla tamamen şişirilmiş durumdaki spektrumları Şekil 3.5(a)'da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi şişmiş jelin emisyon spektrumunda 435nm'lerden 410nm civarına bir kayma olmaktadır. Bu kayma polimerleşme sırasındaki uzun dalga boyuna doğru olan kaymanın tam tersine, yani kısa dalga boyuna doğru olmaktadır.



Şekil 3.4 a) Değişik pH'larda şişirilmiş 1M akrilamid jelinin spektrumları, **b)** Jelin şişirildiği sulardan alınan spektrumlar. (Grafik üzerindeki sayılar pH değerlerini göstermektedir.)

Şişme deneyinde gözlenen kısa dalga boyuna kayma lineer polimerlerin saf suyla seyreltilmesi durumunda da gözlenmektedir. Yine örnek olarak, 0,2M lineer akrilamid (Örnek 8) polimer çözeltisinin saf suyla 10 defa seyreltilmesi durumunda emisyon spektrumunda kayma Şekil 3.5(b)'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi yine 435nm'lerden 410nm civarına bir kayma olmaktadır.

Jelleşme ve sentezlenmiş jellerin şişmesi ve büzülmesi durumunda emisyon spektrumundaki bu kaymalara suyun etkisini incelemek için 0,45M lineer poliakrilamid (Örnek 6) çözeltisi (çapraz bağlayıcı içermeyen poliakrilamid) metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürmeden önce ve sonraki floresan spektrumu Şekil 3.5(c)'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi 430nm'deki emisyon tepesi polimerleşmenin ilk aşamasında görülen, 406nm dalga boyuna kaymıştır.



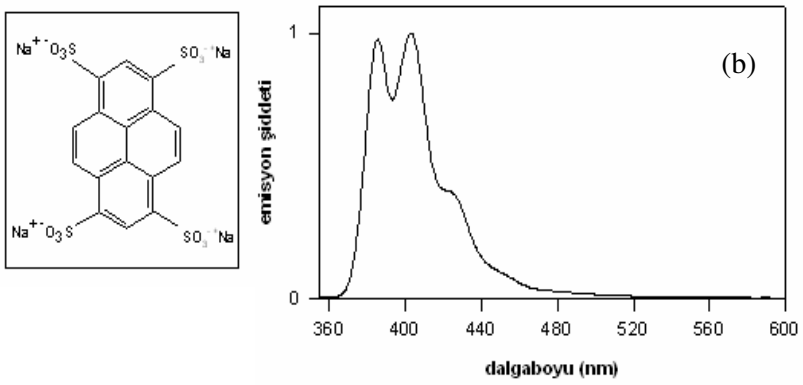
Şekil 3.5 a) 0,6M akrilamid jelinin saf su ile şişirilmesinde önce ve en son şişmiş halde alınan spektrumları, **b)** 0,2M lineer akrilamid polimer çözeltisinin seyreltilmeden önceki ve sonraki spektrumları, **c)** 0,45M lineer akrilamid polimer çözeltisinin metanolle çöktürülmeden önce ve sonraki spektrumları.

Şişirme, seyreltme ve çöktürme deneyleri piranin üzerindeki SO_3^- gruplarının polimer zincirine elektrostatik etkileşmelerle bağlanma, bu bağların kırılması veya bağlanmama durumlarından kaynaklanabileceğini göstermektedir. Bu deneyler, piranin üzerindeki *OH* grubunun 515nm'den 406nm'ye olan kaymadan, SO_3^- grubunun ise 406nm'den 430nm'lere ya da 430nm'den 406nm'lere olan kaymalardan sorumlu olduğu izlenimi ortaya çıkarmaktadır. Jelin şişmesi ya da lineer polimerlerin seyreltilmesi durumunda aşağıdaki paragraflarda da bahsedileceği gibi, SO_3^- gruplarıyla akrilamid zincirleri arasındaki elektrostatik bağlar zayıflamakta veya tamamen kopmaktadır. Çöktürme deneyinde ise bu tür bağların

oluşamadığı düşünülmektedir. Bu öngörülerin doğrulanabilmesi için *OH* grubu içermeyen, onun yerine sadece SO_3^- grupları olan bir deneme molekülü kullanılarak reaksiyon sürecinin incelenmesi ve karşılaştırılması gerekmektedir.

Bu sebeple, piraninle yapılan deneylerden sonra, *OH* grubu içermeyen onun yerine 4 tane SO_3Na içerip ve yine piren türevi olan P4 (1,3,6,8-pyrene tetrasulfonic acid tetrasodium salt) şeklinde isimlendirdiğimiz molekül ile deneyler yapıldı. P4 molekülü ile yapılan deneylerde bu molekül 340nm dalga boyu ile uyarılarak (molekülün soğurma spektrumunun maksimum olduğu dalga boyu) emisyon spektrumu incelendi.

Şekil 3.6'da P4 molekülü ve onun emisyon spektrumu görülmektedir. P4 suda çözündüğünde yine piranin gibi SO_3Na moleküllerindeki sodyum çözülerek moleküle bağlı 4 adet SO_3^- iyonu kalmaktadır. P4, *OH* grubu içermemesinden dolayı ortamdaki pH değişimlerinden etkilenmemektedir, yani emisyon spektrumunda herhangi bir kayma olmamaktadır.

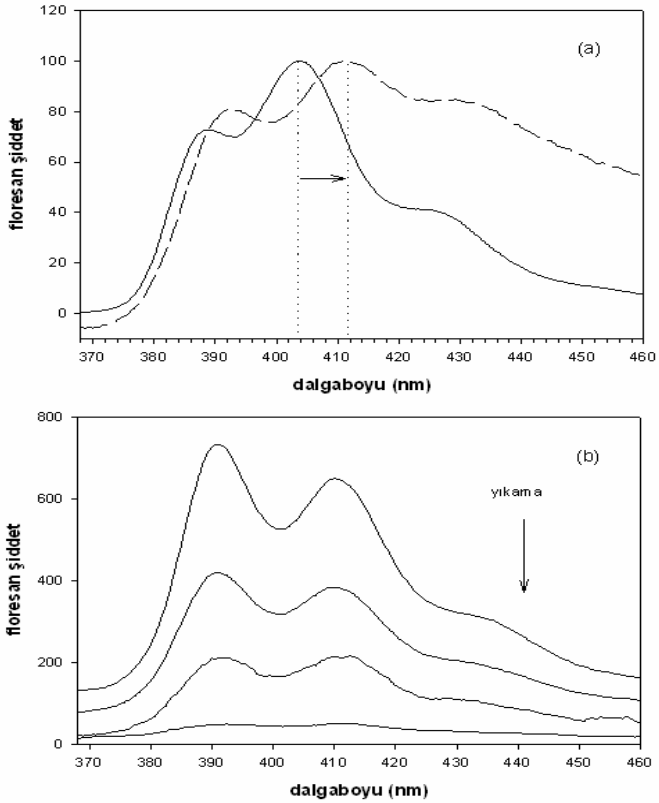


Şekil 3.6 a) P4 molekülü **b)** P4 çözeltisinin floresan spektrumu

10^{-4}M P4 molekülü ile sentezlenen 1M akrilamidin (Örnek 10) polimerleşmesi sırasında spektrumundaki değişime baktığımızda Şekil 3.7(a)'da görüldüğü gibi spektrum 404nm dalga boyundan yaklaşık 411nm civarına kaymıştır. Yani spektrumda sadece küçük dalga boyunda kayma gözlenmiştir. Aynı jel saf su ile yıkandığında ise Şekil 3.7(b)'den görüldüğü gibi P4'lerin neredeyse tamamı jelden çıkmaktadır.

