

Statik ışık saçınım tekniği ile poliakrilamid jellerinde inhomojenitenin incelenmesi

Mine YENER KIZILAY*, Oğuz OKAY

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Poliakrilamid (PAAm) jellerinde ışık saçınım tekniği ile yapısal inhomojenitenin nasıl değiştiği incelenmiştir. PAAm jellerinde başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak, sadece çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilmiştir. Işık saçınım ölçüm sonuçlarından polimer jellerinin, polimer çözeltilerinden daima daha fazla ışığı saçtığı bulunmuştur. Jellerde gözlenen bu fazla saçınım intensitesi çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu ölçülen fazla saçınım intensitesi $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal inhomojenitenin ölçüm parametrisi olduğundan çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jellerdeki inhomojenite derecesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Işık saçınım intensitelerinden Debye Bueche teorisi yardımıyla inhomojen bölgelerin boyutları ξ ve konsantrasyon dalgalanmalarının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde amonyum persülfat – N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) redoks başlatıcı sistemi ile PAAm jelleri sentezlenmiş ve bekleme süresi ile saçınım intensitelerinin değişimi takip edilmiştir. PAAm jellerinin zamanla saçınım intensitelerinin azalarak daha homojen hale geldiği gözlenmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutularak farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan PAAm jellerinde sentez sonrası ve şişme sonrası dengeye geldikten sonra yapısal inhomojenileri incelenmiş ve inhomojenite derecesinin maksimum olduğu kritik bir konsantrasyonun varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Debye Bueche teorisi yardımı ile açıklanarak nedenleri tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Poliakrilamid, inhomojenite, ışık saçınımı.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mine YENER KIZILAY. kizilaym@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 79.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı'nda tamamlanmış olan "Statik ışık saçınım tekniği ile poliakrilamid jellerinde inhomojenitenin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 01.05.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 19.10.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of the spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) (PAAm) gels by static light scattering technique

Extended abstract

Hydrogels are important materials from both fundamental and technological points. Swelling properties and the elastic behavior of hydrogels have been intensively studied in the last four decades. However, theories are still unable to predict their physical properties from the synthesis conditions. This is due to the several non-idealities of the gel formation system such as the different and conversion-dependent reactivities of the vinyl groups, cyclization, multiple crosslinking, and diffusion-controlled reactions (Funke et al., 1998). In contrast to ideal gels with a homogeneous distribution of crosslinks, real gels always exhibit an inhomogeneous crosslink density distribution, known as the spatial gel inhomogeneity. The inhomogeneities present in gels are of considerable interest and importance in attempts to characterize such materials physically.

From the practical point of view, spatial inhomogeneity is undesirable because it dramatically reduces the optical clarity and strength of gels, which are properties closely connected with many industrial applications such as contact lenses, super absorbents, cosmetics, etc. Since the spatial gel inhomogeneity necessarily produces local concentration fluctuations in gels, scattering methods have been used to investigate the inhomogeneities. The gel inhomogeneity can be manifested by comparing the scattering intensities from the gel and from a semi-dilute solution of the same polymer at the same concentration. The excess scattering over the scattering from polymer solution is related to the degree of the inhomogeneities in gels. In general, the gel inhomogeneity increases with the gel crosslink density due to the simultaneous increase of the extent of network imperfections producing regions more or less rich in crosslinks. On the other hand, the inhomogeneity decreases with the ionization degree of gels due to the effects of the mobile counter ions, electrostatic repulsion and the Donnan potential. Degree of swelling of gels subjected to scattering measurements also affects the scattering intensities. Bueche reported in 1970 the enhancement of scattering intensity associated with the swelling of polymer Networks. The scattered light intensity from gels was

found to be much larger than that of the polymer network alone. Later, various types of gels have been investigated at different swelling stages. The results show that the scattering intensity at low scattering vectors is enhanced as the swelling degree is increased. This behavior was interpreted as the enhancement of the difference of polymer concentration between the more and the less crosslinked regions.

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

were calculated using the light scattering data of gels together with the Debye-Bueche theory. In the second section ammonium persulfate/*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine redox initiator system was used to initiate the polymerization reactions and to follow up scattering intensities as a function of time of aging gels in the synthesis reactor. It was shown that the excess scattering decreases, PAAm gel becomes increasingly homogeneous with increasing time of aging. The scattered light intensities from aged gels were interpreted using the Debye-Bueche analysis and a thermodynamic model was developed. In the third section the gels were prepared using *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (BAAm) as a crosslinker at a fixed crosslinker ratio X but at various initial monomer concentrations. The gels, both at the state of preparation and at the equilibrium swollen state in water, exhibit a maximum degree of spatial gel inhomogeneity at a critical monomer concentration ($v_{2,cr}^0$).

Keyword: Inhomogeneity, polyAcrylamide, light scattering.

Giriş

Polimerik jeller, birbirine çapraz bağlar ile bağlı uzun polimer zincirleri içeren üç boyutlu ağ yapılarıdır. Jeller hem sıvımsı hem de katımsı özellik göstermelerinden dolayı ilginç materyallerdir (De Rossi vd.,1991).

Polimer jelleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmasına karşın halen yapıları ve fiziksel özellikleri tam olarak aydınlatılamamıştır. İdeal bir jel içindeki çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık sabit iken, gerçek jellerde çapraz bağ noktaları arasındaki uzaklık sabit olmayıp bir dağılım göstermektedir. Ayrıca teorik olarak jel oluşumu esnasında kullanılan çapraz bağlayıcı moleküllerinin tümünün yapıya girip etkin çapraz bağ oluşturduğu varsayılır. Ancak gerçek proseslerde çapraz bağlayıcının önemli bir kısmı halka oluşumu ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonlarda harcanmaktadır. Bu idealiteden sapmalar sonucu jel içindeki çapraz bağlar bazı bölgelerde daha yoğun, bazı bölgelerde daha az yoğun olmak üzere bulunur. Jellerin çapraz bağ yoğunluklarındaki dalgalanmaya jel inhomojenitesi adı verilir.

