

İyi çözücü içerisinde kopolimer jellerinin şişmesi; zaman ayrımlı floresans çalışma

Matem ERDOĞAN*, Önder PEKCAN

İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Disk şekline sahip kopolimer jellerin şişme işlemini incelemek için zaman ayrımlı floresans teknik (FTRF) kullanılmıştır. Metilmetakrilat (MMA) ve stiren (S) monomerlerinin karışımı ile hazırlanan kopolimer jellerde, etilen-glikol-etilmetakrilat (EGDM) çapraz bağlayıcı ve 2,2'-azobisisobutironitril başlatıcı olarak kullanılmıştır. Floresans molekül piren(P) polimerleşme sırasında jel içerisine tuzaklanmıştır. P moleküllerinin yaşam zamanları, difüzyon ve kullanılan organik çözücü kalitesi arasındaki ilişkiyi saptamak için iyi çözücü içerisindeki kopolimer jellerin şişmesi sırasında gözlenmiştir. P yaşam zamanının davranışı Stern-Volmer yasasıyla yorumlanmıştır. Şişme zaman sabiti (τ_c) ve kollektif difüzyon katsayısını (D_c) bulmak için Li-Tanaka denklemi kullanılmış ve τ_c ile D_c 'nin kullanılan organik çözücü ve kopolimeri oluşturan polimerik malzemelere bağımlı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Şişme, zaman ayrımlı floresans teknik, çözücü kalitesi.

Swelling of heterogels in good solvents; A fast transient fluorescence study

Abstract

The swelling of disc-shaped heterogels were studied using Fast Transient Fluorescence Technique (FTRF). In this technique the photo multiplier tube (PMT) is gated or strobed by a voltage pulse that is synchronized with the pulsed light source. Disc-shaped heterogels were prepared by combination of methyl-methacrylate (MMA) and styrene (S) with ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) as a crosslinker agent in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). Pyrene (P) was introduced as an extrinsic fluorophore during polymerisation. Seven different gels were prepared at 70°C temperature in constant (1.5 % v/v) EGDM content with various combinations of MMA and S contents. Lifetimes of P were measured in-situ swelling processes of heterogels in good solvents to determine the relationship between the diffusion and solvent quality. Chloroform and toluene were chosen as swelling agent which have the solubility parameter, δ of 19 and 18.2 (MPa)^{1/2} respectively. These values of δ of the solvents are sufficient to make the chloroform and toluene good solvent for PMMA ($\delta_p=19$ (MPa)^{1/2}) and PS ($\delta_p=18.5$ (MPa)^{1/2}), respectively. An equation is derived for low-quenching efficiencies to interpret the behaviour of the lifetime of P during swelling. Li-Tanaka equation was employed to determine the swelling rate constant, τ_c and the cooperative diffusion coefficients, D_c in heterogel and they were found to be strongly correlated with the chosen solvent and the polymeric material in the heterogel system.

Keywords: Swelling, fast transient fluorescence technique, solvent quality

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Matem ERDOĞAN. matem@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 66 03.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "Floresans yaşam zamanı kullanarak polimerik jellerin şişme mekanizmalarının incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 20.06.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 04.07.2003 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Çözücü içerisinde bulunan polimerik jellerde şişme dengesi yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Tobolsky ve Goebel 1970; Schild, 1992; Amiya ve Tanaka, 1987). Kimyasal olarak çapraz bağlanmış jellerde şişme kinetiği, osmotik basınca karşı geri çağırma kuvveti (restraining force) gözönüne alınarak anlaşılabilir (Zrinyi vd., 1993; Li ve Tanaka, 1990; Candau vd., 1982; Geissler ve Hecht, 1980). Kimyasal jellerde toplam serbest enerji, külçe (bulk) ve kesme (shear) enerjilerinden oluşmaktadır. Gerçekte, şişmiş bir jelde külçe enerjisi osmotik külçe modülü, K ile karakterize edilirken jelin şeklini koruyan kesme enerjisi, kesme modülü G ile karakterize edilmektedir. Burada, kesme enerjisi jel içerisinde eşyönlü olmayan deformasyonları minimize etmektedir. Küresel şekle sahip kimyasal jellerde şişme kinetiği, ilk olarak kesme modülü G'nin külçe modülüne göre ihmal edilmesi ile Tanaka ve Fillmore (1979) tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra Peters ve Candau (1988) kesme modülünü ihmal etmeden silindirik ve küresel jellerin şişme kinetiği için bir model geliştirdiler. Li ve Tanaka (1990) jelin şeklini koruyan kesme modülünün çok önemli bir rol oynadığını vurgulayan bir model üreterek şişme işleminde jelin geometrisinin önemli bir faktör olduğunu ve şişme işleminin yalnızca difüzyon işleminden ibaret olmadığını göstermişlerdir.

Malzeme biliminde, herhangi bir malzemenin özelliklerini arttırmak için uygun başka bir malzeme ile karıştırılması en yaygın metod olarak bilinmektedir. Örneğin, metal bileşiklerinin mekanik özelliklerinin saf metalinkinden daha üstün olduğu bilinmektedir. Fakat polimer biliminde etkin bir şekilde bir kaç polimeri karıştırmak oldukça güçtür. Genel olarak karışım sonunda elde edilen özellikler polimerin kendi özellikleri ile karşılaştırıldığında bu özelliklerin sıradan olduğu görülmektedir. Bu özellikleri arttırmak için kullanılan yöntem farklı monomer birimleri içeren zincirler sentezlemektir. Bu yöntem ile elde edilen kopolimerler yüksek kalitelere sahip olabilmektedirler. Kopolimerlerin kalitesi polimer zincirleri üzerindeki monomer birimlerinin çeşitli şekilde konuşlanmaları ile arttırılabilmek-

