

Poli(akrilamid) hidrojellerinin mikroskopik özellikleri ve makroskopik elastik davranışları arasındaki bağıntı

Nermin ORAKDÖĞEN*, Oğuz OKAY

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programı, 34449, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışma kapsamında Akrilamid (AAm) monomeri ve N,N'-metilenbisakrilamid (BAAm) çapraz bağlayıcısı kullanılarak farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında ve değişen miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren poli(akrilamid) (PAAm) hidrojelleri sentezlenmiştir. Hidrojellerin şişme ve elastisite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Statik ışık saçınımı tekniği ile hidrojellerin inhomojenite derecesi ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda, PAAm hidrojellerinin mikroskopik özellikleri ile makroskopik elastik davranışları arasında bağıntı olduğu gözlenmiştir. Hidrojellerin sentez sonrası elastisite ölçümlerinden, BAAM' in çapraz bağlanma etkinliği ϵ_{xl} yani etkin çapraz bağ oluşturan BAAM oranı hesaplanmış ve sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonu azaldıkça ϵ_{xl} ' in belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 3$ w/v% olan jeller için $\epsilon_{xl} = 10^{-2} - 10^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç; sentez sırasında kullanılan BAAM' in 99 ile 99.9 % aralığındaki büyük bir kısmının halka ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonlarda ve elastik olarak etkin olmayan bağların oluşumunda harcadığını göstermektedir. Hidrojellerin sentez sonrası ışık saçınımı sonuçlarının Debye-Bueche teorisi ile yorumlanmasından, PAAm hidrojellerindeki inhomojenitenin boyutunu veren korelasyon uzunluğu ξ , yaklaşık 10 nm olarak bulunmuştur. Sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonu arttırıldığında, BAAM' in çapraz bağlanma etkinliğinin arttığı ve dolayısıyla PAAm jellerindeki konsantrasyon dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ ' nin azaldığı görülmüştür. Jellerin elastise ve ışık saçınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan; polimerizasyon reaksiyonu sırasında boşa harcanan çapraz bağlayıcı moleküllerinin miktarı ile jellerin yapısal inhomojenitesi arasında bağıntı olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojel, inhomojenite, ışık saçınımı.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nermin ORAKDÖĞEN. orakdogen@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 05.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programında tamamlanmış olan "Swelling, Elasticity and Inhomogeneity of Poly(N,N-dimethylacrylamide) Hydrogels" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 10.11.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 12.12.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Correlation between the microscopic properties and macroscopic elastic behavior of poly(acrylamide) hydrogels

Extended abstract

Hydrogels have been receiving increasing attention due to their intrinsic scientific interest and their potential clinical and technological applications, in which, precise information on the elastic properties and swelling behavior of gels are required. In recent years, research conducted on the microscopic structure of gels indicates an inhomogeneous crosslink density distribution throughout the gel sample known as the spatial gel inhomogeneity. The fluctuation in the crosslink density of gels is undesirable for the applications because the structural gel inhomogeneities are expected to affect the mechanical, optical and thermal properties of gels, as well as leads to deviations between the predictions of gelation and rubber elasticity theories and experimental data. Thus, understanding and controlling the spatial inhomogeneities of gels has been a challenge in polymer science.

It is well known that free-radical crosslinking copolymerization has been widely used to synthesize the polymer gels. Gelation process and gel growth during copolymerization occur non-randomly due to the conversion and structure dependent reactivities of the functional groups as well as due to the cyclization and multiple crosslinking reaction (Funke et. all., 1998; Okay et. all., 2000). Therefore, polymer gels formed in such a non-ideal picture necessarily include spatial gel inhomogeneity. In contrast to ideal gels with constant network chain length between crosslinks, real gels exhibit a wide distribution of chain lengths between network junction points. Furthermore, in ideal gels, it is assumed that all crosslinker molecules are consumed by effective crosslinking reactions. Since the gel inhomogeneity is closely connected to the spatial concentration fluctuations, scattering methods such as light scattering and small-angle neutron scattering have been employed to investigate the spatial inhomogeneities (Mallam et. all., 1989). The gel inhomogeneity can be manifested by comparing the scattering intensities from gel and from a semi-dilute solution of the polymer at the same concentration. The scattering intensity from gels is always larger than that from polymer solution. The excess scattering over the scattering from polymer solution is related to the degree of inhomogeneity in gels. The spatial inho-

mogeneity in acrylamide-based gels has been investigated as a function of a number of parameters, such as the crosslink density (Shibayama vd., 1994), the type of the crosslinker (Lindemann vd., 1997), and the ionization degree (Moussaid vd., 1994). The initial monomer concentration used in the gel preparation significantly affects the network structure and the gel properties (Baker et. all., 1994). Decreasing the polymer concentration prior to crosslinking causes the polymer chains to disentangle, so that the network formed in a dilute solution can swell highly when exposed to a good solvent. On the other hand, decreasing polymer concentration increases the probability of cyclization and multiple crosslinking reactions during gel formation process, so that a large fraction of crosslinker molecules are wasted in ineffective crosslinks (Okay et. all., 1995).

Since the structural inhomogeneities of gels are mainly dependent on how the gel was formed, it is important to study the effect of formation conditions such as the type of crosslinker and concentrations of crosslinker and monomer. In the present work, several sets of PAAm gels were prepared at various initial monomer concentrations and crosslinker content. The gels were characterized by swelling and elasticity tests as well as by static light scattering measurements at a gel state just after their preparation. A correlation was found between the macroscopic elastic behavior of PAAm gels and the microscopic gel structure. The effective crosslink densities of the gels were determined by the elasticity test. It was found that the crosslinking efficiency of BAAm ϵ_{xl} that is the fraction of BAAm forming effective crosslinks decreases as the initial monomer concentration C_0 is decreased. At $C_0 = 3\%$, ϵ_{xl} was found to be $10^{-2} - 10^{-3}$, indicating that 99 to 99.9 % of BAAm used in the gel preparation are wasted in elastically ineffective links. Debye-Bueche analysis of the light scattering data showed that, irrespective of the gel synthesis conditions, the correlation length ξ , that is, the extension of inhomogeneities in the gels is 10 nm. The extent of frozen concentration fluctuations in the gels represented by $\langle \eta^2 \rangle$ decreases with increasing crosslinking efficiency of BAAm. The combination of the light scattering and the elasticity data of gels shows a direct correlation between the fraction of wasted crosslinker molecules during gelation reaction and the spatial gel inhomogeneity.