Bu deneylerden anlaşılacağı gibi küçük dalga boyundaki sağa doğru kayma SO_3^- gruplarından kaynaklanan bir kaymadır. Piranin ile yapılan deneylerdeki sağa doğru kaymanın nedeninin SO_3^- grupları olduğu anlaşılmıştır. Polimerleşme sırasında, büyük dalga boyundan (515nm) küçük dalga boylarına doğru bir kaymanın

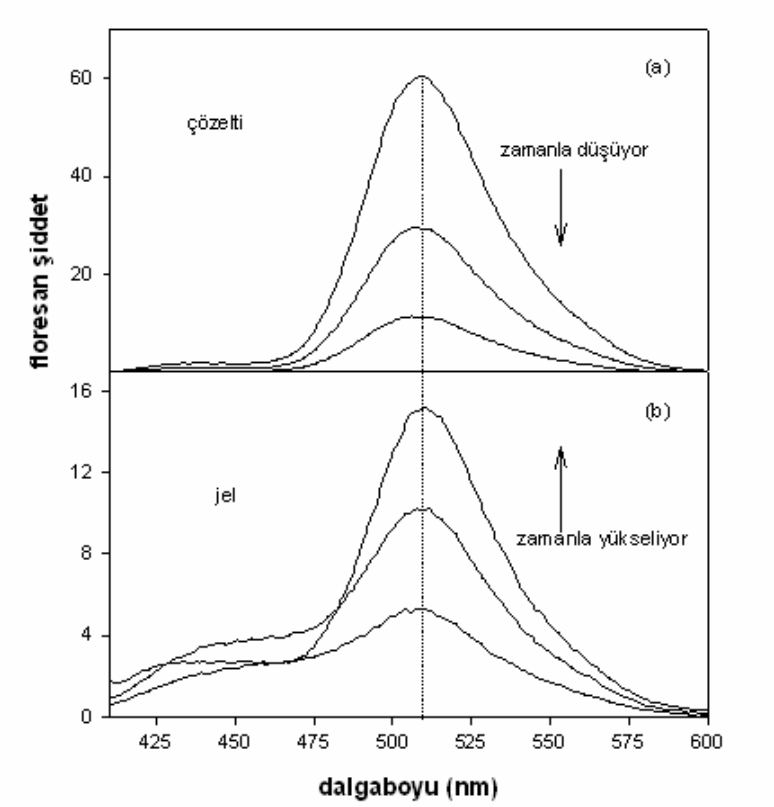
görülmemesi ise bu kaymanın *OH* grubu tarafından gerçekleştiğini bize ispatlamaktadır. Jel yıkandığında P4 moleküllerinin tamamen jelden çıkıyor olması ise ortamda kimyasal bir bağ olmadığını göstermektedir. Piranin ile yapılan deneylerde ise piranin moleküllerinin yıkandığında jelden çıkmaması, piranin moleküllerinin *OH* üzerinden akrilamid zincirleriyle kimyasal bağ yaptığını gösterir.



Şekil 3.7 a) 1M akrilamidin P4 varlığında polimerleşmesi sırasında önce ve sonra alınan spektrumlar, **b)** Aynı jel saf su ile yıkanırken jelden alınan spektrumlar.

Piraninin sadece polimerleşme sırasında mı bağlandığını yoksa polimerleşme gerçekleştikten sonra ortama eklendiğinde de polimere bağlanıp bağlanmayacağını gözlemek için ek deneyler yapıldı. Örnek olarak, saf halde (piranin içermeden saf su ile hazırlanan çözeltide) sentezlenen 2M akrilamid (Örnek 12) jelinin 10^{-4}M piranin çözeltisi içerisindeki davranışı Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi çözeltideki piranin miktarı zamanla azalmakta ve jeldeki piranin ise zamanla artmaktadır yani piraninler jele difüze etmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hem jelden hem piranin çözeltisinden alınan spektrumda tepe 515nm civarında olup difüzyon sırasında spektrumda hiçbir kayma gözlenmemektedir.

Buradan anlaşılacağı gibi, saf halde sentezlenmiş jele piraninler sonradan bağlanmamaktadırlar, piranin ile poliakrilamid jeli arasındaki kimyasal bağlanma ancak polimerleşme süresince oluşmaktadır.

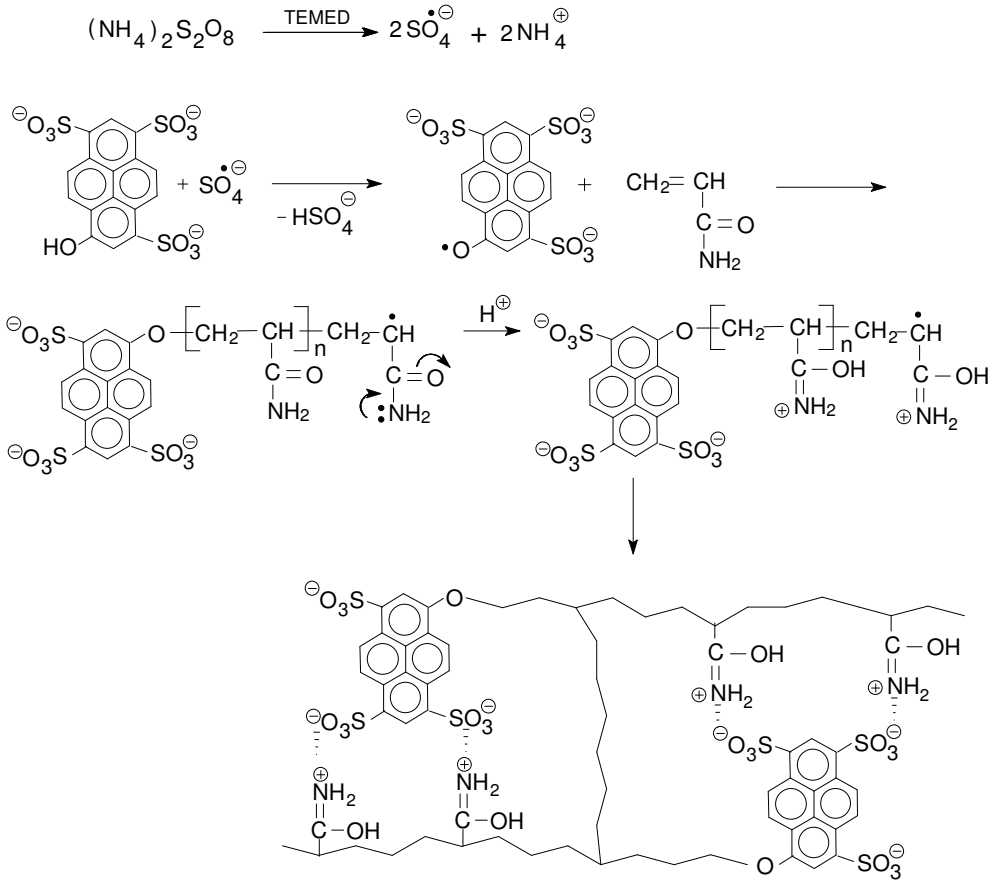


Şekil 3.8 a) İçerisinde saf akrilamid jeli bulunan piranin çözeltisinin floresan spektrumları, **b)** Piranin difüze eden akrilamid jelinin spektrumları.

Yapılan deneylerden çıkarılan sonuç göstermektedir ki piranin *OH* üzerinden akrilamid ile kimyasal bağ yaptığında spektrum 515nm'den 406nm'ye kaymakta, polimerleşme ilerledikçe piranin molekülündeki SO_3^- grupları ve akrilamid üzerindeki amid grupları arasında elektrostatik etkileşimler arttıkça 406nm'deki tepe her bir SO_3^- etkileşmesi ile yaklaşık 7-8nm sağa doğru kaymaktadır.

Yapılan deneyler sonrasında varılan sonuçlarla piranin ve akrilamid arasındaki etkileşmeler ve akrilamidin polimerleşme süreci Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Burada çözeltide bulunan ve başlatıcı olan APS ($(NH_4)_2S_2O_8$) molekülü, TEMED varlığında serbest radikal hale gelmektedir. Ortamdaki serbest radikaller piranin ile karşılaştığında *OH* grubundaki H^+ iyonunu alarak piranini serbest radikal haline getirmektedir. Serbest radikal hale gelmiş piranin molekülü akrilamid monomeri ile karşılaştığında akrilamidin yapısındaki çift bağı kırarak aralarında kimyasal bağ oluşur ve akrilamidi aktif hale getirir (polimerleşmeyi başlatır). Bu kimyasal bağ

sonucu floresan emisyon spektrumu 515nm'den 406nm'ye doğru kayar. Aktif haldeki akrilamide ortamdaki diğer akrilamidler de bağlanarak polimer zinciri oluştururlar. Suyun protonasyon etkisinden dolayı monomerdeki oksijen molekülü ortamdaki H^+ iyonuyla bağlanır ve karbon ile oksijen (C ve O) arasındaki çift bağ kırılır. Bu durumda amid (NH_2) grubunda çiftlenmemiş elektrondan dolayı karbon atomuyla çift bağ oluşur ve amid grubu pozitif olarak yüklenir. Piranin üzerindeki SO_3^- gruplarıyla radikal hale gelmiş akrilamid üzerindeki pozitif yüklü amid grupları arasında elektrostatik etkileşmeler oldukça 406nm'deki tepe 430nm civarına kaymaktadır. [27]

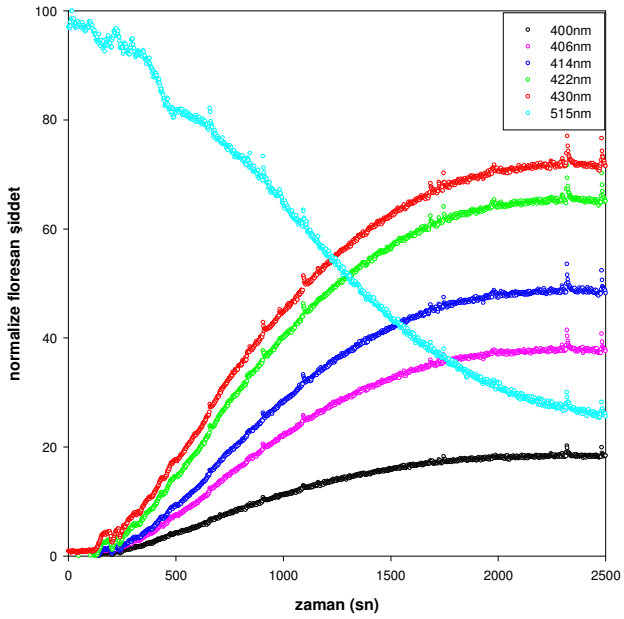


Şekil 3.9 Akrilamid polimerleşmesi sırasında piranin ile akrilamid arasındaki etkileşmelerin şematik olarak tasviri.