tedir. Kopolimerlerin en genel olanları gelişmiş güzel tekrarlanan (random), blok ve grafit kopolimerleridir. Kopolimerlere benzer olarak farklı monomer birimleri jeller oluşturabilmektedir. Kimyasal jellerde, moleküller farklı yollarla kovalent bağ oluşumu ile büyük kümeler (clusters) içerisinde çapraz bağlanırlar. Serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyon (FCC) yöntemi polimerik jelleri sentezlemek için çok yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Kimyasal ve fiziksel jellerde şişme, büzülme ve kuruma kinetiğini çalışmak için bir çok teknik geliştirilmiştir. Nötron saçılması (Bastide vd., 1984), Sanki-elastik (quasielastik) ışık saçılması (Peters ve Candau, 1988), makroskopik deneyler ve interferometric ölçümler (Wu ve Chni-Ying, 1994) bu tekniklerden bazılarıdır. Aynı zamanda, FCC yöntemi ile eş zamanlı olarak sol-jel faz geçişleri kararlı durum (SSF) (Yılmaz vd., 1998) ve zaman ayrımlı floresans teknikleri (FTRF) (Pekcan ve Kaya, 2001) kullanılarak çalışılmıştır. Aynı teknikler disk şeklindeki jellerin şişme ve kuruma işlemlerini açıklamak için kullanılmıştır (Yılmaz ve Pekcan, 1998; Erdoğan ve Pekcan 2000).

Bu çalışmada, stiren ve metilmetakrilat monomerleri karışımından serbest radikal zincir kopolimerizasyon sentezleme yöntemi ile elde edilen kopolimer jellerde şişme işlemi incelenmiştir. Polimerizasyon aşamasında jel içerisine tuzaklanan piren moleküllerinin yaşam zamanı kloroform ve toluen içerisine bulunan kopolimer jeller için eş zamanlı olarak zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak şişme sırasında takip edilmiştir. Çalışmada jel segmentlerinin hareketliliği ile çözücü kalitesi arasında ilişkiyi saptamak için iyi çözücüler içerisinde bulunan kopolimer jellerinin şişme işlemini incelemek amaçlanmıştır. Bu amacı gerçekleştirmek için şişme zaman sabiti, τ_c ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c gibi jel parametreleri ölçülerek şişme mekanizması ve jel segmentlerinin hareketliliğini anlamak için kullanılmıştır. τ_c ve D_c değerlerinin her ikisinde kullanılan organik çözücü ve kopolimer jel içerisindeki polimerik malzemeye sıkıca bağlı olduğu görülmüştür.

Şişme kinetiği

Bir polimer ağının veya jelin şişme kinetiğinin Li ve Tanaka (1990) tarafından verilen denklem ile tasvir edildiği bilinmektedir:

$$\frac{W(t_s)}{W_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-t_s / \tau_n) \quad (1)$$

Bu denklemde $W(t)$ ve W_∞ herhangi bir t anında ve denge durumunda şişme miktarlarını temsil etmektedirler. $W(t)$ aynı zamanda $t=t_s$ ve $t=0$ anındaki hacim farkı olarak da gözönüne alınabilir. Jel tamamıyla şiştikten sonra ağ içindeki herhangi bir noktanın yerdeğiştirme vektörünün herbir bileşeni, denge durumunda τ_n ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti (relaksasyon zaman sabiti), τ_n zamandan bağımsızdır. B_n , kesme ve boyuna osmotik modülünün birbirine oranı olarak tanımlanan ($R=G/M$) R' nin bir fonksiyonu olarak

$$B_n = \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \quad (2)$$

verilmektedir (Li ve Tanaka 1990). Boyuna osmotik modülü M ise, kesme G ve osmotik külçe modülü K 'nin birleşimi olarak ifade edilmektedir ($M=K+4G/3$). α_n ise J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonları olmak üzere R 'nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (3)$$

Şişme zaman sabiti, τ_n disk şeklindeki bir jelin yüzeyindeki kolektif difüzyon katsayısı, D_c ile ters orantılıdır (Li ve Tanaka 1990, Zrinyi vd. 1993).

$$\tau_n = \frac{3a^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (4)$$

Difüzyon katsayısı, $D_c=M/f=(K+4G/3)/f$ ile verilir ve f burada polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır. a ise şişme dengesine ulaşmış jelin

kalınlığının yarısı olup deneysel olarak saptanan bir büyüklüktür.

Şişme ve büzülme kinetiğini tanımlayan Li-Tanaka denklemindeki (Denklem 1) seri yakınsak bir seri olup şişme işleminin son aşamasına denk gelen büyük t zamanlarında serinin ilk terimi dominant olmaktadır. Eğer $n \gg 1$ ise, α_n artacak ve τ_n hızlı bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle, çok büyük t değerlerinde veya τ_n 'nin ilk terimi diğer τ_n terimlerinden çok büyük ise, seri içerisinde $n \geq 2$ olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece, şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak ifade edilir. Bu durumda Li-Tanaka denklemi:

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-t/\tau_c} \quad (5)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem 5 bize B_1 ve şişme zaman sabiti τ_c 'nin bulunmasını sağlarken aynı zamanda jellerde şişme ve büzülme kinetiğinin birinci dereceden bir kinetik ile tasvir edileceğini göstermektedir (Wu ve Chni-Ying, 1994). Bir başka söylemde, serinin bünyesindeki $n \geq 2$ yüksek mertebeli terimlerin çok büyük t limitinde (şişmenin son aşaması) birinci dereceden şişme kinetiğine eklenen çok hızlı bir şekilde sönmölenen pertürbatif terimler olarakta değerlendirilir.