Keywords: Gel, inhomogeneity, light scattering.

Giriş

İnsan hayatında çok önemli yer tutan polimer jellerinin hemen hemen yarıya yakın bir kısmı serbest-radikal mekanizma ile üretilmektedir. Bu nedenle serbest-radikal mekanizma ile polimer jellerinin oluşum mekanizmaları, sentez şartları, yapıları ve özellikleri arasındaki ilişkiler yoğun araştırmalara konu olmuştur. Bu çalışmada poli(akrilamid) (PAAm) hidrojelleri, Akrilamid (AAM) monomeri ile N,N'-metilenbisakrilamid (BAAM) çapraz bağlayıcısının serbest radikal mekanizma ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilmiştir.

Serbest-radikal mekanizma ile jel oluşumu esnasında gerçekleşen halka ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları, difüzyon kontrollü reaksiyonlar, monomer ve çapraz bağlayıcının farklı reaktiviteleri gibi idealiteden sapmalar sonucunda, jel içindeki çapraz bağlar bazı bölgelerde daha yoğun, bazı bölgelerde daha az yoğun olmak üzere bulunur ve böylece jel içerisinde nano boyutlarda, polimerce zengin, yüksek çapraz bağlı bölgeler meydana gelir (Funke vd., 1998; Okay vd., 2000). Jellerin çapraz bağ yoğunluklarındaki bu dalgalanmalara jel inhomojenitesi denilmektedir (Shibayama, 1998; Bastide vd., 1996).

Jellerdeki inhomojeniteyi anlamak bilimsel ve teknik uygulamalar açısından çok önemlidir. Bu yüzden polimer jellerinde inhomojenitenin saptanması ve mikroskopik yapılarının anlaşılması için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Jellerin çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalar, yani jel inhomojenitesi mekanik, optik ve ısıl özelliklerini kötüleştirmekte, deneysel bulguların jelleşme ve kauçuk elastisite teorilerinin öngörülerinden farklı olmasına yol açmaktadır. Jel inhomojenitesi, jelleşme reaksiyonları sırasında mikrofaz ayrımlarına yol açmakta ve jellerde donmuş konsantrasyon dalgalanmalarına neden olmaktadır. Polimer jellerinde inhomojenitenin saptanmasında kullanılan yöntemlerden biri ışık saçınım tekniğidir. Jeller aynı konsantrasyondaki lineer polimer çözeltilerinden (çapraz bağ reaksiyonu olmayan) daha fazla ışık saçar. Bu yüzden, jellerdeki fazla saçınım yani jelden saçınım ile lineer polimer çözeltilerinden saçınım arasındaki fark, jeldeki inhomojenite derecesinden kaynaklanmaktadır (Cohen vd., 1992; Kızılay vd., 2003).

Bu çalışmada, poli(akrilamid) (PAAm) hidrojelleri, ışık saçınımı ölçümlerinin yanı sıra elastise ölçümlerine de tabii tutularak, yapısal inhomojenitenin boyutu ile AAM-BAAM kopolimerizasyonundaki idealiteden sapmaların büyüklüğü arasındaki ilişki açıklanmıştır. Bu amaçla, farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında ve değişen miktarlarda çapraz bağlayıcı BAAM içeren PAAM hidrojelleri sentezlenmiştir. Elastise ölçümleri ile PAAM hidrojellerinin etkin çapraz yoğunlukları hesaplanmıştır. Hidrojellerin inhomojenite derecesi statik ışık saçınım tekniği ile ölçülmüştür. Hidrojellerden saçınan ışık intensitesi ile aynı konsantrasyondaki lineer polimer çözeltilerinden saçınan ışık intensitesi arasındaki farktan jellerdeki fazla saçınım değerleri hesaplanmış ve Debye-Bueche teorisine uygulanarak, saçıcının korelasyon uzunluğu ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ hesaplanmıştır. PAAM jellerindeki konsantrasyon dalgalanmalarının, polimerizasyon sırasında BAAM moleküllerinin oluşturduğu elastik olarak etkin olmayan halkalar ve çok katlı çapraz bağlardan kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Deneysel çalışmalar

Materyaller

Monomer olarak kullanılan AAM (Merck), çapraz bağlayıcı olarak kullanılan N,N'-metilenbisakrilamid (BAAM, Merck), başlatıcı olarak kullanılan amonyum persulfat (APS, Merck) ile hızlandırıcı olarak kullanılan N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED, Carlo Erba), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Jellerin sentezinde ve şişme denemelerinde ve deiyonize su kullanılmıştır. Monomerlerin ve redox-başlatıcı sisteminin deiyonize su ile hazırlanan stok çözeltilerinin konsantrasyonları: AAM (10g / 50 mL), BAAM (0.3 g / 50 mL), APS (0.060 g / 10 mL), ve TEMED (0.75 mL / 20 mL) şeklindedir.

Hidrojellerin sentezi

PAAm hidrojelleri, monomer AAm ve çapraz bağlayıcı BAAM' in sulu çözeltide 21°C' de serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak 2.63 mM APS ve 24.9 mM TEMED redoks çifti kullanılmıştır. Başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 (AAm + BAAM miktarı / 100 mL reaksiyon karışımı) ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek bir seri hidrojel sentezlenmiştir. Jeller cam tüplerde ve ayrıca ışık saçınım cihazının küveti içerisinde sentezlenmiştir. $C_0 = 4$ w/v % ve 1 mol % BAAM içeren PAAM hidrojeline ait sentez şartları: 10 mL' lik balon jojeye AAm (1.96 mL), BAAM (1.43 mL), APS (1.00 mL) stok çözeltilerinden belirtilen miktarlarda konmuştur ve 4.61 mL su eklenmiştir. Sulu banyosundaki soğutma altında çözeltilerden 15 dk. süresince N_2 gazı geçirildikten sonra, iç çapları 4.5-5 mm. arasında değişen, 100 mm uzunluğundaki cam tüplere aktarılmıştır. 21°C de 1 gün boyunca polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Işık saçınımı ölçümleri için, PAAM jelleri küvet içerisinde ve HPLC su kullanılarak sentezlenmiştir. Işık saçınım ölçümleri toza ve safsızlıklara karşı çok duyarlı olduğundan ölçümler için kullanılacak tüm malzemeler sıcak aseton ile yıkanmıştır. Işık saçınım ölçümleri ve çözelti hazırlama işlemleri özel, tozsuz bir ortamda (TELSTAR laminar akış, 1800 m³/h HEPA filtreden geçen hava akışı altında) gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler 0.2µm selüloz membran filtreden süzülerek ışık saçınım küvetlerine alınmıştır.