4. POLİMERLEŞME SÜRECİNİN TEORİK OLARAK MODELLENMESİ

Polimerleşme süresince kısa dalga boyundaki tepenin kaymasının piranin üzerindeki SO_3^- grupları ile akrilamid zincirleri üzerindeki amid grupları arasındaki bağ sayısı ile ilgili olduğu önceki bölümde tartışılmıştı. Daha önce bahsedildiği gibi her SO_3^--amid etkileşmesinin dalga boyunda yaklaşık olarak 7-8nm kaymaya sebep olduğu düşünülmektedir.

Laboratuarımızda kullanılan Ocean Optics USB2000 Spektrofotometresi 6 ayrı dalga boyuna karşılık gelen floresan ışık şiddetlerinin zamanla değişimini aynı anda ölçebilmektedir. Şekil 4.1'de, örnek olarak 0,5M lineer poliakrilamid (Örnek 5) çözeltisinde, polimerleşme boyunca, 400nm, 406nm, 414nm, 422nm ve 430nm'ye karşılık gelen şiddetlerinin zamanla artışı ve 515nm'deki şiddetin azalışı gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Polimerleşme süresince şiddetlerin zamanla değişimi

Polimerleşme süresince örneğin opaklığının kısmen artması sonucu 90°'de ölçülen floresans şiddet de (saçılma şiddeti) artmaktadır. Bu sebeple ölçülen floresan ışık şiddetlerinin düzeltilmesi, yani saçılma etkisinin göz önüne alınması gerekmektedir.

Burada saçılma ışığının ölçülen şiddetler üzerine etkisini ve ölçülen şiddetlerin ne şekilde düzeltilmesi gerektiğini tartışmak isteriz.

f(t), saçılan ışık şiddetini reaksiyon boyunca sabit bırakacak bir fonksiyon olsun. Yani saçılma ışık şiddeti $S(t)$'nin $f(t)$'ye oranı bir sabit, $1/k$, olsun;

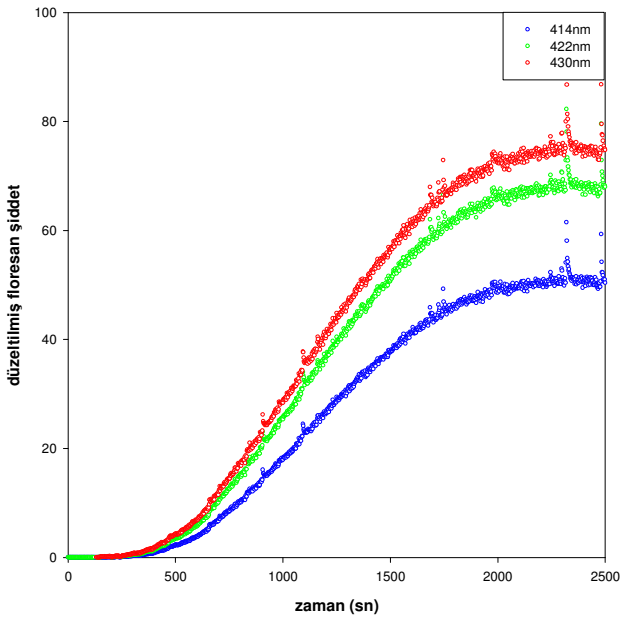
$$S(t)/f(t) = 1/k\,. \tag{4.1}$$

Buradan, $f(t) = kS(t)$ şeklinde olacaktır. $f(t)$ fonksiyonu ölçülen floresan şiddet ile çarpılırsa düzeltilmiş şiddet, $I_d(t)$, elde edilecektir.

$$I_d(t) = k.I(t).S(t) \tag{4.2}$$

Bu düzeltme işlemi daha önce yapılan bir çalışmada da kullanılmıştır. [28]

Şekil 4.1'de 414nm, 422nm ve 430nm dalga boyundaki şiddet değişimleri denklem (4.2) aracılığıyla düzeltildiğinde Şekil 4.2'deki şiddetler elde edilmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi şiddetler biraz daha artmıştır, yani reaksiyonun özellikle sonraki bölümlerinde opaklaşmanın artması sonucu floresan şiddetlerdeki verim kaybı önlenmiştir.



Şekil 4.2 Düzeltilmiş floresan şiddetlerin zamanla değişimi

Şekil 3.9'dan anlaşılacağı üzere belli olasılıklarla serbest radikal hale gelen piranin molekülleri akrilamid monomerlerini belli olasılıklarla aktif hale getirmekte ve akrilamid zincir reaksiyonu başlatılmaktadır. Şekil 3.9'dan da görüleceği gibi olayın doğası gereği piranin molekülleri zincirin ya başında ya da sonunda bulunabilmektedir. Zincirin başına ya da sonuna kimyasal olarak bağlanan piranin

molekülleri akrilamid zincirleri üzerindeki pozitif yüklü amid gruplarıyla piranin üzerindeki negatif yüklü SO_3^- iyonları arasında elektrostatik etkileşmeler oluşmaktadır. Zincirler birbirine yeterince yakınken (jel belli ölçüde çökmüş durumda iken) piraninler bir taraftan da diğer zincirlere veya aynı zincir üzerindeki amid gruplarıyla SO_3^- iyonları aracılığıyla elektrostatik olarak etkileşmekte bir taraftan da *O-C* bağlarıyla polimerlere kimyasal olarak bağlanmaktadır. Jel yeterince şişirildiğinde ise SO_3^--amid bağlarının sayısı azalmaktadır. Bu durumu, aşağıdaki kısımda, basit istatistiksel yaklaşımlar kullanarak teorik olarak modelledik. Bu modelde herhangi bir latis (örgü) modeli kullanılmamaktadır.

Radikal hale gelmiş APS ile piraninin karşılaşma olasılığı, $P_{PyO^\bullet}$;

$$P_{PyO^\bullet} = \varepsilon\left(\frac{1}{f}\frac{N_{Py}}{N_{Top}}\right)\left(\eta\frac{2N_{APS}}{N_{Top}}\right) \tag{4.3}$$

şeklinde olacaktır, burada ortamdaki piranin sayısı N_{Py}, APS sayısı N_{APS} ve toplam molekül sayısı N_{Top} ile gösterilmektedir. ε: serbest radikalin piraninle karşılaşması durumunda onunla reaksiyona girme (piranini başlatıcı haline getirme) olasılığı, η: APS'nin serbest radikal hale gelme olasılığı (bozunma verimi), f ise piranin molekülündeki fonksiyonel grup sayısı olarak tanımlanmaktadır. Piranin 3 elektrostatik ve 1 kimyasal bağ yapma kabiliyetine sahip fonksiyonel gruba sahiptir, yani $f=4$'tür.

Polimere dönüşmüş monomer sayısının toplam molekül sayısına oranını, p, rasgele seçilmiş bir monomerin herhangi bir zincire bağlı olma olasılığına eşit olacaktır. Bu durumda, piranin molekülünün uzunluğu n olan herhangi bir poliakrilamid zincirinin başında veya sonunda bulunma olasılığı,

$$P_n^1 = P_{PyO^\bullet}\sum_{n=1} p^n(1-p)^2 \tag{4.4}$$

şeklinde olacaktır. Burada, $\sum_n$ içerisindeki $p^n(1-p)^2$ terimi uzunluğu n olan bir zincir oluşma olasılığıdır. Herhangi bir uzunluktaki zincirin başına ya da sonuna bağlı olan piraninin k uzunluğunda (k değişken bir sayı olmak üzere) bir akrilamid zinciri üzerindeki, k monomerden herhangi biri üzerindeki pozitif yüklü amid gruplarıyla SO_3^- üzerinden elektrostatik *bağ yapma olasılığı*, P_{nk}^2,

$$P_{nk}^2 = \left(P_n^1\right)\left((f-1)\sum_{k=2} k^2 p^k(1-p)^2\right) \tag{4.5}$$

şeklinde yazılabilir. "*Bağ yapma olasılığı"*ından, SO_3^- ve amid gruplarının birbirine dokunacakları veya birbiriyle yeterince *kuvvetli* bir etkileşme yapabilecekleri bir mesafeye gelmeleri kastedilmektedir. (4.5) ifadesinde toplamın 2'den başlamasının

nedeni şudur: akrilamid monomeri üzerindeki amid grubunun yük kayması sebebiyle pozitif hale gelmesi bu monomerin ancak bir zincir üzerinde olması durumunda (ve aynı anda çözelti içerisinde negatif iyonların bulunması durumunda) gerçekleşmektedir. [27] En düşük boyutlu zincir 2 monomer içereceğinden toplam 2'den başlatılmıştır.