Zaman ayırmalı floresans teknik (FTRF)

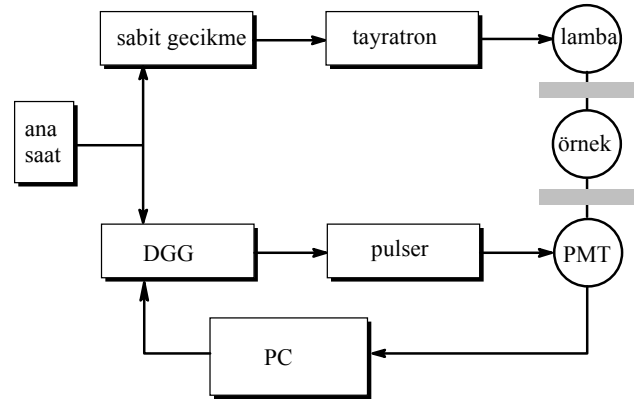
Floresans ve fosforesans spektroskopisi polimerlerin yapısını ve dinamiğini anlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lümüne-sans tekniği ile polimerik jellerin şişme, büzülme ve kuruma kinetiğini anlamak için polimerik jellerin sentezlenmesi sırasında floresans özellik gösteren moleküller jel içerisine tuzaklanır veya bağlanır.

Bir elektronik geçiş, minimum enerji seviyesi olan taban durumunda bulunan bir molekülün foton absorblaması ile bir elektronun daha üst enerji seviyesinde bulunan doldurulmamış (un-occupied) moleküler orbitale geçmesinden ibarettir. Böylece bu molekülün uyarılmış durumda

olduğu söylenir ve floresans ışması yaparak uyarılmış singlet durumdan taban durumuna geçiş yapabilir. Tipik olarak floresans ışması nanosaniyeler mertebesinde gerçekleşmektedir (Birks, 1970; Lakowicz, 1983). Uyarılmış durumda bulunan moleküller taban durumuna geçişleri sırasında floresans ışması yapmaksızın farklı bimoleküler etkileşmelerden dolayı aktifliklerini kaybederek, farklı yollar izleyerek taban durumuna dönebilirler. Genel olarak bütün bu geçişler sönmüş işlemi olarak tanımlanıp floresans emisyon şiddetini azaltan etkenlerdir. Yaklaşık olarak 20 yıldır floresans bozunumları ölçmek için organik boyalar ihtiva eden bir çok polimerik sistemde floresans teknik rutin olarak kullanılmıştır (Pekcan vd., 1988; Winnik vd., 1988). Puls veya strobe tekniğine dayanan FTRF tekniği, yakın bir tarihte FCC yöntemi ile stiren (Pekcan ve Kaya, 2001) ve metilmetakrilat (Kaya ve Pekcan, 2002) jellerinde sol-jel geçişini incelemek için kullanılmıştır. Strobe tekniğinde (Ware vd., 1992) inceleme altındaki örnek, puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılır. Floresans emisyonun şiddeti çok kısa bir zaman aralığında herbir puls için ölçülerek bilgisayara kaydedilir. Eğer uygun bir zaman aralığı seçilirse floresans bozunum eğrisinin emisyon şiddeti zamana karşı elde edilmiş olur. Floresans yaşam zamanı ölçmek için kullanılan Photon Technology International, PTI Strobe Master System, SMS spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmektedir. Burada ana saat eş zamanlı olarak tayratron tetikleyicisi ve dijital kapı geçiktirme üreticini (Delay Date Generator, DGG) çalıştırır. Daha sonra nanosaniye flaş lamba kısa bir süre için inceleme altında olan örneği ışık pulsı ile uyarır. Böylece örnek emisyon yapmaya başlar ve emisyonun şiddeti yaklaşık olarak üstel (exponential) bir şekilde zaman içerisinde bozunur. Bu arada bilgisayar, PC DGG'ye örneğin bozunum zaman aralığı içerisinde bir zaman farkı oluşturmak için bir sinyal gönderir.

Böylece birbirinin aynı fakat şimdi ana saatten geçikmeli olarak gelen puls, foto çoğaltıcı tüpün (Photo Multiplier Tube, PMT) puls üreticine, kısa bir yüksek voltaj pulsı göndermesini sağlamaktadır. Bu kısa puls PMT aktif iken

fotokatod üzerine düşen fotonların PMT tarafından yakalanmasına izin vermektedir. PMT'den çıkan akım bir elektrometre tarafından okunmaktadır. Elektrometre, incelenen örneğin emisyon şiddeti ile orantılı bir DC output sinyali sağlamak için PMT'nin çok sayıdaki ardışık sinyallerini etkin bir şekilde toplamaktadır (integreates). Bu DC output sinyali analog-dijital dönüştürücü tarafından ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra bilgisayar dedektörün zaman aralığındaki zaman pozisyonunu artırır (100 pico-saniye artımlarla) ve işlem tekrarlanır. Böylece tam bir floresans bozunum eğrisi için seçilen zaman aralığı 100 piko-saniye artımlar ile taranır ve incelenen örneği karakterize eden floresans bozunum eğrisi elde edilmiş olur. Şekil 1 içerisinde gri çubuklar uyarma ve emisyon monokromatörlerini temsil etmektedir.



Şekil 1. Strobe tekniğinin şematik gösterimi

Herhangi bir ışık pulsı ile uyarılan organik molekülün zaman içerisindeki değişim oranı:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -\tau^{-1}[F^*] + L(t-t')[F] \quad (6)$$

olarak diferansiyel denklem şeklinde ifade edilir. Burada $[F^*]$ ve $[F]$ sırasıyla uyarılmış ve taban durumunda bulunan floresans molekülünün konsantrasyonunu ve $L(t-t')$ spektrometrenin lamba pulsunu temsil etmektedir. Floresans moleküllerin yaşam zamanı, τ Stern-Volmer denklemi ile verilmektedir.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q[Q] \quad (7)$$