Hidrojellerdeki fazla saçınımı hesaplayabilmek için, çapraz bağlayıcı kullanmaksızın, jel örnekleri ile aynı monomer konsantrasyonunda lineer polimer çözeltileri de sentezlenmiştir. Jel örneklerinin ve referans olarak kullanılan lineer polimer çözeltilerinin ışık saçınımı ölçümleri yapılmıştır. Jellerden ölçülen fazla saçınma değerlerinden Debye-Bueche denklemi yardımı ile jellerin inhomojenlik derecesini veren parametreler hesaplanmıştır.

Işık saçınımı ölçümleri

Işık saçınım ölçümleri 21°C' de ve DAWN EOS çok-açılı ışık saçınım cihazında (MALS) yapılmıştır.

Cihazın ışık kaynağı 690 nm dalga boyuna 30Mw GaAs lineer polarize ışığıdır. Işık saçınım küvetinden saçınan ışık intensiteleri eş zamanlı olarak 10⁰ ile 180⁰ arasındaki 18 farklı açıdan dedektör yardımı ile ölçülmektedir. Dedektör açıları solvent/cam' ın kırılma indislerine bağlı olarak genellikle 15⁰-160⁰ arasında değişmektedir. Bu açılara karşılık gelen saçınma vektörleri (q) de $3.1 \times 10^{-4} - 2.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ aralığında değişmektedir. DAWN EOS cihazında jellerin ışık saçınımı ölçümlerini gerçekleştirebilmek için cihazın hassasiyeti yüz kat azaltılmıştır.

Ölçümlerden önce cihaz Rayleigh oranı 690 nm' de $9.7801 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ olan toluen ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon işleminden sonra jel ile aynı konsantrasyonda polimer içeren lineer PAAM çözeltisinin bulunduğu küvet cihaz içerisine yerleştirilmiş ve saçınan ışık intensiteleri ($R_{\text{çöz}}(q)$) 18 farklı açıdan ölçülmüştür. Daha sonra farklı oranlarda çapraz bağlayıcı (BAAM) kullanılarak sentezlenen jel örneklerinin saçınma intensiteleri ($R_{\text{jel}}(q)$) aynı şekilde ölçülerek aradaki farktan jeldeki fazla saçınma ($R_{\text{fazla}}(q)$) değerleri hesaplanmıştır. Jeller ile yapılan ölçümlerde, jellerden saçınmaya neden olan bölgelerin relatif olarak büyük ve donmuş olmaları nedeniyle ölçüm sırasında küvet, 45⁰ lik açılar ile 8 kere çevrilmiş ve bulunan değerlerin ortalaması alınmıştır.

Şişme ölçümleri

İç çapları 4.5-5 mm. olan cam tüpler içerisinde sentezlenen jeller, yaklaşık 10 mm. uzunluğunda parçalar elde edecek şekilde kesilmiştir. Kesilen jellerin ağırlıkça şişme oranı q_w ' yi hesaplayabilmek için ortam sıcaklığı $21 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ayarlanıp jel örnekleri aşırı su içerisine bırakılmıştır ve yaklaşık on gün boyunca şişme dengesine gelmesi için bekletilmiştir. Bu süre içerisinde birkaç günlük periyotlarla jellerin suları tazelenerek ekstrakte edilmiş ve jel örneklerinin şişmeleri, kalibreli hassas terazide ağırlık ölçümleri yapılarak takip edilmiştir. Ağırlık ölçümlerinin değişmediği, bir başka deyişle şişme dengesine ulaşıldıktan sonra, jel örneklerinin şişmiş ağırlıkları m kaydedilmiştir ve şişmiş

haldeki jeller su-aseton karışımlarına alınmıştır. Asetonun kademeli olarak arttırıldığı karışımlardaki jeller en sonunda aseton ile birkaç kez yıkanıp 40 °C' de vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur ve jellerin kuru ağırlıkları m_{dry} kaydedilmiştir. Jellerin ağırlıkça şişme oranları aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$q_w = (m / m_{dry}) \quad (1)$$

Elastik modül ölçümleri

Sentezlenen jellerin elastik modülleri laboratuvarımızda geliştirilen bir cihaz ile ölçülmüştür (Sayıl vd., 2001). Tüm ölçümler 21 ± 0.5 °C' de yapılmıştır. Yaklaşık 4.5 - 5 mm. çapında ve 10 mm. uzunluktaki silindirik jel örneği dijital terazi üzerine konmuş 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 değeri kullanılarak, $F = m.g$ denklemi ile hesaplanmıştır. ($g = 9.803$ m.s⁻²). Bu kuvvet sonucunda jelde meydana gelen deformasyon Δl ($\Delta l = l_0 - l$, l_0 ve l sırası ile başlangıç ve deforme uzunluklarıdır) dijital bir komparatör yardımı ile ölçülmüştür (IDC tipi, Digimatic Indicator 543-262, Mitutoyo Co., hassasiyet = 10^{-3} mm). 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); $\alpha = 1 - \Delta l / l_0$ denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu deformasyona karşılık gelen kuvvet f ise $f = F / A$ denklemi ile hesaplanmıştır. ($A =$ jel örneğinin yüzey alanı = πr_o^2 , $r_o =$ jel örneğinin başlangıç yarıçapı). Gauss zinciri varsayımı ile, jelin birim yüzey alanına etki eden kuvvet (f) ile bu kuvvet sonucunda oluşan deformasyon (α) arasındaki lineer bağıntıdan jellerin sentez sonrası elastik modülleri G_0 hesaplanmıştır;