Benzer şekilde, n uzunlukta bir zincire kimyasal olarak bağlı olan piraninin üzerindeki üç SO_3^- grubundan biriyle k uzunluğundaki bir zincir üzerindeki bir monomerle, diğer SO_3^- grubuyla da l uzunluktaki bir zincir üzerindeki herhangi bir monomerle aynı anda elektrostatik bağ yapma olasılığı, P_{nkl}^3 ,

$$P_{nkl}^3 = \left(P_n^1\right)\left((f-1)\sum_{k=2} k^2 p^k (1-p)^2\right)\left((f-2)\sum_{l=2} l^2 p^l (1-p)^2\right) \tag{4.6}$$

şeklinde yazılabilir. Aynı yolla bir uçtan kimyasal olarak bağlı bir piraninin hem k hem l hem de r uzunlukta üç zincirle, zincirler üzerindeki herhangi bir monomerle SO_3^- üzerinden etkileşme olasılığı,

$$P_{nklr}^4 = \left(P_n^1\right)\left((f-1)\sum_{k=2} k^2 p^k (1-p)^2\right)\left((f-2)\sum_{l=2} l^2 p^l (1-p)^2\right)\left((f-3)\sum_{r=2} r^2 p^r (1-p)^2\right) \tag{4.7}$$

şeklinde yazılabilir. Burada sabit sayılar başa alınıp, piranin üzerindeki fonksiyonel grup sayısı olan f yerine 4 yazılıp, gerekli matematiksel işlemler yapılırsa, toplam içindeki terimler,

$$\sum_{n=1}^{N} p^n \cong \frac{p}{1-p} \tag{4.8a}$$

$$\sum_{s=2}^{N} s^2 p^s \cong \frac{p(1+p)}{(1-p)^3} - p \tag{4.8b}$$

şeklinde ifadeler içermektedir. Burada vurgulamak gerekir ki denklem (4.8a) ve (4.8b) eşitlikleri toplamanın üst limiti N'nin çok büyük olması durumunda geçerli olacaktır. Bu da reaksiyonun herhangi bir p değerinde veya buna karşılık gelen reaksiyon zamanında, reaksiyon kabında var olan polimerlerin çok büyük bir kısmının yeterince uzun zincirler halinde olmasını gerektirmektedir. Bu yaklaşımın reaksiyonun son aşamaları dışında, başlangıçtan itibaren geçerli olabileceği düşünülebilir. Çünkü serbest radikal polimerizasyonu çok hızlı bir şekilde oluşmakta ve zincirler çok kısa sürede uzayabilmektedir. Bu nedenle, reaksiyon kabında yeterince monomer var oldukça reaksiyondaki ortalama zincir uzunluğu neredeyse zamandan bağımsız olarak belli bir değerde olacaktır (elbette belli bir dağılıma sahip olacak fakat ortalama zincir uzunluğundaki standart sapma çok fazla değişmeyecektir). Ancak reaksiyonun son aşamalarına doğru reaksiyon kabındaki monomer sayısı azalacağından ortalama zincir boyundaki standart sapma

büyüyebileceği için kısa boylu zincir sayısının etkisi önemsenebilecektir. Bu durumda, son iki ifade geçerliliğini bir ölçüde kaybedebilecektir. Sonuç olarak, (4.8a) ve (4.8b) bağıntılarının reaksiyonun başlangıcından itibaren çok uzun bir süre boyunca geçerli olacağı düşünülmektedir.

(4.8a) ve (4.8b) ifadelerinde *p* (tepkimeye girmiş monomer sayısının reaksiyon kabındaki toplam molekül sayısına oranı) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$p = \frac{N_{Mo} - N(t)}{N_{Top}} \tag{4.9}$$

Burada $N(t)$; t anında reaksiyon kabında bulunan (reaksiyona girmemiş) monomer sayısını, N_{M0} ise reaksiyonun başlangıcındaki, t=0 anındaki, monomer miktarını göstermektedir. $N(t)$, k reaksiyon hız sabiti olmak üzere, $N_{M0}e^{-kt}$ şeklinde tanımlanırsa [8,17,29,30], p olasılığı,

$$p = \frac{N_{MO} - N_{MO}e^{-kt}}{N_{Top}} = \phi_0 - \phi_0 e^{-kt} \tag{4.10}$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde ϕ_0, başlangıçtaki monomer sayısının toplam molekül sayısına oranıdır, $\phi_0 = \frac{N_{M0}}{N_{Top}}$. (4.10) ile verilen p olasılığı (4.4-5-6-7) denklemlerinde yerine yazılırsa Şekil 4.3'te şematik olarak gösterilen "1-*bacaktan*", "2-*bacaktan*", "3-*bacaktan*", ve "4-*bacaktan*" polimer zincirlerine bağlanma olasılıkları sırasıyla:

$$P_n^1 = A\phi_0(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})(1-e^{-kt}) \tag{4.11a}$$

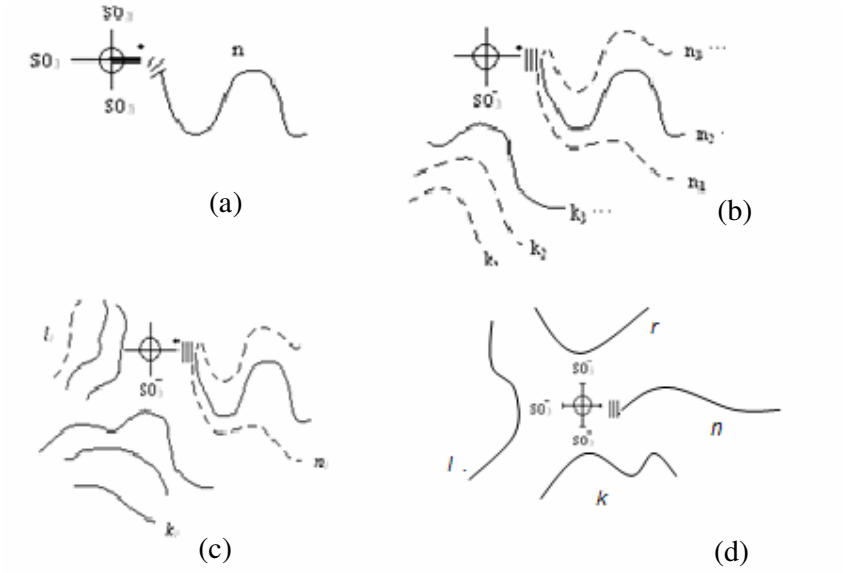
$$P_{nk}^2 = 3A\phi_0^2\left[(1+\phi_0-\phi_0e^{-kt})-(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})^3\right](1-e^{-kt})^2 \tag{4.11b}$$

$$P_{nkl}^3 = 6A\phi_0^3\frac{\left[(1+\phi_0-\phi_0e^{-kt})-(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})^3\right]^2(1-e^{-kt})^3}{(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})} \tag{4.11c}$$

ve

$$P_{nklr}^4 = 6A\phi_0^4\frac{\left[(1+\phi_0-\phi_0e^{-kt})-(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})^3\right]^3(1-e^{-kt})^4}{(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})^2} \tag{4.11d}$$

şeklinde yazılabilmektedir. Bu denklemlerdeki A katsayısı baştaki sabit sayıları temsil etmektedir, burada $A = \frac{\varepsilon\eta N_{APS}.N_{Py}}{2N_{Top}^2}$ olur.



Şekil 4.3 Piraninin **a)** "1-*bacaktan*", **b)** "2-*bacaktan*", **c)** "3-*bacaktan*" ve **d)** "4-*bacaktan*" polimer zincirlerine bağlanma durumlarını gösteren temsili resim.