Burada k_q sönüm hız sabitini, $[Q]$ söndürücü moleküllerin konsantrasyonunu ve τ_0 jel kuru iken floresans moleküllerin yaşam zamanını göstermektedir. Denklem 6'nın çözümünden floresans bozunum şiddeti, genlik faktörü C ile:

$$I(t) = C \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

olarak elde edilir. Gözlem altında bulunan örneğe sonlu genişlikte bir ışık pulsu, $L(t)$ gönderildiğinde, elde edilecek floresans bozunum eğrisi, $\Phi(t)$ lamba pulsu, $L(t)$ (bazen cihazın cevap fonksiyonu (IRF) olarak da adlandırılmaktadır) ve serbest floresans bozunum eğrisi olan, $I(t)$ 'nin konvolüsyon (convolution) toplamı olacaktır. Böylece elde edilen floresans bozunum eğrisinin matematiksel ifadesi:

$$\Phi(t) = L(t) \otimes I(t) = \int_0^t L(t-t')I(t')dt' \quad (9)$$

konvolüsyon integrali şeklinde verilmektedir (Pekcan vd., 1988). Konvolüsyonun deneysel olarak giderilmesi oldukça güçtür. Bu nedenle cihazın cevap fonksiyonu, $L(t)$ gözlem altındaki örneğin floresans bozunum eğrisi elde edilmeden önce saçılma çözeltisi kullanılarak ölçülmektedir. Bu şekilde deneysel olarak elde edilen $L(t)$ Denklem 9 ile verilen gerçek $I(t)$ 'yi bulmak için kullanılmaktadır. Bu işlem literatürde iteratif dekonvolüsyon (deconvolution) metodu olarak bilinmektedir. Burada deneysel olarak elde edilen veriler model olarak önerilen bozunum eğrisi ile Denklem 9 ışığı altında karşılaştırılır. En uygun eğriden sapmalar indirgenmiş chi-kare istatistiği, χ^2 ile karakterize edilmektedir. Tipik olarak en iyi sonuçlarda χ^2 değeri 0.9-1.2 arasında değişmektedir.

Deneysel çalışma

Kopolimer jeller, monomerler metilmetakrilat, MMA ve stiren, S monomerleri karışımı ile çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDM) varlığında serbest radikal zincir kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. MMA (Merck) ve S (Merck) monomerleri ve EGDM (Merck) içerisindeki yabancı maddelerden arındırmak amacıyla önce %10'luk NaOH çözeltisinde ve

sonra saf su içerisinde üç defa yıkanmıştır. Daha sonra sodyum sülfat üzerinde kurutulup basınç altında bakır klorür üzerine damıtılmıştır. Başlatıcı, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) metanol yardımıyla iki kez kristalleştirilmiştir. 70°C derecede sabit (%1.5v/v) EGDM konsantrasyonunda farklı miktarlarda MMA ve S içeren kopolimer jeller elde edilmiştir. Karışım içerisindeki MMA ve S oranları ve onların sembolleri Tablo 1 ve Tablo 2 içerisinde verilmiştir. Tüm kopolimer jeller için AIBN konsantrasyonu ağırlıkça % 0.26gr, piren konsantrasyonu $4 \times 10^{-4}M$ olarak alınmıştır. Polimerizasyon işlemi başlatılmadan önce her bir karışım 10 dakika azot gazından geçirilmiştir. Kararlı durum floresans (SSF) ve FTRF tekniği bu kopolimer jellerin karakteristik özelliklerinin saptamak için kullanılmıştır.

Tablo 1. Kloroform içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler

Stiren Kon. % Vol.	m_i (gr)	m_f (gr)	τ_c (dak)	B_1	D_c (cm ² s ⁻¹)x10 ⁻⁵
100 PS	0.083	0.366	34.96	0.620	0.799
70 PSM7	0.083	0.359	27.40	0.856	2.284
50 PSM5	0.081	0.463	30.86	0.848	2.063
40 PSM4	0.089	0.397	27.62	0.708	1.270
30 PSM3	0.113	0.499	23.09	0.942	7.051
20 PSM2	0.089	0.407	27.85	0.900	3.497
10 PSM1	0.126	0.496	15.94	0.929	9.195

Tablo 2. Toluen içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler

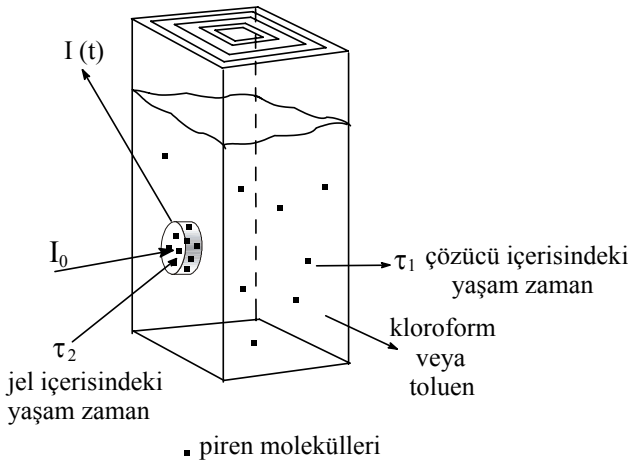
Stiren Kon. % Vol.	m_i (gr)	m_f (gr)	τ_c (dak)	B_1	D_c (cm ² s ⁻¹)x10 ⁻⁵
100 PS	0.064	0.221	89.21	0.836	100
80 PSM8	0.065	0.208	110.82	0.878	80
70 PSM7	0.070	0.213	149.43	0.886	70
50 PSM5	0.067	0.190	17.65	0.895	50
45 PSM4.5	0.071	0.175	218.19	0.907	45
40 PSM4	0.071	0.193	310.13	0.944	40
30 PSM3	0.073	0.134	287.49	0.877	30

Şişme işleminin gerçekleşmesinde çözünürlük parametreleri, $\delta=19$ ve $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ olan kloro-

form ve toluen çözücüleri kullanılmıştır. Bu çözünürlük parametresi değerleri ile kloroform PMMA ($\delta=19 \text{ MPa}^{1/2}$) ve toluen PS ($\delta=18.5 \text{ MPa}^{1/2}$) jelleri için iyi çözücüler olduğunu göstermektedir.