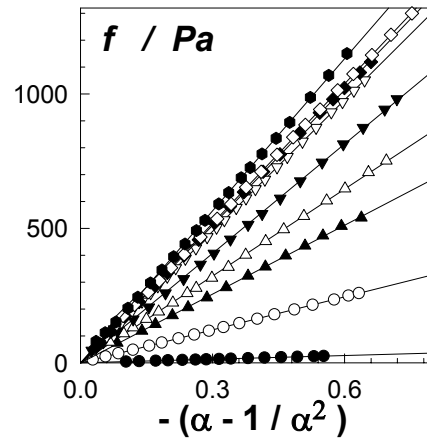
$$f = G_0 (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2)$$

Başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 5$ w/v % olan ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelere ait sıkıştırma – deformasyon

eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Denklem 2 ile verilen lineer bağıntı kullanılarak, eğrilerin eğimlerinden jellerin sentez sonrası elastik modülleri hesaplanmıştır. Gauss davranışı gösteren polimer zincirlerinden oluşan homojen ağ yapı için sentez sonrası elastik modül G_0 ile etkin çapraz bağ yoğunluğu ν_e arasında aşağıda verilen bağıntı vardır(Flory, 1953; Treloar, 1975);

$$G_0 = A \nu_e R T \nu_2^0 \quad (3)$$

Denklemdaki A parametresi affine ağyapı modeli için 1'e eşitken, phantom ağyapı modeli için $(1 - 2/\phi)$ 'ye eşittir. ϕ çapraz bağlayıcının fonksiyonlitesi olup BAAM için 4'e eşittir. R gaz sabiti, T sıcaklık ve ν_2^0 ise sentez sonrası jeldeki polimerin hacim kesridir.



Şekil 1. $C_0 = 5$ w/v% olan PAAm hidrojellerinin sentez sonrası sıkıştırma-deformasyon eğrileri. BAAM mol % = 0.2 (●), 0.4 (○), 0.6 (▲), 0.8 (△), 1.0 (▼), 1.2 (▽), 1.4 (◆), 1.6 (◇) ve 1.8 (⬤)

Sonuçlar ve tartışma

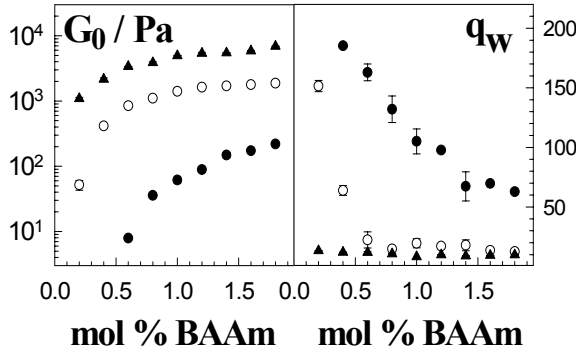
Altı farklı set halinde PAAm hidrojelere sentezlenmiştir.

Her sette, başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 sabit tutularak (3 - 8 w/v%), çapraz bağlayıcı BAAM miktarı (0.2 - 1.8 mol%) değiştirilmiştir. Başlangıç monomer konsantrasyonları $C_0 = 3, 5$ ve 7 w/v% olan PAAm hidrojellerinin elastik modül değişimleri G_0 ve ağırlıkça şişme oranları

Tablo 1. Başlangıç monomer konsantrasyonları $C_0 = 3, 5$ ve 7 w/v% olan PAAm hidrojellerin sentez sonrası elastik modülleri G_0 ve ağırlıkça şişme oranları q_w

C_0 (w/v %)	3		5		7	
BAAm mol %	G_0 / Pa	q_w	G_0 / Pa	q_w	G_0 / Pa	q_w
0.2	-	-	51.88	151.52	1089.42	13.26
0.4	-	185.30	415.67	63.85	2153.87	11.99
0.6	7.92	162.93	848.71	22.34	3382.51	11.79
0.8	35.81	132.05	1105.68	14.75	3860.14	10.64
1.0	61.54	105.08	1407.79	19.54	4938.81	6.81
1.2	89.11	97.73	1632.25	17.10	5373.62	9.84
1.4	148.33	67.33	1708.53	17.89	5453.98	8.86
1.6	173.08	69.76	1781.74	13.57	5860.48	9.34
1.8	219.24	62.88	1876.28	12.56	6879.78	9.77

q_w Tablo 1’de verilmektedir. Şekil 2’de başlangıç monomer konsantrasyonları $C_0 = 3, 5$ ve 7 w/v% olan hidrojellerin sentez sonrası elastik modül G_0 ve ağırlıkça şişme oranı q_w ’nin çapraz bağlayıcı BAAm konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir.

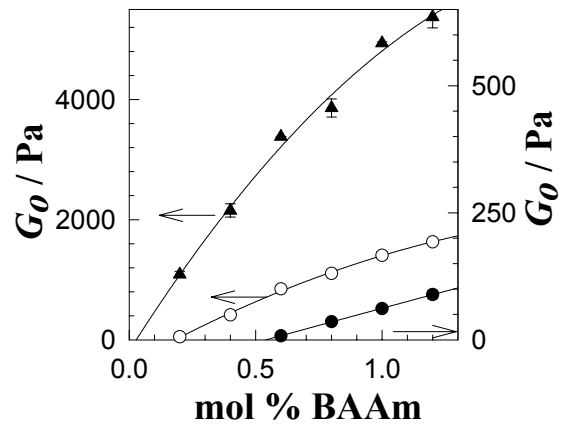


Şekil 2. Hidrojellerin sentez sonrası elastik modüllerinin G_0 ve ağırlıkça şişme oranları q_w ’nin BAAm konsantrasyonuna göre değişimi. $C_0 = 3$ (●), 5 (○), ve 7 (▲) w/v %

Şekil 2’de görüldüğü gibi BAAm konsantrasyonunun artmasıyla hidrojellerin sentez sonrası elastik modülü G_0 artmakta fakat ağırlıkça şişme oranı q_w azalmaktadır. Ayrıca, sabit BAAm konsantrasyonunda, başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 ’ın artmasıyla hidrojellerin sentez sonrası elastik modülleri G_0 ’nin arttığı görülmektedir.