Ölçtüğümüz kısa dalga boylu pikin şiddetinin zamanla arttığını ve aynı zamanda 406nm'den 430nm civarına doğru kaydığını yukarıda tartışmıştık. 406nm'ye tek bacaktan bağlanma, 414nm'ye iki bacaktan bağlanma, 422nm'ye üç bacaktan bağlanma ve 430nm'ye dört bacaktan bağlanma durumları karşılık getirildiğinde bu dalga boylarına karşılık gelen ışık şiddetleri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$I^{i}_{nklr} = BP^{i}_{nklr} N_p(t) \tag{4.12}$$

Burada P^{i}_{nklr} denklem (4.11)'de verilen olasılıkları (i=1,2,3,4 olmak üzere), $N_p(t)$ polimere dönüşmüş olan monomer miktarını, B ise bir orantı katsayısını göstermektedir. Başlangıçtaki reaksiyon kabındaki monomer sayısından t anında reaksiyon kabında bulunan monomer miktarını çıkartırsak, polimere dönüşmüş monomer miktarı $N_p(t)$, zamanın fonksiyonu olarak,

$$N_p(t) = N_{MO} - N_{MO}e^{-kt} = N_{MO}(1-e^{-kt}) = N_{Top}.p = N_{Top}.\phi_0(1-e^{-kt}) \tag{4.13}$$

şeklinde yazılabilir. Böylece, her bir duruma karşılık gelen floresan ışık şiddeti zaman cinsinden,

$$I^{1}_{n} = A'\phi_0^2(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})(1-e^{-kt})^2 \tag{4.14a}$$

$$I^{2}_{nk} = 3A'\phi_0^3(1+\phi_0-\phi_0e^{-kt})(1-e^{-kt})^3 \tag{4.14b}$$

$$I^{3}_{nkl} = 6A'\phi_0^4\frac{(1+\phi_0-\phi_0e^{-kt})^2(1-e^{-kt})^4}{(1-\phi_0+\phi_0e^{-kt})} \tag{4.14c}$$

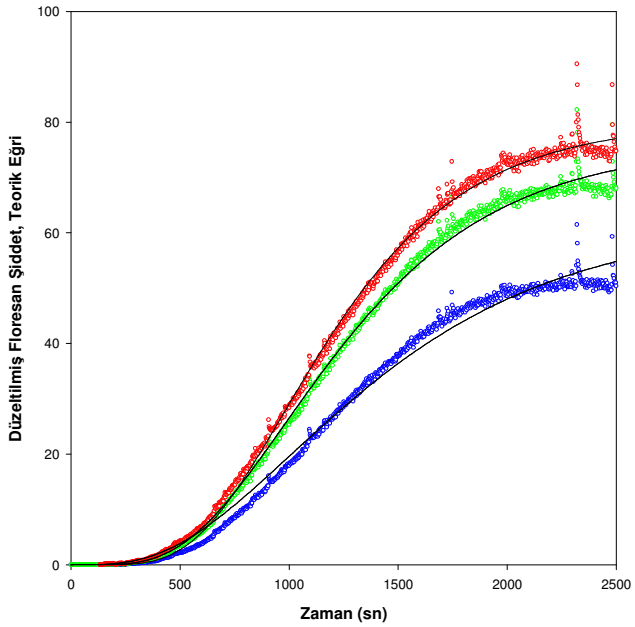
$$I^4_{nklr} = 6A'\phi_0^5 \frac{(1+\phi_0-\phi_0 e^{-kt})^3(1-e^{-kt})^5}{(1-\phi_0+\phi_0 e^{-kt})^2} \qquad (4.14d)$$

şeklinde ifade edilebilecektir. A' katsayısı baştaki sabit sayıları temsil etmektedir. Burada, $A' = \frac{B\varepsilon\eta N_{APS}.N_{Py}}{2N_{Top}}$ olur.

Teorik yaklaşımlarla hesaplanan şiddetler, 0,5M lineer akrilamidin (Örnek 5) polimerleşmesi deneyindeki spektrometre ile zamanla değişimi gözlenen ve düzeltme yapılan şiddetlerle karşılaştırılırsa (Şekil 4.2), Şekil 4.4'de görüldüğü gibi teorik öngörümüzün deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

Özellikle reaksiyonun sonlarına doğru hafif sapmalar olmasının nedeni yukarıdaki paragraflarda, (4.8a) ve (4.8b) yaklaşımları üzerinden tartışılmıştı.

Ölçülen ortalama ışık şiddetinin, jelleşme deneyleri için sol-gel geçişleri civarında, polimerleşme derecesinin ağırlık ortalamasıyla veya ortalama polimer küme büyüklüğü ile orantılı olacağı daha önce, kritik nokta civarındaki evrensellik tartışması çalışmalarıyla, gösterilmişti.[4] Bu çalışmada ise ölçülen ortalama ışık şiddetinin % monomer dönüşümüyle orantılı olacağı öngörülmektedir. Çünkü polimere dönüşen monomer miktarıyla orantılı olarak polimer uçlarına bağlı piranin sayısı da artacaktır.

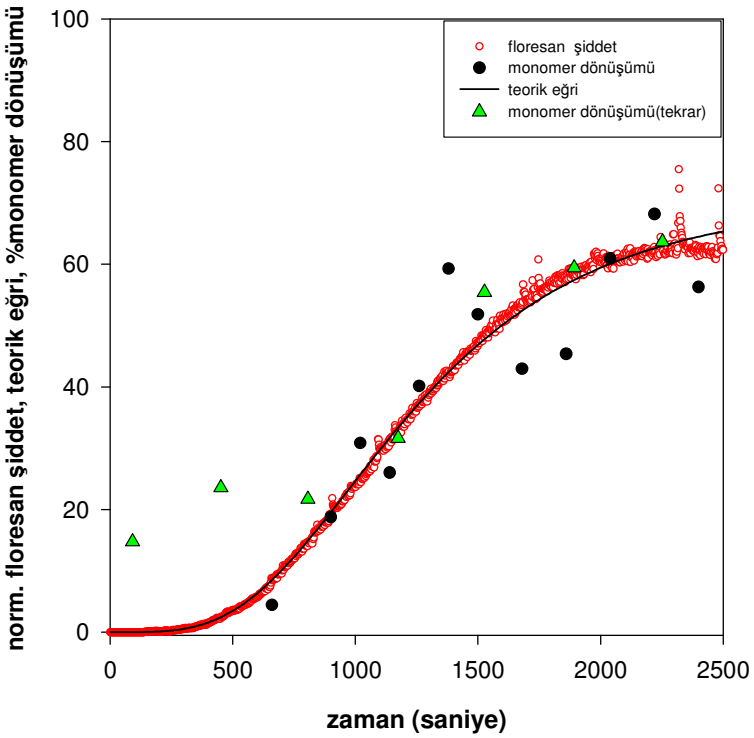


Şekil 4.4 Düzeltilmiş floresan şiddetlerle teorik hesapların karşılaştırılması. (Düz çizgiler teorik eğrilerdir.)

Bu sebeple, çalışmanın bu aşamasında, polimerleşme sırasında polimere dönüşen monomer miktarı, floresan ölçüm yöntemi dışında, başka yöntemlerle de ölçülüp teoriden ve deneylerden bulunan sonuçlarla karşılaştırıldı.

0,5M lineer akrilamid çözeltisinden çok miktarda örnek hazırlanarak polimerleşme boyunca bu örneklerin belli aralıklarla metanole konup çöktürülmesi sağlanmış, sonradan da her bir örneğin kurutulmuş halde iken polimere dönüşmüş monomer kütleleri terazi ile ölçülmüştür. Şekil 4.5'de bu polimere dönüşen kütlelerin zamanla değişiminin hem floresan şiddetle hem de teorik hesapla uyuştuğu görülmektedir.

Teraziyle ölçme yöntemiyle yapılan deneylerde özellikle reaksiyonun baş kısımlarında çok büyük hatalar görülmekte, bunun dışındaki zaman aralığında iyi bir uyum gözlenmektedir. Bu tür kütle ölçümleriyle yapılan deneylerde küçük dönüşümler için bu tür büyük hatalar oldukça olağan karşılanmalıdır. Çünkü dönüşümün çok az olması sebebiyle, havadan kapılacak en ufak bir nem bile büyük hatalara sebep olmaktadır.



Şekil 4.5 Düzeltilmiş floresan şiddet, teorik eğri ve monomer dönüşümünün zamanla değişimi. (Üçgen şeklinde gösterilen veriler aynı molaritede tekrarlanan deneyin verileridir.)