Piren yaşam zamanını saptamak için floresans bozunum eğrileri Photon Technology International (PTI), Stobe Master System (SMS) spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Tüm yaşam zaman ölçümleri gelen ışığa göre 90° açı altında ölçülmüş ve lambanın yarı genişliği tüm deneyler için 10nm olarak ayarlanmıştır. Disk şeklindeki kopolimer jel bir tel yardımıyla floresans kuartz tüp içerisine tutturulduktan sonra tüp kloroform veya toluen ile doldurulup şişme işlemini gözlemlemek için spektrometrenin örnek kompartmanı içerisine yerleştirilmiştir.

Kopolimer jel 345nm ile uyarılmış ve 395nm'deki floresans emisyon şiddeti şişme deneyi boyunca eş zamanlı olarak takip edilmiştir. Şişme sırasında kopolimer jelin ve çözücünün kuartz tüp içerisindeki pozisyonları Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Kopolimer jellerinin farklı organik çözücü içerisinde şişirilmesi

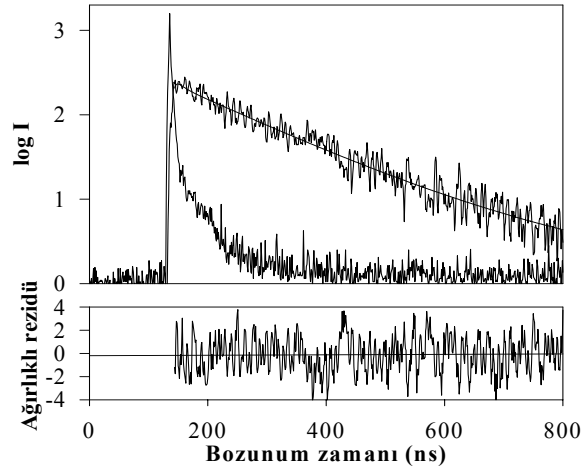
Sonuçlar ve tartışma

Şişmeyi takip etmek için elde edilen floresans bozunum eğrilerinin:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (10)$$

fonksiyonu kullanılarak en uygun eğrileri bulunmuştur. Burada τ_1 şişme sırasında jelden dışarıya sızan piren moleküllerinin, τ_2 jel içerisinde bulunan piren moleküllerinin yaşam zamanını temsil ederken A_1 ve A_2 bu yaşam zaman değerlerine bağlı genlikleri ifade etmektedir.

Şişme sırasında PSM1 kopolimer jelinden alınan tipik bir floresans eğrisinin, lamba pulsu ve en uygun eğriden elde edilen ağırlıklı rezidü değerleri Şekil 3 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 3. Kuru PSM1 jelinde pirenin floresans bozunum eğrisi (Keskin pik ışık pulsunu göstermektedir)

Şekil 4a ve b içerisinde piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri farklı şişme zamanında kloroformda şişen PSM1 ve toluende şişen PSM7 kopolimer jelleri için sunulmaktadır. Şişme zamanının artması ile uyarılmış pirenlerin daha hızlı sönmüldüğü açık bir şekilde görülmektedir.

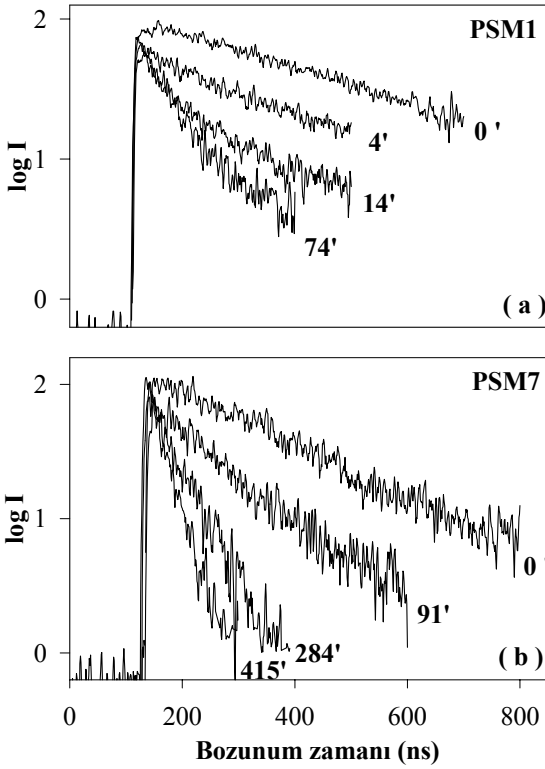
Herbir floresans bozunum eğrisi için Denklem 10'dan elde edilen τ_1 ve τ_2 değerleri Şekil 5a ve b içerisinde kloroformda şişen PSM1 ve toluende şişen PSM7 kopolimer jelleri için verilmektedir. Şişme zamanı, t_s 'nin artması ile beklenildiği üzere τ_1 değerleri değişmemiş ve τ_2 değerlerinin azaldığı görülmektedir. Jel içerisindeki piren yaşam zamanının bu davranışı Denklem 7 ile verilen Stern-Volmer floresans sönmü yasası kullanılarak yorumlanabilir. Söndürücü molekülleri deney sırasında kullanılan kloroform veya

toluen moleküllerinden başka birşey değildir. Bu nedenle Denklem 7 içerisinde $[Q] \rightarrow [W]$ alınır ve $1 \gg \tau_{02}k_q[W]$ düşük sönüm yaklaşımı kullanıldığı takdirde:

$$\tau_2 \approx \tau_{02}(1 - \tau_{02}k_q[W]) \quad (11)$$

ifadesi elde edilmektedir. Söndürücü moleküllerinin konsantrasyonu, $[W]$ jelin ilk kalınlığı olan a_0 ile şişme dengesinde jelin kalınlığı olan a_∞ aralığındaki hacim integrali olarak verilmektedir.