Şekil 3’de, hidrojellerin sentez sonrasındaki elastik modüllerinin çapraz bağlayıcı BAAm

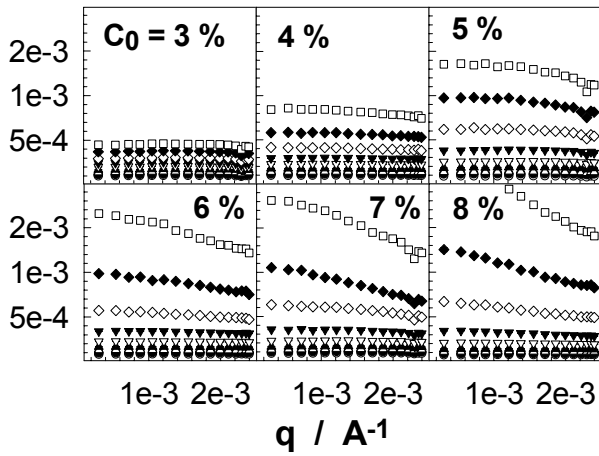
konsantrasyonu ile değişimini veren Şekil 2’deki grafiğin başlangıç kısmı görülmektedir. Şekil 3’teki datalardan, jelleşmenin gerçekleşmesi için gerekli minimum BAAm konsantrasyonunu hesaplamak mümkündür. Grafikten başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 7, 5$, ve 3 w/v % olan hidrojelere ait eğrilerin, x -eksenini kestiği noktaların yüzde molce $0.03, 0.19$, ve 0.55 BAAm’ e karşılık geldiği görülmektedir. Buradan, reaksiyon sisteminin seyreltme derecesi arttıkça, ağ yapının oluşması için gerekli kritik çapraz bağlayıcı BAAm konsantrasyonunun da arttığı görülmektedir. Ayrıca, başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 \geq 5$ w/v% olan sentezlerde saydam görümlü jellerin oluşması



Şekil 3. Başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 3$ (●), 5 (○), ve 7 (▲) w/v % olan jellerin sentez sonrası elastik modülü G_0 ’ın BAAm konsantrasyonuna göre değişimini veren şekil 2’deki grafiğin başlangıç kısmı

için gerekli maksimum BAAM konsantrasyonunun 1.6 mol % BAAM olması gerektiği bulunmuştur. 1.8 mol % ve üzerindeki BAAM konsantrasyonlarında hidrojelde bulanıklık meydana gelmektedir. Bu yüzden 1.8 mol % üzerindeki BAAM konsantrasyonlarında PAAM jellerinin farklı büyüklüklerde heterojen yapılar oluşturacağı düşünülmektedir. Bu yüzden statik ışık saçınımı ölçümlerinde 1.6 mol% ve daha düşük çapraz bağlayıcı BAAM konsantrasyonlarında sentezlenen PAAM hidrojelere kullanılmıştır.

$R_{gel}(q) / \text{cm}^{-1}$



Şekil 4. Farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında sentezlenen PAAM hidrojelere için Rayleigh oranının ($R_{jel}(q)$) saçınma vektörü q ile değişimi. BAAM mol % = 0 (○), 0.2, (●), 0.4 (△), 0.6 (▲), 0.8 (▽), 1.0 (▼), 1.2 (◇), 1.4 (◆), ve 1.6 (□)

Altı farklı set halinde sentezlenen PAAM hidrojelere için Rayleigh oranının ($R_{jel}(q)$) saçınma vektörü q ile değişimi Şekil 4A-4F de görülmektedir. İçi boş yuvarlak semboller lineer PAAM çözeltilerine ait Rayleigh oranlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi, jeller çapraz bağlayıcı içermeyen ve aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltilerine göre çok daha fazla ışık saçmaktadır. Hatta jel içinde çok az miktarda çapraz bağlayıcı BAAM varlığı bile, jellerden saçınan ışık intensitesinin artmasına neden olmaktadır. Şekil 4'deki grafikler karşılaştırıldığında, jellerden saçınan ışık intensitesinin belirli

bir çapraz bağlayıcı BAAM konsantrasyonu için başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 ile arttığı görülmektedir. Ayrıca düşük BAAM konsantrasyonlarında saçınan ışık intensitesinin q saçınma vektörüyle çok fazla değişmediği görülmüştür. Ancak BAAM konsantrasyonu arttıkça saçınan ışık intensitesi saçınma vektörü q' ya bağımlılık göstermektedir. Jellerin fazla saçınma intensitesi $R_{fazla}(q)$;

$$R_{fazla}(q) = R_{jel}(q) - R_{çöz}(q) \quad (4)$$

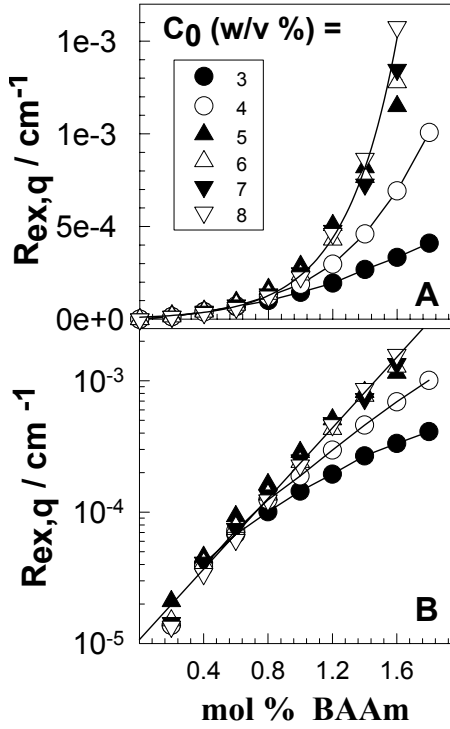
eşitliğinden hesaplanmıştır. Eşitlikte $R_{jel}(q)$, jel için Rayleigh oranı, $R_{çöz}(q)$ ise jel ile aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisi için Rayleigh oranıdır. Farklı BAAM konsantrasyonlarında hazırlanan jellerin saçınmasını kıyaslayabilmek amacı ile tek bir saçınma açısında ($\theta=90^\circ$) ölçülen fazla saçınma intensitelerinin ($R_{fazla,q}$), çapraz bağlayıcı BAAM mol%'si ile değişimi Şekil 5A'da görülmektedir. $R_{fazla,q}$ değerlerinin, 1 mol% BAAM konsantrasyonuna kadar yavaşça arttığı ancak bu konsantrasyondan sonra daha hızlı arttığı görülmüştür. Şekil 5B'de $C_0 \geq 5$ w/v% olan jeller için fazla saçınım değerleri yarı-logaritmik olarak çizildiğinde, fazla saçınım değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu (BAAM mol%) ile lineer olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, $C_0 \geq 5$ w/v% olan jellerde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla makroskopik faz ayrımının meydana geldiğini göstermektedir.