Jellerden saçınım intensitesi ile jel ile aynı konsantrasyondaki (yarı seyreltik) polimer çözeltisinden saçınım intensitesi karşılaştırıldığında jellerden saçılan ışık intensitesi daima daha fazladır. Bu ölçülebilen fazla saçınma jellerdeki inhomojeniteden kaynaklanmaktadır. Daha önceki yapılan araştırmalarda jellerin inhomojenite derecelerinin çapraz bağ yoğunluğu (Shibayama vd., 1994), şişme derecesi (Bastide ve Candau, 1996.), sıcaklık (Takata vd., 2002) ve iyonizasyon derecesi (Shibayama vd., 1998) gibi parametrelere bağlı olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmanın amacı sentez şartlarına bağlı olarak poliakrilamid jellerinde inhomojenitenin nasıl değiştiğinin açıklanmasıdır.

Poliakrilamid jellerinin sentezi

Jeller akrilamid (AAm) monomeri ile N,N'-metilen(bis)akrilamid çapraz bağlayıcısının su içinde kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Jel sentezlerinde iki farklı başlatıcı sistemi kullanılmıştır: 0.474 mM konsantrasyonda potasyum persülfat $K_2S_2O_8$ ile 40°C'de 2.63 mM

konsantrasyonda amonyum persülfat $NH_4S_2O_8$ ve TEMED (0.375 ml/100 ml) reaksiyon çözeltisi). Redoks başlatıcı sistemi ile oda ısısında monomer ve başlatıcının sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılan çözeltilerden 15 dakika N_2 gazı geçirilmiş başlatıcı olarak amonyum persülfat-TEMED kullanılan çözeltilerden azot gazı geçirilmemiştir. Ardından çözeltiler elastik modül ölçümleri için iç çapı 5 mm olan cam tüplere alınmıştır. Işık saçınım ölçümleri için ışık saçınım cihazının küvetine alınmıştır. 24 saat polimerizasyon sonrasında tüpler içerisinde sentezlenen jel örnekleri tüpler kırılarak dışarı alınmış ve yaklaşık 10 mm uzunluğunda parçalara kesilmiştir. Küvetler içerisinde sentezlenen jel örnekleri ise ışık saçınım cihazı içerisinde ölçüme alınmıştır. Işık saçınım ölçümleri için çapraz bağlayıcı N,N'-metilen(bis)akrilamid (BAAm) içermeyen poliakrilamid çözeltileri de aynı jel sentezinde olduğu gibi hazırlanmıştır.

Sentez sonrası polimer ağyapı

konsantrasyonu

Sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu, v_2^0 sembolü ile gösterilmekte ve sentez sonrası jelin seyrelme oranı anlamına gelmektedir. Sentez sonrası jelin hacim fraksiyonunu hesaplamak için 24 saat reaksiyon süresinden sonra jel örnekleri küçük parçalar halinde kesilip sentez sonrası ağırlıkları (m_{sentez}) hassas terazide belirlendikten sonra su içerisinde yaklaşık bir ay şişme dengesine ulaşana kadar bekletilmiştir. Şişme dengesine ulaşmış jel örnekleri aseton su karışımına alınarak büzülmeleri sağlanmış, daha sonra 90 °C' de vakum etüvünde kurutulmuştur. Sabit tartıma gelen jellerin kuru ağırlıkları (m_{kuru}) hassas terazide ölçülmüştür (Durmaz ve Okay, 2000). Sentez sonrası jelin hacim fraksiyonu v_2^0 ;

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

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

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

$$v_2^0 = C_0 \bar{V}_r \quad (2)$$

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

Şişme ölçümleri

Elastik modül ölçümleri için jel örnekleri çapı 4mm olan ince tüplerde sentezlenmiştir. Tüplerden çıkarılan jel örneklerinden yaklaşık 10 mm uzunluğunda üçer örnek alınıp şişme dengesine ulaşabilmesi için 24 ± 0.5 °C'de su içinde bekletilmiştir. Bu süre içinde reaksiyona girmeyen monomerleri ve safsızlıkları uzaklaştırmak için sular iki günde bir tazelenmiştir. Şişme dengesine gelen jellerin çapları dijital kumpas (IDC tipi Digimatic Indicator 543-262, Mitutoyo Co., sensitivite = 10^{-3} mm) yardımıyla ölçülmüştür. Jellerin dengedeki şişme oranı V/V_0 ,

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

denklemini yardımı ile hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde D_0 , D jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası çaplarını, V_0 , V ise sentez sonrası ve şişme sonrası hacimlerini göstermektedir. Bu çalışmada belirtilen her şişme değeri en az 3 ölçümün ortalamasıdır. Şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranı, q_v ve şişmiş jel hacim fraksiyonu v_2 aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{(V/V_0)}{v_2^0} \quad (4)$$

Mekanik ölçümler

Tüm ölçümler 24 ± 0.5 °C'de yapılmıştır. Yaklaşık 4 mm çapında ve 10 mm uzunluğunda silindirik jel örneği dijital terazi üzerine konulmuş ve terazi sıfırlanmıştır. Ardından yüzeyi teflon

kaplı bir piston yardımı ile jel üzerine bir kuvvet uygulanmıştır. Jel üzerine etki eden kuvvet teraziden okunan ağırlık (m) dan $F = m g$ denklemi yardımı ile hesaplanmıştır ($g = 9.803 \text{ m.s}^{-2}$). Bu kuvvet sonucu jelde olan deformasyon Δl ($\Delta l = l_0 - l$, l_0 ve l sırası ile başlangıç ve deforme uzunluklardır) dijital komparatör yardımı ile ölçülmüştür. Kuvvet ve deformasyon 20 saniye gevşeme süresi sonunda kaydedilmiş ve ölçümler toplam deformasyon % 15-20 olana kadar sürdürülmüştür. Deformasyon oranı α (deforme uzunluk/başlangıç uzunluk) $\alpha = 1 - \Delta l/l_0$ olarak hesaplanmıştır. Bu deformasyona karşılık gelen stress f ise; $f = F/A$ denklemi ile hesaplanmıştır ($A = \text{jel örneğinin yüzey alanı} = \pi D_0^2, D_0 = \text{jel örneğinin başlangıç yarıçapı}$). Stres (f) ile deformasyon oranı (α) arasındaki

$$f = G(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (5)$$

bağıntısından jellerin elastik modülü G hesaplanmıştır. Sentez sonrası jellerde $v_2 = v_2^0$ olduğundan elastik modül ifadesi affine ağyapı modeli için,

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} RT v_2^0 \quad (6)$$

denklemine indirgenmektedir.