5. POLİMER TABANLI pH-METRE TASARIMI

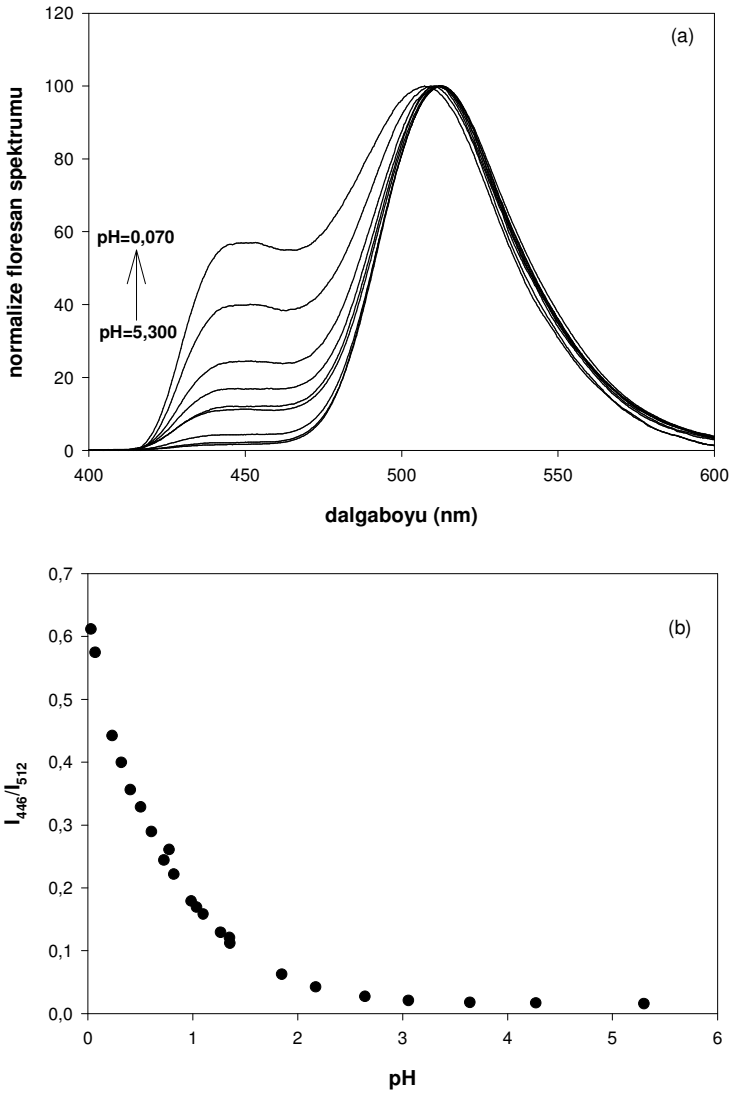
Yapılan deneyler sonucu piranin içermeyen akrilamid jeline sonradan piranin difüze edildiği zaman piranin ile akrilamid zincirleri arasındaki elektrostatik bağların kuvvetli olmasından dolayı jel yıkansa dahi, pH<6 durumunda, piranin moleküllerinin jelden kolayca dışarı çıkmadığı görülmüştür. Ayrıca bu durumda piranin ile akrilamid arasında kimyasal bağ olmamasından dolayı jeldeki piraninler, normal piranin çözeltisi gibi ortamın pH değişimlerinden etkilenecektir.

Bu özellikler dikkate alınarak ve piraninin özellikle düşük pH değerlerinde (1<pH<5) spektrumunun çok belirgin değişiyor olmasından faydalanılarak akrilamid jelinden pH-metre tasarlandı.

Bunun için 1M ve 4M saf akrilamid jelleri (piranin içermeyen, saf suda) sentezlendi. Bunlardan 1M (Örnek 13) olan jelden 2,2mm ve 4M (Örnek 11) jelden 1,6mm ve 2,5mm kalınlıklarında ince parçalar kesilerek, bu parçalar 10^{-4}M piranin çözeltisinde uzun süre bekletildi ve jellere piranin difüzyonu sağlandı.

Piranin difüzyonu tamamlanan jeller değişik pH değerlerinde çözeltilere daldırılarak jelden floresan spektrumu alındı. Şekil 5.1(a)'da değişik pH değerlerine sahip çözeltilerde yeterince bekletilmiş 1M akrilamid jelinin floresan spektrumu görülmektedir. Buradan 445nm ve 512nm dalga boylarındaki şiddetlerin oranları jellerin daldırıldığı suyun pH'ına bağlı olarak incelendi. Bu şiddetlerin incelenmesinin nedeni I_{445}/I_{512} oranının uyarma dalga boyundan bağımsız olup sıvı çözeltinin pH'ı ile değişmesidir. Şekil 5.1(b)'de bu oranın çözeltinin pH'ına bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir.

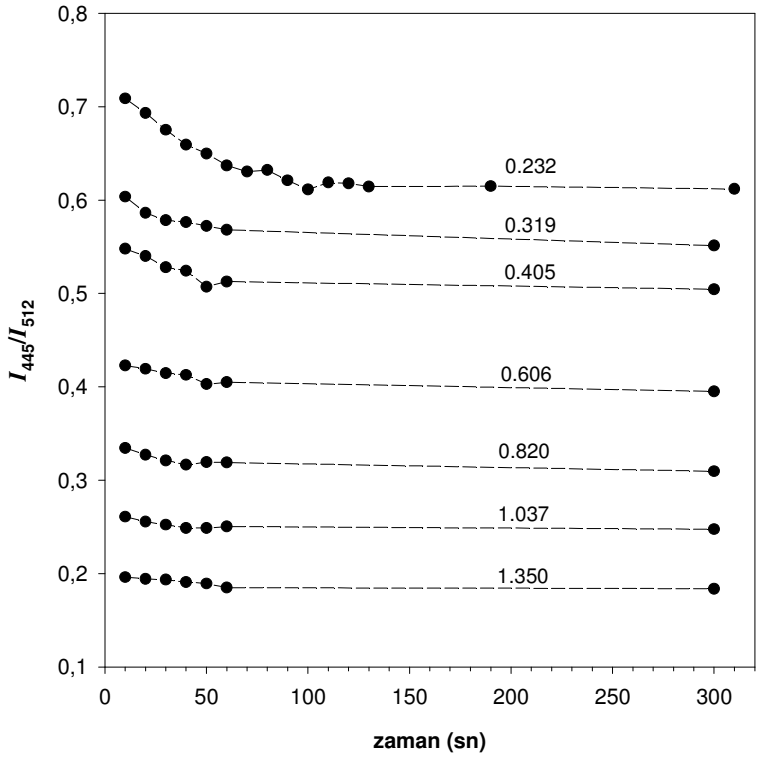
I_{445}/I_{512} oranının ne kadar sürede sabit hale geldiğini, yani pH-metrenin ne kadar süre çözeltide bekletilirse çözeltinin pH değeri ile ilgili doğru sonuç vereceğini gözlemek için, 10'ar saniye aralıklarla jel aynı pH değerinde çözeltiye daldırılıp bu oranın zamanla nasıl değiştiğine bakıldı. Aynı işlem değişik pH değerlerinde çözeltiler için tekrarlandı.



Şekil 5.1 a) Piranin difüze edilmiş 1M akrilamid jelinin değişik pH değerlerindeki floresan spektrumu, **b)** I_{445}/I_{512} oranının pH'a bağlı olarak değişimi

Şekil 5.2'de jelin daldırıldığı değişik pH değerlerindeki çözeltilerde şiddetlerin oranının zamanla nasıl değiştiği birkaç pH değerindeki çözelti örneği için görülmektedir. Bu şekilden anlaşılacağı gibi yaklaşık olarak 50 saniye sonunda I_{445}/I_{512} oranında belirgin bir değişim olmamaktadır yani pH-metrenin cevap süresi yaklaşık 50 saniyedir.

Aynı ölçümler 4M akrilamid jeli için de tekrarlanmıştır. Şekil 5.3'te 1M ve 4M jellerin pH değişimiyle şiddet oranlarının nasıl değiştiği görülmektedir. Bu grafikte düz çizgi deney verilerine fit edilen en uygun eğriyi göstermektedir.



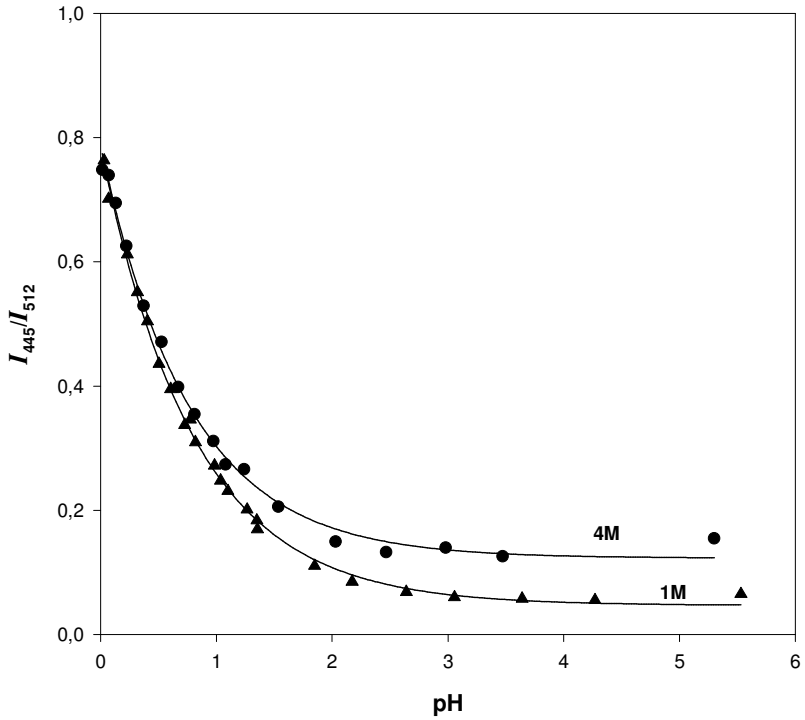
Şekil 5.2 Değişik pH değerlerine sahip çözeltilere daldırılan jelin I_{445}/I_{512} oranının zamanla değişimi. (Grafik üzerindeki rakamlar çözeltinin pH değerini vermektedir.)