Literatürdeki çalışmalarda iki tür konsantrasyon dalgalanmalarından söz edilmektedir (Shibayama, 1998). Bunlardan birincisi zamandan bağımsız statik inhomojenite, ikincisi ise zamana bağımlı dinamik dalgalanmalardır. Jellerin fazla saçınma intensitesinde, ikinci türdeki konsantrasyon dalgalanmaları ihmal edilerek $R_{fazla}(q)$ değeri yapısal inhomojenitenin bir ölçüm parametresi olarak değerlendirilir. Bu yüzden deneysel sonuçlar, BAAM konsantrasyonu arttıkça, PAAM hidrojelindeki inhomojenite derecelerinin arttığını göstermektedir.

Jellerin ışık saçınımı sonuçlarını yorumlamak için çeşitli Lorentzian ve Gaussian saçınma fonksiyonları önerilmiştir. Jellerin fazla

saçınması $R_{fazla}(q)$ için Debye ve Bueche tarafından 1949 yılında geliştirilen denklem şu şekildedir;

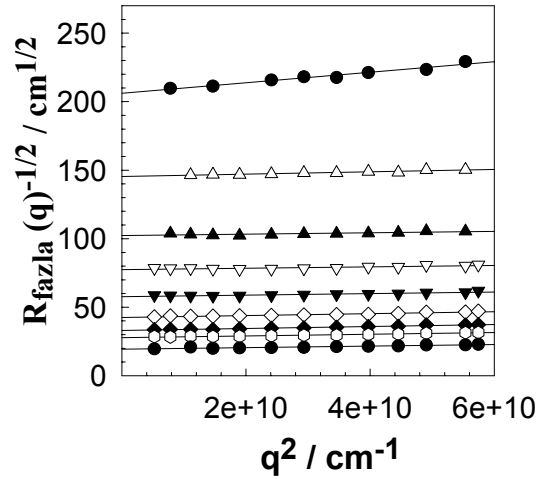
$$R_{fazla}(q) = \frac{4\pi K \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \quad (5)$$



Şekil 5. Farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarındaki PAAM jellerinin $\theta = 90^\circ$ de ölçülen fazla saçınım değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu (BAAM mol%) ile değişimi. Şekil 5B' de aynı dotalar yarı-logaritmik skalada gösterilmiştir

Denklemden K optik sabittir, $K = 8\pi^2 n_0^2 \lambda^{-4}$, n_0 ise solventin kırılma indisidir. Debye-Bueche denklemi jellerin inhomojenlik derecesini belirtmek için kullanılan iki parametre içermektedir; korelasyon uzunluğu ξ ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$. Debye-Bueche teorisindeki korelasyon uzunluğu ξ ; lineer polimer çözeltisine oranla jelden saçınmanın fazla olmasına neden olan bölgelerin boyutunu vermektedir. Bu bölgeler jel içinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan ve dolayısıyla fazla saçınmaya neden olan kısımlara karşılık gelmektedir. Aynı şekilde jel içindeki kırılma indisi dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ konsantrasyon dalgalanmalarından ve konsantrasyon dalgalanmaları ise çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalardan (M_c) ileri gelmektedir. Jellerin fazla saçınma $R_{fazla}(q)$ değerlerinden ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametrelerinin hesaplanması için Denklem (5) kullanılmıştır. Fazla saçınmanın karekökünün tersi $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$ saçınma vektörünün karesi q^2 ye karşı çizildiğinde Debye-Bueche teorisine göre lineer bir bağıntı çıkmaktadır. Lineer regresyon ile bulunan eğim ve kayım değerleri sırasıyla ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametrelerini vermektedir.

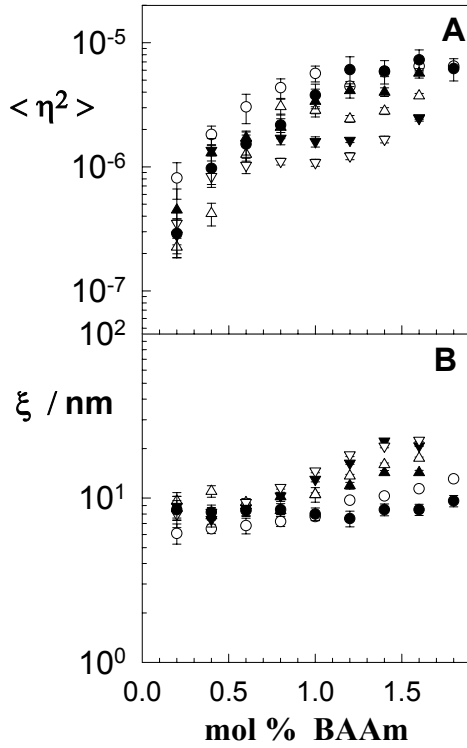
şıyla fazla saçınmaya neden olan kısımlara karşılık gelmektedir. Aynı şekilde jel içindeki kırılma indisi dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ konsantrasyon dalgalanmalarından ve konsantrasyon dalgalanmaları ise çapraz bağ yoğunluğundaki dalgalanmalardan (M_c) ileri gelmektedir. Jellerin fazla saçınma $R_{fazla}(q)$ değerlerinden ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametrelerinin hesaplanması için Denklem (5) kullanılmıştır. Fazla saçınmanın karekökünün tersi $(R_{fazla}(q))^{-1/2}$ saçınma vektörünün karesi q^2 ye karşı çizildiğinde Debye-Bueche teorisine göre lineer bir bağıntı çıkmaktadır. Lineer regresyon ile bulunan eğim ve kayım değerleri sırasıyla ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ parametrelerini vermektedir.