Işık saçınımı

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

Işık saçınım ölçümleri

Işık saçınımı ölçümleri sentez sonrası ve şişmede dengeye gelmiş durumdaki jel örnekleri ile

yapılmıştır. Işık saçınım ölçümleri için jeller ışık saçınım kuvvetleri (özel olarak hazırlanmış cam silindir) içinde sentezlenmiştir. Sentezde kullanılan bütün cam malzeme ve şırıngalar sırasıyla deiyonize su, sıcak aseton ve 0.2 μm selüloz asetat membran filtreden geçirilmiş HPLC kalitesinde su ile yıkanmıştır. Temizleme işlemleri ve çözelti hazırlama tozsuz ortamda yapılmıştır. Çözeltiler ışık saçınım kuvvetine eldiven ile işlem yapılabilen kapalı kutu (glove box) içinde 0.2 μm selüloz asetat membran filtreden geçirilerek alınmıştır. Işık saçınım ölçülecek çözeltilerin tozsuz ve berrak olması gerekir. Jellerden fazla saçınımı hesaplayabilmek için jeller ile aynı konsantrasyonda çapraz bağ içermeyen polimer çözeltileri de aynı şekilde sentezlenmiştir. Hidrojellerin şişmede dengeye geldikten sonra ışık saçınım ölçümlerini almak için hidrojeller çapları 13-14 mm olan cam tüp içinde sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi olan 24 saat sonra jeller vial içine alınarak iki hafta süresince suları HPLC kalitesindeki su ile gün aşırı değiştirilmiştir. Şişmede dengeye ulaşana kadar bu işleme devam edilmiştir. Şişme sonrası fazla saçınımı ölçebilmek için jel örnekleri ile aynı konsantrasyonda çapraz bağ içermeyen polimer çözeltileri de örnekler ile aynı oranda seyreltilerek ışık saçınım ölçümleri alınmıştır. PAAm çözeltilerine uygulanması gereken seyreltme derecesi dengede şişme oranından V_{denge} faydalanılarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$V_{coz} = V_{0,coz} V_{denge} \quad (7)$$

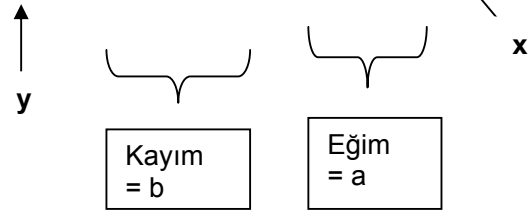
Eşitlikte $V_{0,coz}$ ve V_{coz} su ile seyreltme öncesi ve sonrası polimer çözeltisinin hacmidir.

Işık saçınım ölçümü için önce jel ile aynı konsantrasyonda polimer içeren PAAm çözeltisi içeren kuvet cihaz içerisine yerleştirilmiş ve saçınım ışık intensiteleri $R_{\text{öz}}(q)$ 18 farklı açıdan ölçülmüştür. Ardından sentezlenen jel örneklerinden saçınım intensiteleri $R_{\text{jel}}(q)$ aynı şekilde ölçülerek aradaki farktan fazla saçınım $R_{\text{fazla}}(q)$ hesaplanmıştır. Jel ile yapılan ölçümlerde jellerde saçınmaya neden olan bölgelerin relatif olarak büyük ve donmuş olmaları nede-

niyle ölçüm sırasında kuvet 45° açılar ile 8 kere çevrilmiş ve bulunan değerlerin ortalaması alınmıştır. Ölçülen aşırı saçınım $R_{\text{fazla}}(q)$ değerlerinden Debye – Bueche (DB) denklemi yardımı ile korelasyon uzunluğu ξ ve kırılma indisi dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ 'nin hesaplanması için denklem (8) linearize edilmiştir. Fazla saçınımın karekökünün tersi $(R_{\text{fazla}}(q))^{-\frac{1}{2}}$, q^2 'ye karşı çizildiğinde DB teorisine göre linear bir bağıntı çıkması gerekir (DB grafiği):

$$R_{\text{fazla}}(q) = \frac{4 \pi K_{DB} \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad (8)$$

$$(R_{\text{fazla}}(q))^{-\frac{1}{2}} = \left(2\sqrt{\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}\right)^{-1} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\pi K \langle \eta^2 \rangle}} q^2 \quad (8a)$$



Linear regresyon ile bulunan eğim (a) ve kayım (b)' den ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametreleri şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\xi = \sqrt{\frac{a}{b}} \quad (9)$$

ve

$$\langle \eta^2 \rangle = \left(4 \pi K a^{1.5} b^{0.5}\right)^{-1} \quad (10)$$

Sonuçlar ve tartışma

Farklı BAAm konsantrasyonlarında sentezlenen jellerin elastik modülleri hemen sentez sonrası ölçülmüştür. Sentez sonrası modül G_0 değerlerinin BAAm miktarı ile değişimi Şekil 1' de verilmiştir. Beklenildiği gibi artan çapraz bağlayıcı miktarı ile jelin sentez sonrası modülü G_0 , 400 kPa dan 2000 kPa' a kadar artmaktadır. Hidrojel sentezinde ortama katılan çapraz bağ-