Burada pH'ı ölçülmek istenen çözeltinin içerisine hangi molaritede jel daldırılıyorsa ona uyan eğrinin değerlerinden faydalanılarak çözeltinin pH'ı kesin değerlerle bulunabilir. Yani Şekil 5.3'te gösterilen eğriler kalibrasyon eğrileri olarak kullanılabilir.

Şekil 5.3'te 4M jelin I_{445}/I_{512} oranının 1M jelden fazla olmasının nedeni 4M jelin daha sıkı yapıya sahip olmasından dolayı piraninlerin bir kısmının polimer kümecikleri arasında sıkışıp bir nevi düşük pH etkisi göstermesidir. Yani *OH* grubundaki *H*'i atarak 515nm'de emisyon verme olasılığının azalmasındandır. [31] Bu nedenle bağlı piraninin özelliği olan 445nm dalga boyunda floresan emisyonu yayan moleküller, ortamda 1M jeldekine oranla daha fazla bulunmaktadır.

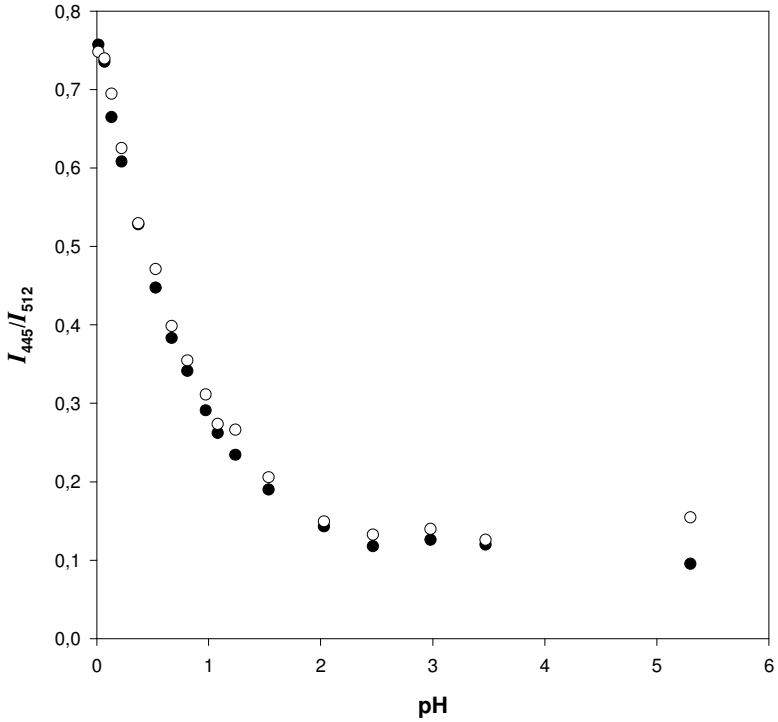
Şekil 5.4'te farklı kalınlıklarda 4M jeller için ölçülen I_{445}/I_{512} oranları gösterilmektedir. Görüldüğü gibi kalınlığa bağlı olarak çok önemli bir değişim olmamaktadır. Burada veriler hemen-hemen üst üste gelmiş olup yalnızca, kalın jelin biraz daha fazla olmasının nedeni yine ortamın yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Fakat bu şekilden anlaşılacağı gibi özellikle düşük pH değerlerinde ölçümün kalınlıktan hemen hemen hiç etkilenmeyeceği görülmektedir. Fakat kalın olan jelde

piraninlerin jeldeki yoğun lokal bölgelere hapsolma olasılığının artması (akrilamid jellerinin heterojen doğasından dolayı) ve I_{445}/I_{512} oranın daha yüksek değerde olması sebebiyle pH hassasiyeti bir miktar azalabilmektedir. Bu yüzden ölçümlerde ince jel tercih edilmelidir.



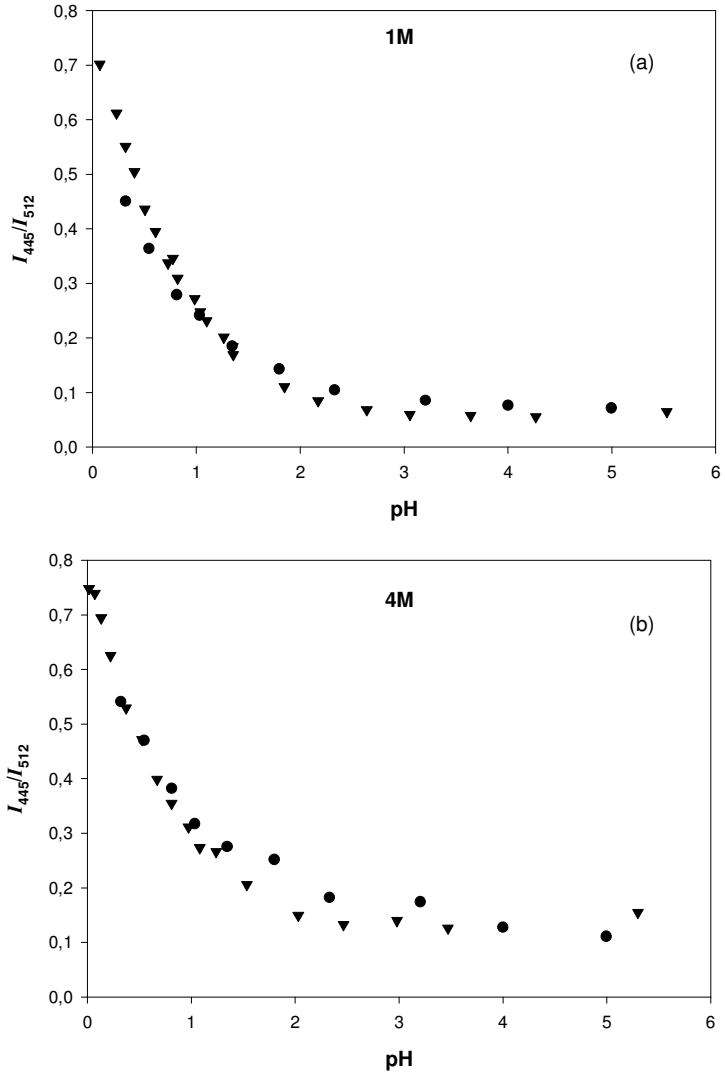
Şekil 5.3 1M ve 4M jellerin I_{445}/I_{512} oranının pH ile değişimi

pH metre olarak kullanılacak jellerin tekrar tekrar uzun süre kullanılıp kullanılmayacağını anlamak için 1M ve 4M'lık jeller bir süre saf suda bekletilip tekrar değişik pH'lara sahip çözeltilere daldırılarak floresan spektrum ölçümleri yapıldı. 1M jel 4 hafta saf suda bekletilip, 4M jel sadece 1 hafta saf suda bekletilmesine karşın sonradan yapılan deneyde şiddetler ölçülüp oranlarının pH'a bağlı olarak değişimine bakıldığında Şekil 5.5(a)'da görüldüğü gibi 1M jelde ilk deneyle, saf suda bekledikten sonra yapılan deney arasında Şekil 5.5.(b)'de verilen 4M jeldekine oranla daha az değişim görülmektedir.



Şekil 5.4 Farklı kalınlıklara sahip 4M akrilamid jelinin I_{445}/I_{512} oranının pH ile değişimi. (İçi boş olan sembol kalın jeli, dolu olan sembol ise ince jeli temsil etmektedir)

Buradan, pH metre olarak kullanılacak jellerin çok fazla süreyle bekletilmemeleri gerektiği ve özellikle daha düşük derişimde jellerin kullanılmasıyla daha uzun süreyle tekrar kullanılabilecek pH-metreler elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Jel sentezi ucuz ve kolay bir yöntem olmasından dolayı akrilamid jeli pH metre olarak istenildiği zaman sentezlenip rahatlıkla kullanılabilir.



Şekil 5.5 a) 1M akrilamid jeli saf suda bekletilmeden önce ve 4 hafta saf suda bekletildikten sonra şiddetlerinin oranının pH ile değişimi, **b)** 4M akrilamid jeli saf suda bekletilmeden önce ve 1 hafta saf suda bekletildikten sonra şiddetlerinin oranının pH ile değişimi. (Burada üçgen semboller ilk deneyin, yuvarlak semboller ise jeller saf suda bekledikten sonra yapılan deneyin verileridir.)

6. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda özetle görülüyor ki, piranin molekülleri polimerleşme gerçekleşmeden önce çözeltiye katılırlarsa akrilamid zincirlerinin uç gruplarına polimerleşme süresince *OH* grubu üzerinden kimyasal bağ yaparak katılmakta ve floresan spektrumunda şiddet 510nm'den 406nm'ye kaymaktadır. Polimerleşme ilerledikçe piranin molekülündeki SO_3^- grupları ile akrilamid zincirindeki artı yüklenmiş amid grupları arasındaki elektrostatik olarak etkileşme sonucu spektrum reaksiyon süresince 406nm'den 430nm civarına doğru kaymaktadır.

Yapılan floresan ölçümleri, yapılan teorik hesaplarla karşılaştırıldığında deneysel sonuçların teorik öngörüyle uyuştuğu görülmektedir. Ölçülen ve teoriyle de uyuşan floresan şiddetin makroskopik ölçüm yoluyla yapılan deneylerle de uyum içinde olması (Bakınız Şekil. 4.5) polimerizasyon süresince ölçülen floresan ışık şiddeti ile orantılı olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılan bazı çalışmalarda da aynı sistemin jelleşmesi sırasında ölçülen ışık şiddetinin jel noktasının altında ortalama polimer kütlesiyle, jel noktasının üstünde ise jel kesriyle orantılı olduğu tartışılmıştır. [4] Sonuç olarak, floresan aracı molekülü ile yapılan floresans ölçümleriyle polimerleşme süreci eşzamanlı olarak incelenebilir ve bu yöntem diğer suda çözünebilen bazı monomer türlerinde de uygulanabilir.

Sonradan piranin difüze edilen jeller yıkandığında piraninler 0<pH<5 aralığında jelden kolayca dışarı çıkmadığından düşük pH aralığında akrilamid jeline hapsedilmiş piraninlerin I_{445}/I_{512} oranından faydalanarak sulu ortamların pH'ı ölçülebilir. Bu oran jelin içine hapsolmuş piranin miktarından bağımsız olduğundan küçük miktarlarda piraninle bile ölçüm yapılabilmektedir.

pH–metre olarak kullanılabilecek olan piranin difüze edilmiş akrilamid jeli, çözeltinin pH'ı hakkında kısa zamanda (yaklaşık 50 saniye) sonuç vermekte ve bu zaman jelin kalınlığı azaltılarak daha da düşürülebilmektedir. Bir diğer faydası ise jelin, piyasadaki pH-metrelerin aksine, pH ölçümü için tekrar kalibrasyona ihtiyaç duymamasıdır. Jel kısa zaman aralıklarında defalarca kullanılabilmektedir ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Jel uzun süre bekletildiğinde sonuçlarda sapmalar olmasının ise, sentezi çok ucuz ve kolay bir yöntem olduğundan, sorun oluşturmayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Pekcan, Ö., Yılmaz, Y**., 1997. Modelling of swelling by fluorescence technique in poly(methyl methacrylate) gels, *J. Appl. Polym. Sci*., **63**, 1777-1784.

[2] **Pekcan, Ö., Uğur, Ş. and Yılmaz, Y**., 1997. Real- time monitoring of swelling and dissolution of poly (methyl methacrylate) discs using fluorescence probes, *Polymer*, **38**, 2183-2189.

[3] **Pekcan, Ö., Yılmaz, Y.and Okay, O**., 1994. Fluorescence technique for studying the sol-gel phase transition in free-radical crosslinking copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, *Chemical Physics Letters*, **229**, 537-540.

[4] **Kaya, D., Pekcan, O. and Yılmaz, Y**., 2004. Direct test of the critical exponents at the sol-gel transition, *Phys Rev. E* , **69**, 016117-10.

[5] **Yıldız, G. and Yılmaz**, **Y**., 2005. Investigation of the sol-gel transition of electrochemically prepared acrylamide bisacrylamide gels, *Polymer* **46** (26), 12532-12538.

[6] **Gelir, A., Aktaş, D.K., Cianga, I., Cianga, L., Yağcı, Y. and Yılmaz, Y**., 2006. Studying the sol-gel transition of styrene-divinyl benzene crosslinking copolymerization via excimer forming dye molecules, *Polymer*, **47**, 5843-5851.

[7] **Yılmaz, Y**., 2002. Fluorescence study on the phase transition of hydrogen-bonding gels, *Physical Review E*, **66**, 052801.

[8] **Yılmaz, Y., Erzan**, **A**., **Pekcan Ö.**, 2002. Slow regions percolate near the glass transition, *Euro. Phys. J. E*, **9**, 135-141.

[9] **Yılmaz, Y., Kaya, D. and Pekcan, Ö**., 2004. Can the glass transition in bulk polymers be modeled by percolation picture?, *Euro. Phys. J. E*, **15**, 19-25.

[10] **Yılmaz, Y**., Transition between collapsed state phases and the critical swelling of a hydrogen bonding gel: poly(methacrylic acid-co-dimethyl acrylamide), *J. Chem. Phys.* (submited)

[11] **Guney, O., Yılmaz, Y. and Pekcan, O**., 2002. A new approach to design a chemosensor for metal ions based on fluorescence quenching, *Sensors and Actuators B*, **85**, 86-89.

[12] **Yılmaz, Y., Yağcı, Y. and Pekcan, Ö**., 2001. Fluerescence technique to study free-radical polymerization of 2-vinylnapthalene, *J Macromol. Sci. Pure.* (Journal of Macromolecular Science Purified Applied Chemistry, Notes Section), **38** (7), 741-749.

[13] **Stauffer, D., Coniglio, A. and Adam**, **M**., 1982. *Adv. Polym. Sci*., **44**, 193.

[14] **Stauffer, D. and Aharony, A**., 1994. Introduction to percolation theory 2nd. ed., Taylor and Francis, London.

[15] **Sahimi**, **M**., 1994. Application of Percolation Theory, Taylor and Francis, London.

[16] **de Gennes, P.G**., 1988. Scaling concepts in polymer physics, p.54, Cornell University Press, Ithaca, NY.

[17] **Flory, P.J**., 1953. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca and London.

[18] **Başar, H**., 1990. Redoks başlatıcılı ve elektrolitik yöntemle akrilamidin polimerizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[19] **Saçak, M**., 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

[20] **Yılmaz, Y**., 1995. Floresan Tekniği Kullanılarak Sol-Gel Faz Geçişlerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[21] **Kaya, D**., 1998. Floresans ve dilatometrik teknik kullanılarak stiren (S) ve divinilbenzen (DVB)'in serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Valeur, B**., 2002. Molecular fluorescence principles and applications, Wiley-Vch, Weinheim, Germany.

[23] **Politi, M.J., Brandt, O., Fendler, J.H**., 1985. Ground and excited state proton transfers in reversed micelles.Polarity restrictions and isotope effects, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2345-2354.

[24] **Öner, A., Uysal, N., Yılmaz, Y**., 2004. Piranin aromatik molekülünün spektroskopik özellikleri, *İleri Fizik Proje,* İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[25] **Uysal, N**., 2004. Akrilamid polimerizasyonunda temed ve piranin optimizasyonu, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[26] **Öner, A**., 2004. Akrilamid jellerinde piranin aromatik moleküllerinin difüzyonu, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[27] **Yilmaz, Y., Uysal, N., Guney, O., Gelir, A., Aktas, D.K., Goksin, S. and Oner, A**., Fluorescence study for elucidating of multiple point interaction of pyranine fluoroprobe with polyacrylamide chains during the polymerization, *J. Luminescence* (submitted)

[28] **Yılmaz, Y. and Alemdar, A**., 2005. Fluoro- surfactant as a tool both controlling and measuring the size of the organoclay aggregates, *Applied Clay Science*, **30**, 154-164.

[29] **Alb, A.M., Farinato, R., Calbick, J., Reed, W.F**., 2006. Online monitoring of polymerization reactions in inverse emulsion, *Langmuir*, **22**, 831-840.

[30] **Giz, A., Çatalgil-Giz, H., Alb, A., Brousseau, J.L., Reed, W.F**., 2001. Kinetics and mechanism of acrylamide polymerization from absolute, online monitoring of polymerization reaction, *Macromolecules*, **34**, 1180-1191.

[31] **Fernandez, C. And Politi, M.J**., 1997. Effects of probe-amphiphile interaction on pyranine proton transfer reactions in lecithin vesicles, *J. of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, **104**, 165-172.

ÖZGEÇMİŞ

Nihan Uysal, 1981 yılında İstanbul'da doğdu. 1999 yılında Özel Gürsoy Lisesi'ni bitirdi. İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Fizik Mühendisliği Lisans eğitimini 2004 yılında bitirerek aynı yıl Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2005 yılından beri İTÜ Fizik Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.