Şekil 6. Başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 5$ w/v% olan ve farklı konsantrasyonlarda BAAM içeren jellerin Debye – Bueche grafiği. BAAM mol % = 0.2, (●), 0.4 (△), 0.6 (▲), 0.8 (▽), 1.0 (▼), 1.2 (◇), 1.4 (◆), 1.6 (□), ve 1.8 (■)

Şekil 6' da başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 5$ w/v% olan hidrojel jellerin Debye-Bueche grafiği görülmektedir. Grafikte elde edilen düz çizgiler deneysel sonuçların Debye-Bueche teorisine uyum içinde olduğunu göstermektedir. Diğer monomer konsantrasyonlarındaki PAAM jelleri içinde benzer Debye-Bueche grafikleri elde edilmiştir. Bulunan ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile değişimi Şekil 7' de görülmektedir. Jellerin korelasyon

uzunluğunun ξ yaklaşık 10 nm olduğu ve BAAM konsantrasyonu ile yavaşça arttığı görülmektedir. Kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin 10^{-7} - 10^{-5} civarında olduğu ve BAAM konsantrasyonu ile hızla arttığı görülmektedir. $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerindeki bu artış, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun 0.2 - 1 mol% olduğu aralıkta hızlı, daha yüksek BAAM konsantrasyonlarında ise yavaştır.

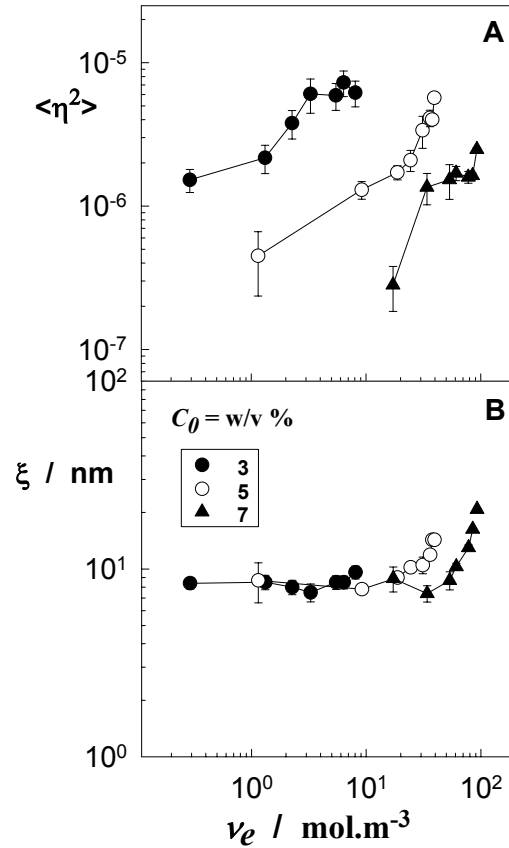


Şekil 7. PAAm jellerinde kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ (A) ve korelasyon uzunluğu ξ (B) değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile değişimi. $C_0 = 3$ (●), 4 (○), 5 (▲), 6 (△), 7 (▼), ve 8 w/v % (▽)

Jellerin ışık saçınımı sonuçlarını açıklayabilmek için sentez sırasında kullanılan BAAM miktarı yani sayısal çapraz bağ yoğunluğunun (X) yanında, etkin çapraz bağ yoğunluğu (ν_e) da dikkate alınmalıdır. PAAm jellerinin Şekil 2'de görülen elastik modül dataları, Denklem 3'de kullanılarak, jellerin etkin çapraz bağ yoğunlukları ν_e hesaplanmıştır. Hesaplarda fantom

ağyapı modeli kullanılmıştır ($\phi = 4$). Ayrıca jel oluşumu reaksiyonunda monomer dönüşümünün 100% olduğu kabul edilmiştir. Polimer zincirlerinin tümünün ağ yapıya bağlandıkları varsayılırsa; sentez sonrası çapraz bağlı polimerin hacim fraksiyonu $\nu_2^0 = C_0 / (100\rho)$ denklemi yardımıyla hesaplanabilir. Burada ρ polimer yoğunluğudur (1.35 g/mL).

Şekil 8'de üç farklı başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen jellere ait ξ ve $\langle \eta^2 \rangle$ değerlerinin etkin çapraz bağ yoğunluğu ν_e 'ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 7 ve 8 karşılaştırıldığında, bağımsız deneysel parametre olarak çapraz bağlayıcı BAAM mol%'si yerine etkin çapraz bağ yoğunluğu ν_e alındığında ışık saçınımı sonuçlarının, jellerin sentez koşullarıyla daha iyi korelasyon verdiği görülmektedir.



Şekil 8. Hidrojellerin $\langle \eta^2 \rangle$ (A) ve ξ (B) değerlerinin etkin çapraz bağ yoğunluğu ile değişimi. $C_0 = 3$ (●), 5 (○), ve 7 (▲)w/v %

Bu yüzden ağ yapı içerisindeki özellikleri incelemek için BAAM mol%' si yerine ν_e değerlerini kullanmak daha hassas sonuçlar verecektir. Her seride, tüm çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için korelasyon uzunluğu ξ yani jellerdeki inhomojenitenin boyutunun jelin sentez koşullarından bağımsız olduğu görülmüştür. Yine herbir seride, yüksek BAAM konsantrasyonlarında, ξ değerlerinde görülen artış, reaksiyon sisteminin faz ayrımının gerçekleştiği limit değere yaklaşması ile açıklanabilir. Şekil 8'den başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 azaldıkça jellerdeki konsantrasyon dalgalanmalarının arttığı görülmektedir.

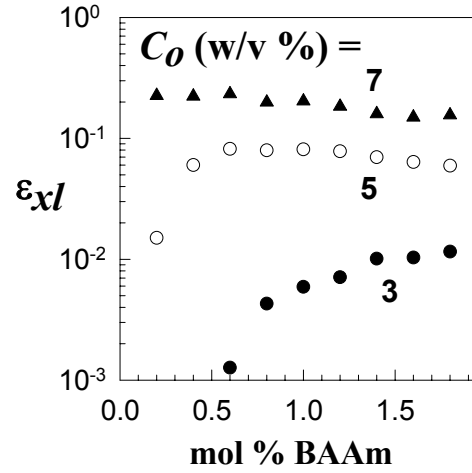
Jel oluşumu esnasında, halka ve çok-katlı çapraz bağlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonlar gerçekleşir ve sonuçta jel içinde çapraz bağ yoğunluğu yüksek bölgeler oluşur. Bu idealiteden sapmaların büyüklüğünü belirleyebilmek için BAAM' in çapraz bağlanma etkinliği ε_{xl} yani etkin çapraz bağ oluşturan BAAM oranı hesaplanmıştır. Sayısal çapraz bağ yoğunluğu (X) ve etkin çapraz bağ yoğunluğu ν_e kullanılarak ε_{xl} ' nin hesaplandığı denklem şu şekildedir;

$$\varepsilon_{xl} = \frac{\nu_e}{(2\rho/M_r)X} \quad (6)$$

Denklemden M_r sentezde kullanılan monomerin molekül ağırlığı (71 g/mol), ve X ise çapraz bağlayıcı oranıdır (mol BAAM / mol AAm).