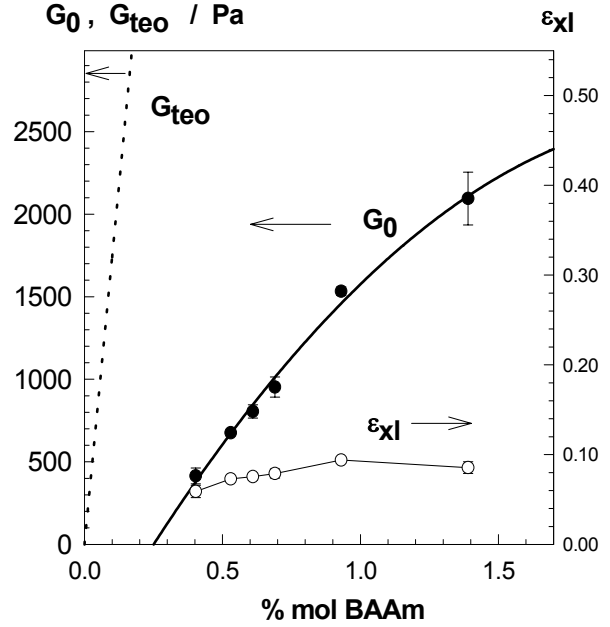
layıcının hepsi etkin çapraz bağ oluşturmak üzere reaksiyona girdiği varsayılırsa hidrojellerin teorik elastik modül değeri G_{teo} şu şekilde hesaplanabilir (Flory, 1953):

$$G_{teo} = A \frac{2\rho X}{M_r} RT\nu_2^0 \quad (10)$$

Denklemdaki A parametresi affine ağyapı modeli için 1'e eşittir. Phantom ağyapı modeli için ise A, $1 - 2/\phi'$ ye eşittir ($\phi =$ çapraz bağlayıcının fonksiyonallitesi olup BAAM için 4'e eşittir). Afine ağ yapı modelinde çapraz bağ noktaları ağ yapısı içinde gömülü olduğu hiç hareket etmediği, phantom ağ yapısı modelinde ise çapraz bağ noktalarının yeri sabit olmadığı sürekli olarak salınım halinde olduğu kabul edilmektedir. ρ polimer yoğunluğu=1.35 g/mL, M_r tekrarlanan ünitenin molekül ağırlığı=71 g/mol, X çapraz bağlayıcı oranı=BAAM mol sayısı/AAM monomerinin mol sayısı, R gaz sabiti=8.314 J/mol-K, T, sıcaklık=296 K, ve $\nu_2^0 = 0.037$ olmak üzere phantom ağyapı modele göre G_{teo} modül değerleri eşitlik 1' den hesaplanmış ve şekil 1' de kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Şekil 1' de görüldüğü gibi G_{teo} değerleri sentez sonrası modülden (G_0) çok daha büyüktür. PAAm jellerinin çapraz verimi ε_{cb} , yani jel oluşumu sırasında etkin çapraz bağ oluşturan BAAM monomerinin mol kesri, $\varepsilon_{cb} = G_0/G_{teo}$ eşitliği yardımı ile hesaplanabilir. Şekil 1' de ε_{cb} değerinin BAAM konsantrasyonu ile değişimi içi boş semboller ile verilmiştir. ε_{cb} nin 0.06 ile 0.09 arasındaki değişimi %91-94 oranında BAAM moleküllerinin etkin çapraz bağ oluşturmamış olduğunu göstermektedir. Bu deneysel bulgular denge durumunda şişmiş jeller ile yapılan çalışmalarda (Okay ve Sarıışık, 2000) ve jellerde asılı vinil grup tayini için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uygunluk göstermektedir (Naghash ve Okay, 1996).

Boşa harcanan BAAM çok yüksek oranda olması AAm-BAAM kopolimerizasyonu için karakteristiktir. Literatürde AAm' in reaktivite oranı 0.57, BAAM'ise 3.4 olarak verilmektedir (Baselga vd., 1989). BAAM' in reaktivite oranı AAm 'e göre çok daha yüksek olması nedeniyle

büyüyen zincirde BAAM üniteleri daha sık zincire katılmaktadır. Reaksiyonun başlangıç aşamalarında ortamın seyreltik olması nedeniyle BAAM' in büyük bir kısmı halka oluşum reaksiyonlarına harcanmaktadır. Deneysel sonuçlarda BAAM in büyük bir kısmının halka oluşum reaksiyonlarına harcadığını göstermektedir



Şekil 1. Jellerin sentez sonrası elastik modüllerinin çapraz bağlayıcı (BAAM) miktarları ile değişimi