$$[W] = \int_{a_0}^{a_\infty} W dv \quad (12)$$

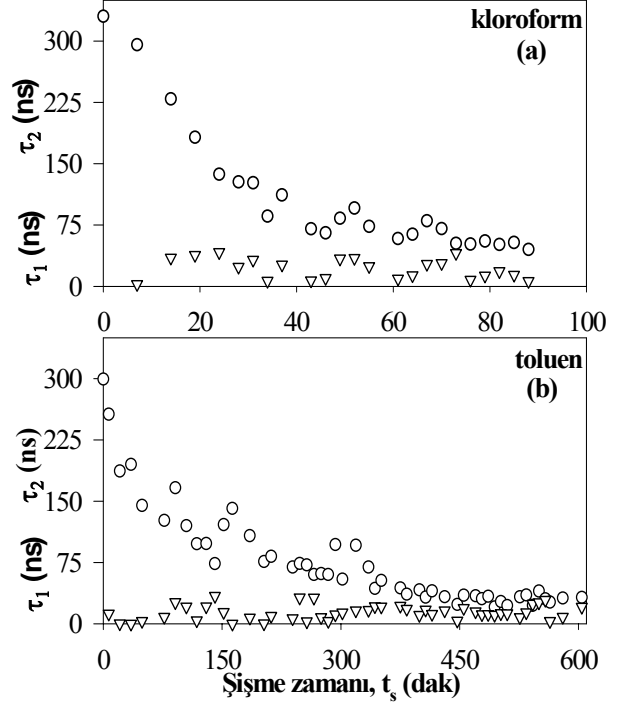


Şekil 4. Şişen kopolimer jelde piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri

Denklem 12'nin integrasyonu alınıp Denklem 11 içerisine yazılırsa şişme miktarı, W ile yaşam zamanı arasındaki bağıntı:

$$W = (1 - \frac{\tau_2}{\tau_{02}}) \frac{v}{k_q \tau_{02}} \quad (13)$$

şeklinde elde edilir. Burada v jelin şişen kısmının hacmini temsil etmekte olup deneysel olarak hesaplanmaktadır. Denklem 13 kullanılarak Şekil 5a ve b ile verilen yaşam zaman değerlerinden elde edilen şişme miktarı, W ' nın şişme zamanı, t_s içerisindeki evrimi Şekil 6a ve b'de gösterilmiştir.



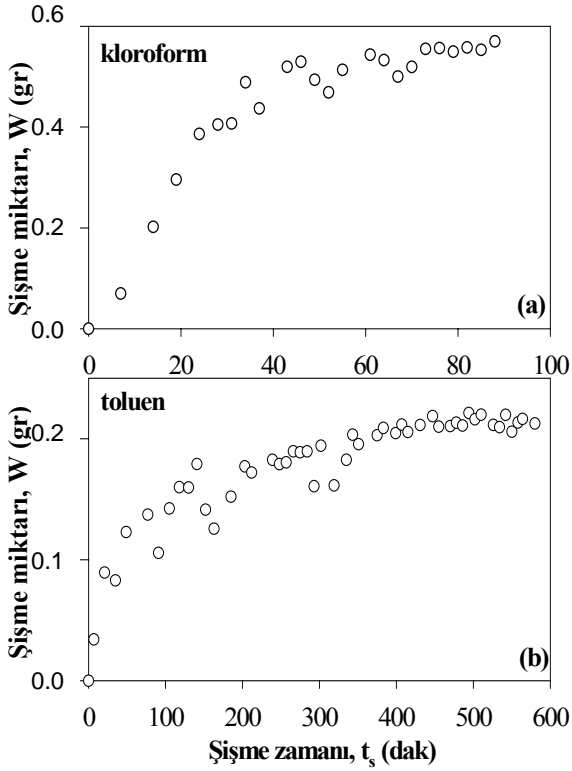
Şekil 5. Kloroform (a) ve toluen (b) içerisinde şişen PSM1 ve PSM7 jellerinde, yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi

Şişme olayında sistemi karakterize eden şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c 'yi hesaplamak için jellerde şişme ve büzülme kinetiğini tasvir eden ve Denklem 5 ile verilen Li-Tanaka (1990) denkleminin logaritmik formu:

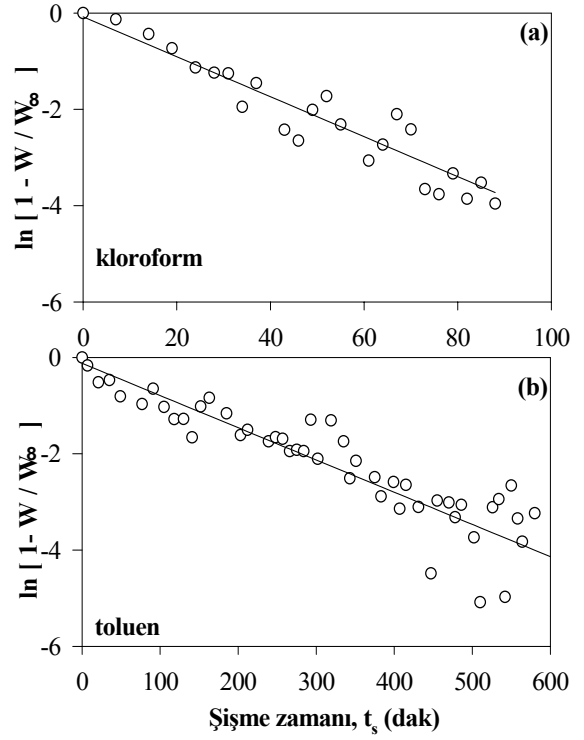
$$\ln \left[\frac{W_\infty - W}{W_\infty} \right] = \ln B_1 - \frac{t}{\tau_c} \quad (14)$$

olarak ifade edilmektedir. Şekil 6 içerisinde sunulan verilerin Denklem 14 kullanılarak elde edilen logaritmik formu Şekil 7a ve b'de kloroformda şişen PSM1 ve toluende şişen PSM7 kopolimer jelleri için verilmektedir. Herbir ko-