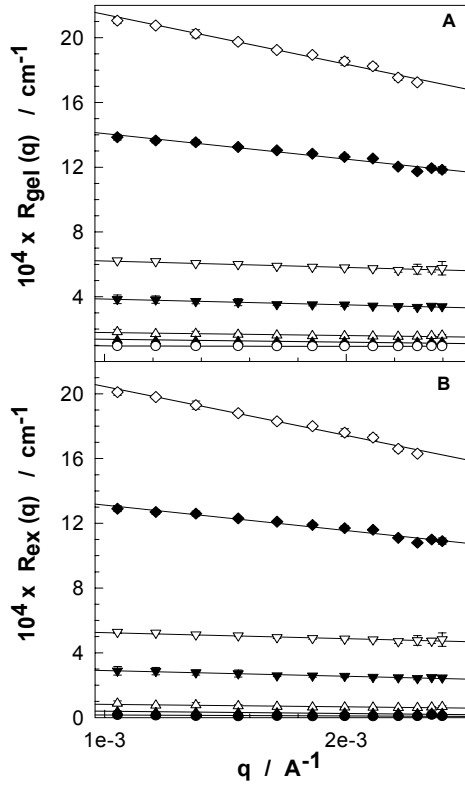
Işık saçınımı ölçümleri

Jellerde inhomojenliğin nasıl değiştiğini tespit etmek amacı ile farklı çapraz bağlayıcı (BAAM) konsantrasyonlarında poliakrilamid (PAAm) jelleri sentezlenmiştir. BAAM oranı molce %0 ile %2 arasında değiştirilmiştir. %2 BAAM konsantrasyonu üzerinde sentezlenen jellerde bulanma gözlemlendiğinden %2 den düşük konsantrasyondaki örneklerin ışık saçınımı incelenmiştir. Ölçümler polimerizasyon tamamlandıktan (24 saat) sonra yapılmıştır. Jelden fazla saçınmayı hesaplamak için hazırlanan jel örnekleri ile aynı konsantrasyonda çapraz bağ içermeyen polimer çözeltileri hazırlanmıştır.

Jellerin fazla saçınma intensitesi $R_{fazla}(q)$,

$$R_{fazla}(q) = R_{jel}(q) - R_{çöz}(q) \quad (11)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Eşitlikte $R_{jel}(q)$, jel için Rayleigh oranı, $R_{çöz}(q)$ ise jel ile aynı konsantrasyondaki çözelti için Rayleigh oranıdır.



Şekil 2. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jelleri için $R_{gel}(q)$ (A) ve $R_{fazla}(q)$ (B)'nin saçınma vektörü q ile değişimi BAAM mol % = 0 (○), 0.10 (●), 0.23 (▲), 0.54 (△), 1.14 (▼), 1.46 (▽), 1.86 (◆), ve 1.94 (◇)

Şekil 2a ve 2b'de farklı BAAM konsantrasyonlarında sentezlenen jeller için $R_{jel}(q)$ ve $R_{fazla}(q)$ Rayleigh oranları, saçınma vektörü q ya karşı grafiğe alınmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi jeller çapraz bağlayıcı içermeyen polimer çözeltilerinden çok daha fazla ışığı saçmaktadır. Bu sonuçlar daha önceki yayınlar ile uygunluk göstermektedir (Hecht vd.,1985). Ayrıca düşük BAAM konsantrasyonlarında fazla saçınma $R_{fazla}(q)$ saçınma vektörü q dan bağımsız iken artan BAAM konsantrasyonu ile q ya bağımlı olduğu gözlenmektedir. Fazla saçınma intensitesi BAAM konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artmaktadır. Jel içinde çok az miktarda BAAM varlığı bile ışık intensitesinin artmasına neden olmaktadır. $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal

inhomojenitenin bir ölçüm parametresi olduğuna göre, çapraz bağlayıcı (BAAM) konsantrasyonu arttıkça jellerdeki inhomojenite derecelerinin arttığı gözlenmektedir.

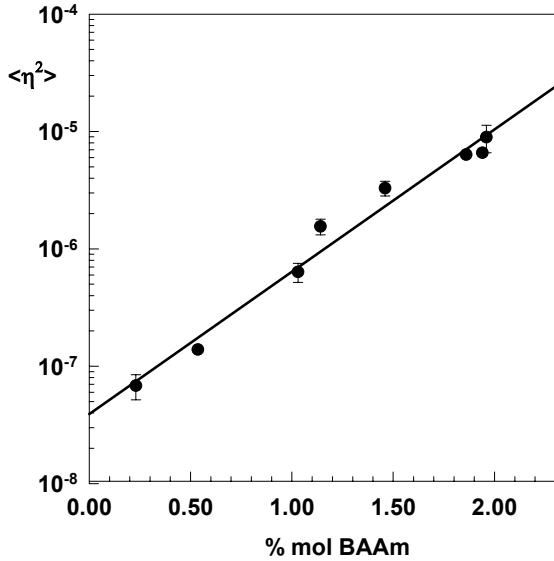
PAAm jellerinde gözlenen fazla saçınmanın karekökünün tersi $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$, q^2 ye karşı çizildiğinde Debye Bueche teorisine göre lineer bir bağıntı elde edilerek lineer bağıntılarının eğim ve kayım değerlerinden denklem 9 ve 10 yardımı ile jellerin korrelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmış ve PAAm jellerinde korrelasyon uzunluklarının 16 ± 3 nm civarında olduğu ve artan BAAM konsantrasyonu ile hafifçe azaldığı hesaplanmıştır.

Bulunan $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3'te görülmektedir. Kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerleri ise 10^{-7} - 10^{-5} civarında olduğu ve BAAM konsantrasyonu ile hızla arttığı görülmektedir. Debye Bueche metodu yardımı ile jel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artışı ile inhomojen bölgelerin boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda jel içindeki konsantrasyon dalgalanmalarının hızla arttığı açıkça görülmektedir.

PAAm jellerinde BAAM konsantrasyonunu artmasıyla hem fazla saçınım değerleri hemde konsantrasyon dalgalanmaları artmaktadır. Bu parametreler direk olarak jel inhomojenitesi ile bağlantılı olduğundan artan BAAM miktarı ile jellerdeki inhomojenite derecesinin arttığı deneysel olarak gözlenmiş olmaktadır.

Jel oluşumunda çapraz bağlayıcıların önemli bir kısmı halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma gibi reaksiyonlara harcanmaktadır. Halka oluşumu aynı zincir üzerindeki asılı vinil grubunun zincirin makroradikal ile birleşmesi ile oluşur. Çok katlı çapraz bağlanma ise büyüyen zincir üzerindeki asılı vinil grubunun bir başka kinetik zincir ancak aynı molekül üzerindeki radikal ile birleşmesi sonucu oluşur (Okay vd., 1995). Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda

yonlarında sentezlenen jellerde, büyüyen zincir üzerindeki asılı vinil grubu konsantrasyonu düşük olduğundan daha az çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları olacaktır. Buna karşılık yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında asılı vinil grup sayısı daha fazla olduğundan çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları da fazla olacaktır. Gerçektende daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi çok yüksek BAAM konsantrasyonlarında sentezlenen jellerde bir tek çapraz bağlanma reaksiyonundan sonra 2×10^3 tane çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonu oluşmaktadır. (Tobita ve Hamielec, 1990). Çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının oluşturduğu çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgeler jel içerisinde konsantrasyon dalgalanmalarını artıracak gibi jellerin elastik modüllerini de arttırmaktadır.



Şekil 3. PAAm jellerinde kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile değişimi

Hidroliz etkisi

APS-TEMED redoks başlatıcı sistemi ile sentezlenen PAAm jellerinin sentez sonrası bekletilmeleri ile hidroliz olduğu bilinmektedir (Zurimendi ve Guerrero, 1984).

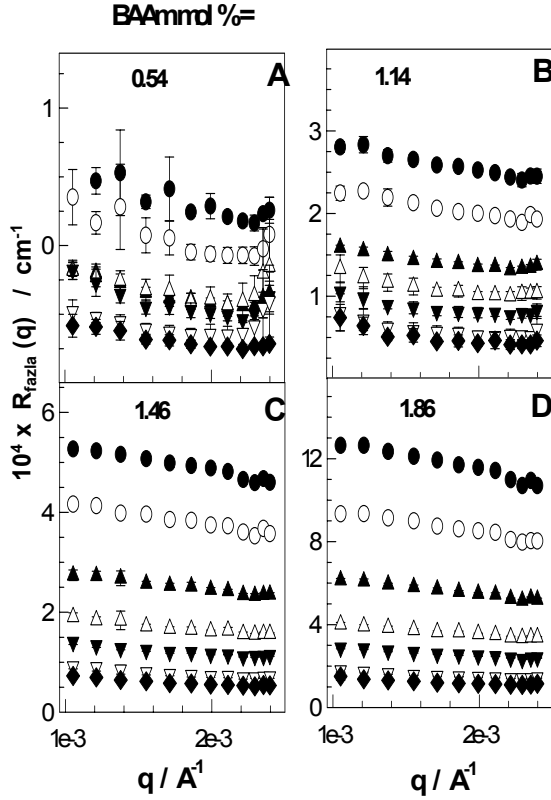
Zamanla akrilamid grupları akrilik aside (AAc) dönüşerek jel iyonik hale gelmektedir. Ilavsky ve çalışma grubu 103 gün yaşlanma süresinde

aynı koşullar altında sentezlenen PAAm polimerlerinin molekül ağırlığı sabit kalırken PAAm jellerinde AAc fraksiyonunun 0'dan 0.52'ye yükseldiğini ve jellerin bekleme süresince elastik modüllerinin çok fazla değişmediğini göstermişlerdir. Dolayısıyla Ilav-sky'nin çalışması, bekleme süresinde sadece ağ yapının hidrolize uğradığını kanıtlamaktadır. Bu çalışmada, 160 gün boyunca PAAm jelleri ve çapraz bağ içermeyen PAAm çözeltileri 24 °C de vial içinde bekletilerek saçınım değerleri takip edilmiştir. Jellerden ve polimer çözeltilerinden aynı anda ölçümler alınmıştır.

Farklı zaman dilimlerinde PAAm jellerinin fazla saçınma ($R_{fazla}(q)$) değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi Şekil 4 (A-D) ile gösterilmektedir. Farklı konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jellerinin ölçülen fazla saçınma intensitesi $R_{fazla}(q)$ değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Yani jeller zamanla daha homojen hale gelmektedir. Farklı oranlarda çapraz bağ içeren jel örneklerinin tek bir saçınma vektöründen ($q=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) gözlenen $R_{fazla,q}$ değerlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 6a'da verilmiştir. Fazla saçınma değerlerinin 30. güne kadar hızla azaldığı, 30. günden sonra azalmanın daha yavaş ilerlediği görülmektedir. Şekil 6b'de $R_{fazla,q}$ değerlerinin yaşlanma süresi ile değişimi logaritmik skalaya alınmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi, fazla saçınım değerlerindeki azalma çapraz bağ konsantrasyonu yüksek olan jellerde daha hızlıdır. Bunun anlamı jellerde çapraz bağ oranı arttıkça jeller daha hızlı bir şekilde homojenize olmaktadır.

Şekil 5'te verilen deneysel sonuçların Debye Bueche fonksiyonu jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır. İlk 5 gün ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinde bir değişim olmamıştır. Daha uzun bekleme süresinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgelerinin boyutu ξ büyürken, kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hızlı bir şekilde azalmaktadır. Aynı deneysel şartlar ve ölçümler TEMED kullanılmadan sentezlenen PAAm jellerine ve çapraz

bağ içermeyen PAAM çözeltilerine de uygulanmıştır. 110 gün bekleme süresi boyunca jellerin ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bekleme süresi ile ortamdaki TEMED in jelleri hidrolize uğratarak jelleri daha homojen hale getirdiğini göstermektedir.