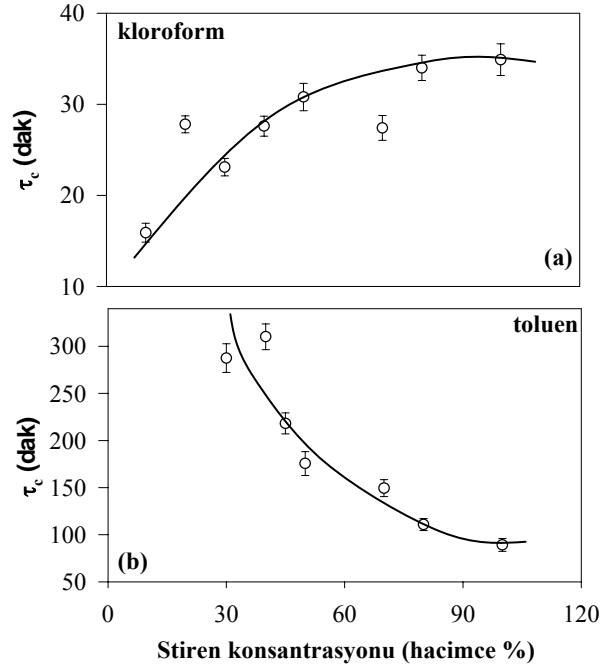
polimer için elde edilen τ_c ve B_1 değerleri kloroform ve toluende şişen jeller için Tablo 1 ve 2 içerisinde sunulmuştur. Kloroform ve toluen içerisinde şişen kopolimer jeller için τ_c değerleri stiren konsantrasyonuna (% v/v) göre Şekil 8’de çizildiğinde, kloroform moleküllerinin jel içerisine girişinin toluen moleküllerinin girişinden 10 kat daha hızlı olduğu görülmektedir. Şekil 8a içerisinde stiren miktarının jel içerisinde artması ile kloroform moleküllerinin jel içerisine girişi stirence zengin bölgeler nedeni ile yavaşlamaktadır. Bir başka söylemde stirence zengin bölgeler düşük kaliteli çözünürlük parametresine sahip kloroformun jel içerisine girişini engelleyip kopolimer jellerin şişme dengesine daha geç ulaşmasına neden olmaktadır. Bununla beraber PS jelleri için yüksek kaliteli çözünürlük parametresine sahip toluenin PMMA jelleri ile karşılaştırıldığında stirence zengin jeller içerisine daha hızlı girmekte olduğu görülmüştür (Şekil 8b).



Şekil 6. Kloroform (a) ve toluen (b) içerisinde şişen PSM1 ve PSM7 jellerinde, şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi

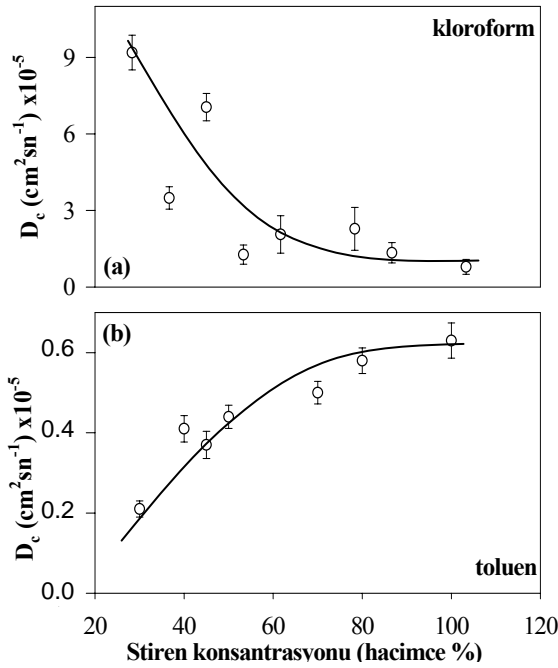


Şekil 7. Li-Tanaka denklemine göre elde edilen şişme miktarı değerlerinin logaritmik formda, kloroform (a) ve toluen (b) çözücülerini için PSM1 ve PSM7 jellerinde şişme zamanına göre değişimi



Şekil 8. Kopolimer jeller için şişme zaman sabitinin kloroform (a) ve toluen (b) çözücülerini içerisinde şişme sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi

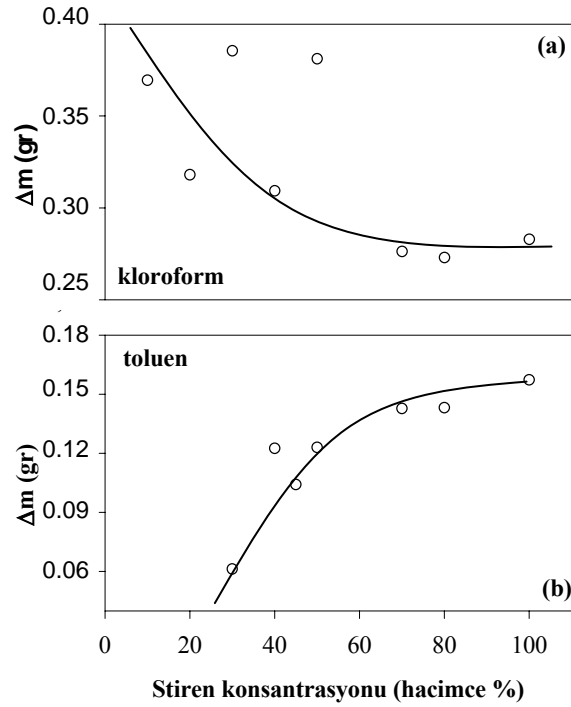
B_1 değeri kullanılarak α_1 değerleri literatürden elde edilir (Li ve Tanaka, 1990). Kollektif difüzyon katsayısı, Dc Denklem 4 (n=1 için) kullanılarak kloroform ve toluende şişen kopolimer jeller için hesaplanmış ve Şekil 9a ve b içerisinde sunulmuştur. Şekil 9a içerisinde Dc'nin davranışı kloroformda şişen kopolimer jellerde jel segmentlerinin MMA'ca zengin bölgelerde S'ce zengin bölgelerden daha hızlı hareket ettiği görülmektedir. Diğer taraftan toluen içerisinde şişme sırasında S'ce zengin bölgelerde jel segmentlerinin MMA'ca zengin bölgelere sahip kopolimerlerden daha hızlı hareket ettiği görülmektedir (Şekil 9b). Kollektif difüzyon katsayısı Dc'nin bir bütün olarak davranışına bakıldığında, jel segmentleri kloroform içerisinde şişmiş ağda, toluende şişmiş ağdan daha hızlı hareket ettiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 9. Kopolimer jeller için kolektif difüzyon katsayısının, kloroform (a) ve toluen (b) çözücülerinde şişme sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 10a ve b'de kloroform ve toluen içerisinde şişen kopolimer jellerin başlangıç ve şişmiş durumdaki kütle farkları verilmiştir. Bu sonuçlar S'ce zengin bölgeler kloroformu daha az absorblarken MMA'ce zengin bölgelere sahip kopolimer jeller kloroformu daha fazla absorbladığını