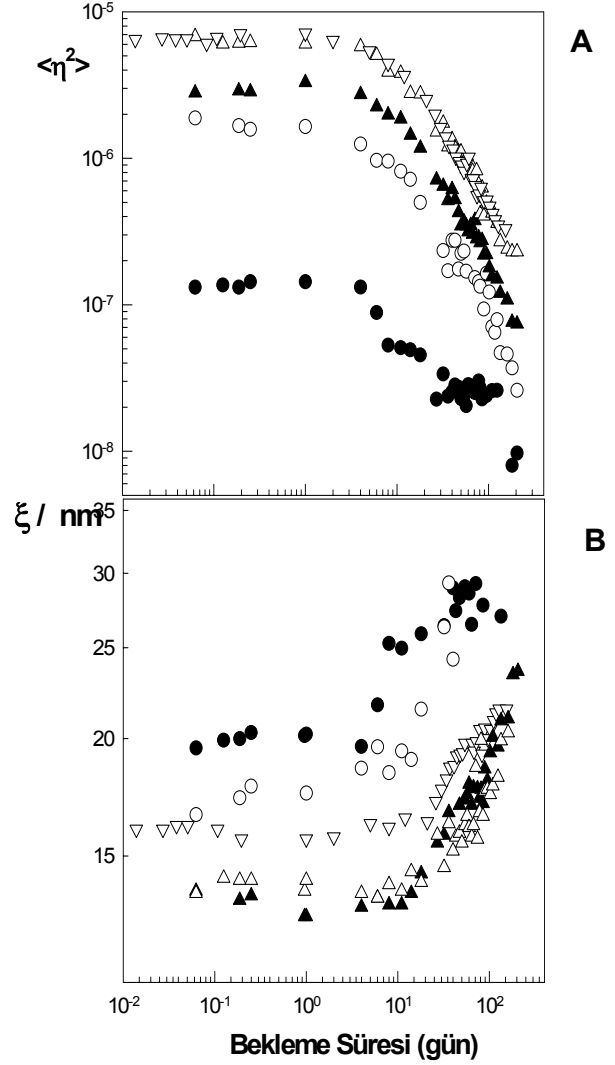
Şekil 4. Farklı oranlarda BAAM içeren PAAM jellerinin fazla saçınma ($R_{fazla}(q)$) değerlerinin saçınma vektörü q ile değişimi. Bekleme süresi 1 (●), 6 (○), 14 (▲), 32 (△), 54 (▼), 109 (▽), ve 160 gün (◆)

Başlangıç monomer konsantrasyonunun inhomojeniteye etkisi

Başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 , 0.36 – 2.09 M arasında değiştirilerek, çapraz bağlayıcı oranı X (molBAAM/mol AAM); 1/50, 1/61.5, 1/66 ve 1/100 de sabit tutularak 4 set jel sentezlenmiştir.

Elastik modül ölçümleri

Şişme ve elastik modül ölçüm sonuçları çapraz bağ oranı (X) 1/50, 1/61.5, 1/66 ve 1/100 olan



Şekil 5. Jellerin korelasyon uzunlukları ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin geçen süre ile değişimi. BAAM mol %: 0.54 (●), 1.14 (○), 1.46 (▲), 1.86 (△) ve 1.94 (▽)

4 set jel için Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6a'da şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerlerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ (1/hacimce şişme) değerlerinin sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi gösterilmiştir. Sentez sonrası modül değerlerinden eşitlik 6 kullanılarak etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e ($v_e = \rho / M_c$) hesaplanmış ve Şekil 6b'de jellerin hacim fraksiyonunun fonk-

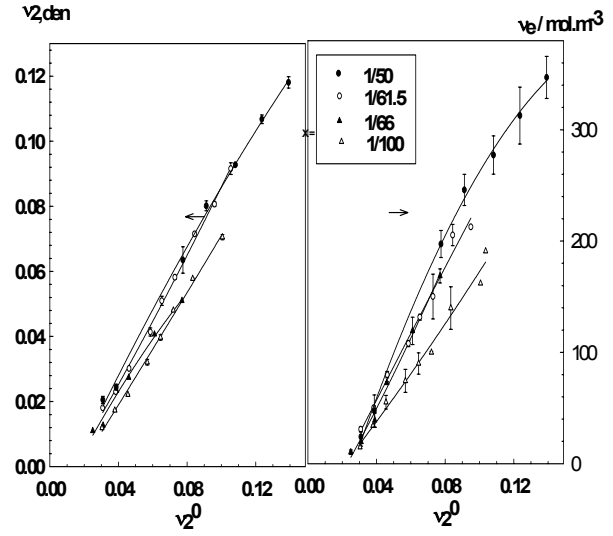
siyonu olarak gösterilmiştir. Beklenildiği gibi jellerin sentez sonrası hacim fraksiyonu v_2^0 arttıkça yani monomer konsantrasyonu arttıkça, dengedeki şişmiş jelin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğu v_e değerleri artmaktadır. Yani sentez sonrası jelin hacim fraksiyonu v_2^0 arttıkça, jelin şişme oranı azalmakta etkin çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Çünkü başlangıçtaki monomer sa-yısı artınca halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları oluşumu olasılıkları azalmaktadır. Böylece ortamda yeterince büyüyen zincir olunca, zincirler birbirlerine daha kolay ulaşabilmektedirler. Şekil 6b'de v_2^0 ile v_e değişimi değerleri üzerinden en uygun eğri-ler çizildiğinde doğrunun orjinden geçmediği fakat x eksenini pozitif x değerlerinde kestiği görülür. Bu sonuçlar Baker ve grubunun elde etmiş olduğu deneysel sonuçlar ile uyum halinde (Baker vd, 1994) olup halka ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının varlığını göstermektedir.

(PAAm) jellerinde sentez ve şişme sonrası ışık saçınımı ölçümleri

PAAm jellerinden ışık saçınımı ölçümleri jellerin suda şişmede dengeye geldikten sonra tekrarlanmıştır. Çapraz bağlayıcı oranı 1/66'da sentezlen jellerin sentez sonrası ve şişme sonrası $R_{fazla}(q)$ değerlerini kıyaslamak için tek bir saçınma vektörü $q=1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ nde ölçülen saçınma intensiteleri $R_{sol}(q)$ ve $R_{jel}(q)$ değerlerinin v_2^0 ile değişimi Şekil 7'de görülmektedir. İçi dolu semboller sentez sonrası jelleri ve polimer çözeltilisini içi boş olan semboller ise, şişmede dengeye gelen jelleri ve su ile seyreltilmiş polimer çözeltilerini göstermektedir.