göstermektedir. Diğer taraftan toluen içerisinde şişen kopolimer jellere bakıldığında bu durumun tam tersi bir davranış gözlenmektedir. Kopolimer jellerin tüm bu şişme özellikleri, PS ve PMMA jelleri ile kloroform ve toluenin çözünürlük parametresi ile açıklanmaktadır. MMA'ce zengin bölgelere sahip kopolimer jeller kloroform içerisinde toluen içerisinde bulunan bir jelden daha kolay şişmekte ve S'ce zengin bölgelere sahip kopolimer jellerin ise toluen içerisinde daha iyi şiştikleri görülmektedir.



Şekil 10. Kopolimer jellerinin kloroform (a) ve toluen (b) içerisinde şişme deneylerine ait kütle farklarının stiren konsantrasyonuna göre değişimi

Sonuç olarak, bu çalışma kopolimer jellerinin şişme davranışlarının, kullanılan çözücünün kalitesine ne kadar duyarlı olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda FTRF tekniği MMA ve S karışımından elde edilen kopolimer jellerin şişme davranışlarını açıklamak ve elde edilen verileri yorumlamak için kolay bir şekilde kullanılabilceğininide göstermektedir.

Kaynaklar

Amiya, T. ve Tanaka, T., (1987). Phase transition in crosslinked gels of natural polymers, *Macromolecules*, **20**, 1162.

- Bastide, J., Duoplessix, S., Picot, C., ve Candau, S.J., (1984). Small angle neutron scattering and light spectroscopy investigation of polystyrene gels under osmotic deswelling, *Macromolecules*, **17**, 83.
- Birks, J.B., (1970). Photophysics of aromatic Molecules, Wiley-lutscience, London.
- Candau, S. J., Bastide, J., ve Delsanti, M., (1982). Structural, elastic and dynamics properties of swollen polymer networks, *Advances in Polymer Science*, **44**, 27.
- Erdoğan, M., ve Pekcan, Ö., (2000). Modeling of swelling by the fast transient fluorescence technique in a polymeric gel, *Journal of Polymer Science, Part B*, **38**, 379.
- Geissler, E., ve Hecht M. A., (1980). The poisson ratio in polymer gels, *Macromolecules*, **13**, 1276.
- Kaya, D. ve Pekcan, Ö., (2002). fast transient fluorescence technique for determination of gelation activation energies in free-radical cross-linking copolymerization, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 6961-6965.
- Lakowicz, J.R., (1983). Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, NY.
- Li, Y., ve Tanaka, T., (1990). Kinetics of swelling and shrinking of gels, *Journal of Chemical Physics*, **92**, 1365.
- Pekcan, Ö., ve Kaya, D. (2001). Fast transient fluorescence technique for monitoring free-radical cross-linking copolymerization of styrene with various divinylbenzene content, *Polymer*, **42**, 7865.
- Pekcan, Ö., Winnik, M.A. ve Croucher M.D. (1988). Direct energy-transfer studies on doped and labeled polymer latex-particles, *Physical Review Letters*, **61**, 641.
- Peters, A., ve Candau, S. J. (1988). Kinetics of swelling of spherical and cylindrical gels, *Macromolecules*, **21**, 7, 2278.
- Schild, H.G. (1992). Poly(N-isopropylacrylamide) experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, **17**, 2, 163-249.
- Tanaka, T., ve Fillmore, D., (1979). Kinetics of swelling of gels, *Journal of Chemical Physics*, **70**, 3, 1214.
- Tobolsky, A.V. ve Goebel, J.C. (1970). Equation of state for rubber elasticity-effect of swelling of front factor, *Macromolecules*, **3**, 5, 556.
- Ware, W.R., James, D.R., ve Siemiarz, A., (1992). Stroboscopic optical boxcar technique for the determination of Fluorescence lifetimes, *Review of Science Instruments*, **63**, 1710.
- Winnik, M.A., Pekcan, Ö., ve Chen, L. (1988). Morphology changes and volume deformation of individual phases of polymer blends - fluorescence studies of polymer colloids .9. *Macromolecules*, **21**, 55.
- Wu, C. ve Chni-Ying, Y., (1994). Studies of the swelling and drying kinetics of thin gelation gel films by in situ interferometry, *Macromolecules*, **27**, 4516.
- Yilmaz, Y., Erzan, E., ve Pekcan, Ö. (1998). Critical exponents and fractal dimension at the sol-gel phase transition via in situ fluorescence experiments, *Physical Review E*, **58**, 2049.
- Yilmaz, Y., ve Pekcan, Ö., (1998). In situ fluorescence experiments to study swelling and slow release kinetics of disc-shaped Poly(methyl methacrylate) gels made at various crosslinker densities, *Polymer*, **39**, 22, 5351.
- Zrinyi, M., Rosta, J., ve Horkay, F., (1993). Studies on the swelling and shrinking kinetics of chemically crosslinked disc-shaped Poly (Vinylacetate) gels, *Macromolecules*, **26**, 3097.