$R_{jel,q}$ değerleri sentez sonrası şişme derecesine bağlı olarak belirgin şekilde artarken $R_{sol,q}$ polimer çözeltilerinin seyrelmesi ile yavaşça azalmaktadır. Şekil 7'de görüldüğü gibi $R_{jel}(q)$ hızlı bir şekilde artmakta kritik bir konsantrasyona gelindiğinde tekrar azalmaktadır. Jellerde $R_{fazla}(q)$ uzaysal inhomojenitenin bir ölçüsü olduğuna göre ($v_{2,kritik}$) değeri inhomojenitenin maksimum olduğu noktayı göstermektedir. Dolayısıyla, şişmiş durumdaki jeller içinde $v_2^0 < v_{2,kritik}$ olduğu bölgede polimer konsant-

rasyonu arttıkça jel daha inhomojen olmakta $v_2^0 > v_{2,kritik}$ inhomojenite polimer konsantrasyonu ile azalmaktadır. Sonuç olarak PAAm jellerinde uzaysal inhomojenite statik ışık saçınımı tekniği ile incelenmiştir.

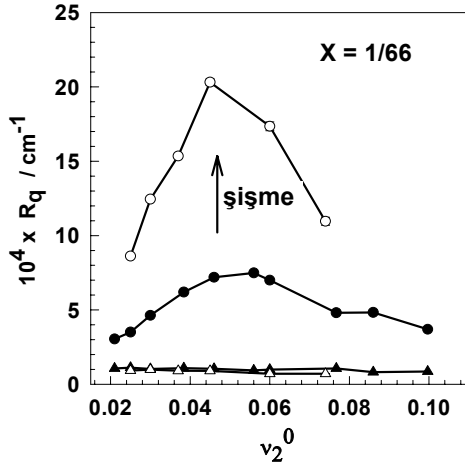


Şekil 6. Şişme sonrası dengeye gelmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $v_{2,denge}$ ve etkin çapraz bağ yoğunluğunun v_e , dengedeki sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu v_2^0 ile değişimi. Hidrojellerin çapraz bağ oranı X, şekilde gösterilmektedir. Sıcaklık=24°C

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

Çalışmanın ikinci bölümünde ise 160 gün boyunca farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren PAAm jellerinden ve çapraz bağ içermeyen PAAm çözeltilerinden saçınan ışık intensiteleri takip edilmiş ve zamanla fazla saçınma intensitelerinin azalarak PAAm jelleri-

nin daha homojen olduğu ve bu homojenliğin jel sentezinde hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED'den kaynaklandığı kanıtlanmıştır.



Şekil 7. Tek bir saçınma vektöründe ($q = 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) ölçülen jellerden $R_{jel,q}$ (halka), ve PAAm çözeltilerinden $R_{\text{çöz},q}$ (üçgen) saçınma intensitesinin v_2^0 ile değişim. İçi dolu olan semboller sentez sonrası jellerden ve çözeltilerden ışık saçınma intensitelerini, içi boş olan semboller dengede şişmiş olan jellerden ve şişme oranına göre seyreltilmiş çözeltilerde ışık saçınma intensitelerini göstermektedir. $X=1/66$

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

Kaynaklar

- Baker, J. P., Hong, L. H.; Blanch, H. W., Prausnitz, J. M., (1994). Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of cationic acrylamide-based hydrogels, *Macromolecules* **27**, 1446-1454.
- Baselga, J., Liorente, M. A., Hernandez – Fuentes, I., Pierola I. F., (1989). Polyacrylamide gels,

- Process of network formation, *European Polymer Journal*, **25**, 477-480.
- Bastide, J., Candau, S. J., (1996). Structure of gels as investigated by means of static scattering techniques”, in “physical properties of polymeric gels”, Ed. J.P. Cohen-Addad, Wiley, NY, 143.
- De Rossi, D, Kajiwara, K, Osada, Y., Yamauchi, A., (1991). *Polymer Gels*, Plenum Press, New York.
- Durmaz, S., Okay, O., (2000). Acrylamide / 2-acrylamido- 2- methyl propane sulfonic acid sodium salt –based hydrogels: Synthesis and characterization, *Polymer*, **41**, 3693-3704.
- Flory, P.J., (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Funke W, Okay O, Joos-Muller B., (1998). Microgels- intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure, *Advances in Polymer Science*, **136**, 139-234.
- Hecht, A.M., Duplessix, R., Geissler, E., (1985). Structural inhomogeneities in the range 2.5-2500 Å. in polyacrylamide gels, *Macromolecules*, **18**, 2167-2173.
- Naghash H. J., Okay O., (1996). Formation and structure of polyacrylamide gels, *Journal of applied polymer science*, **60**, 971-979.
- Okay O., Kurz M., Lutz K., Funke W., (1995). Cyclization and reduced pendant vinyl group reactivity during the free-radical crosslinking polymerization of 1,4-Divinylbenzen, *Macromolecules* **28**, 2728 – 2737.
- Okay O., Sarısu S.B., (2000). Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: Theory versus experiments, *European Polymer Journal*, **36**, 393-399.
- Shibayama, M., Ikkai, F., Nomura, S., (1994). Complexation of Poly(vinyl alcohol)- Congo red aqueous solutions, 2 SANS and SAXS studies on sol-gel transition, *Macromolecules*, **27**, 6383-6388.
- Shibayama, M., (1998). Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199**, 1-30.
- Takata, N., Norisuye, T., Shibayama, M., (2002). Small-angle Neutron-scattering study on preparation temperature dependence of thermosensitive gels, *Macromolecules*, **35**, 4779-4784.
- Tanaka, T., (1981). Gels, *Sci. Am.*, 244, 110-123.
- Tobita H., Hamielec AE., (1990). Crosslinking kinetics in polyacrylamide networks, *Polymer*, **31**, 1546-1552.
- Zurimendi J.A., Guerrero S.J., Leon V., (1984). The determination of the degree of hydrolysis in poly(acrylamides): simple methods using C^{13} n.m.r., and elementary analysis, *Polymer*, **25**, 1314-1316.