Hidrojel sentezinde kullanılan bütün çapraz bağlayıcı (BAAM) moleküllerinin jel içinde etkin çapraz bağlar oluşturduğu varsayılırsa $\varepsilon_{xl} = 1$ olur. ε_{xl} değerinin azalması, kullanılan BAAM in önemli bir kısmının yan reaksiyonlarda harcayarak elastik olarak aktif olmayan çapraz bağlar oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 9'da üç farklı başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen jellere ait çapraz bağlanma etkinliği ε_{xl} ' nin çapraz bağlayıcı BAAM konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. BAAM'in çapraz bağlanma etkinliği (ε_{xl}) başlangıç monomer konsantrasyonu azaldıkça belirgin bir şekilde

azalmaktadır. Başlangıç monomer konsantrasyonu $C_0 = 3$ w/v% olan jeller için $\varepsilon_{xl} = 10^{-2} - 10^{-3}$ olduğu görülmektedir. Bu sonuç; sentez sırasında kullanılan BAAM'in 99 ile 99.9 % aralığındaki büyük bir kısmının yan reaksiyonlara harcandığını göstermektedir.

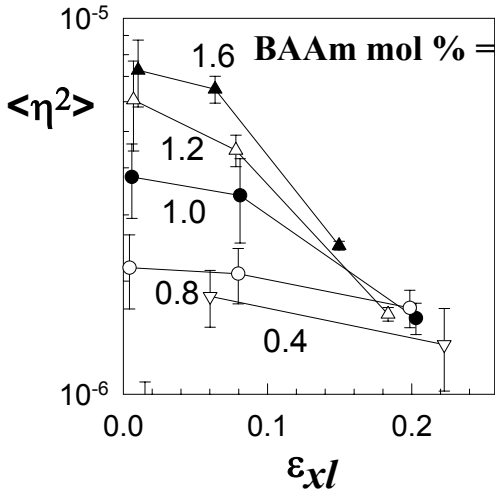


Şekil 9. Başlangıç monomer konsantrasyonları $C_0 = 3$ (●), 5 (○), ve 7 (▲) w/v % olan jellere ait çapraz bağlanma etkinliği ε_{xl} ' nin çapraz bağlayıcı BAAM konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 10' da hidrojenlerin kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ 'nin BAAM' in çapraz bağlanma etkinliği ε_{xl} ile değişimi görülmektedir. Sentez sırasında kullanılan BAAM konsantrasyonları grafik üzerinde gösterilmiştir. BAAM' in çapraz bağlanma etkinliği arttıkça, PAAM jellerindeki konsantrasyon dalgalanmaları $\langle \eta^2 \rangle$ ' nin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, jel yapısındaki donmuş konsantrasyon dalgalanmalarının, çapraz bağlayıcı BAAM moleküllerinin oluşturduğu elastik olarak etkin olmayan çapraz bağlanmalardan kaynaklandığını deneysel olarak doğrulamaktadır. Ayrıca belirli bir çapraz bağlanma etkinliği ε_{xl} için BAAM mol% si artırıldıkça jeldeki konsantrasyon dalgalanmalarının azaldığı görülmektedir.

Jel sentezi sırasında asılı vinil grubu sayısı azaldıkça çok katlı çapraz bağlanma olasılığı azalacağından, sentez sırasında kullanılan BAAM konsantrasyonu azaldıkça kırılma indisi dalga-

lanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ da azalmaktadır.



Şekil 10. Hidrojellerin kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması $\langle \eta^2 \rangle$ 'nın BAAM' in çapraz bağlanma etkinliği ϵ_{xl} ile değişimi. BAAM mol % = 0.4 (∇), 0.8 (○), 1.0 (●), 1.2 (△), ve 1.6 (▲)

Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında ve farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında hazırlanan PAAm hidrojjellerinin şişme, elastise ve ışık saçınım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Işık saçınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Debye-Bueche teorisi ile yorumlanarak, PAAm hidrojjellerindeki inhomojenitenin saptanması için gerekli olan iki önemli parametre; korelasyon uzunluğu ve kırılma indisi dalgalanmasının kareleri ortalaması hesaplanmıştır. PAAm hidrojjellerin korelasyon uzunluğu ξ yaklaşık 10 nm olarak bulunmuştur. Sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonu C_0 artırıldığında, BAAM' in çapraz bağlanma etkinliğinin arttığı yani elastik olarak etkin olan çapraz bağların oluştuğu, çapraz bağ yoğunluğunun jel boyunca daha homojen olarak dağıldığı ve dolayısıyla PAAm jellerindeki konsantrasyon dalgalanmalarının azaldığı görülmüştür. Hidrojellerin elastise ve ışık saçınımı ölçümlerinden; serbest-radikal mekanizma ile jel oluşumu esnasında boşa harcanan çapraz bağlayıcı BAAM moleküllerinin miktarı

ile jellerin yapısal inhomojenitesi arasında bağlantı olduğu anlaşılmıştır.

Kaynaklar

- Funke, W., Okay, O. ve Joos-Muller, B., (1998) Microgels-intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure, *Advance Polymer Science*, **136**, 139.
- Okay, O., (2000) Macroporous Copolymer Networks, *Progressive Polymer Science*, **25**, 711.
- Mallam, S., Horkay, F., Hecht, AM. ve Geissler, E., (1989) Scattering and Swelling Properties of Inhomogeneous Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, **22**, 3356.
- Shibayama, M., Ikkai, F., ve Nomura, S.(1994) Complexation of poly(vinly alcohol), *Macromolecules*, **27**, 6383.
- Lindemann, B.,Schroder, U. P., ve Oppermann, W., (1997) Influence of the Cross-Linker Reactivity on the Formation of Inhomogeneities in Hydrogels *Macromolecules*, **30**, 4073.
- Moussaid, A., Candau, S. J. ve Joosten, J. G. H. (1994), Structural and Dynamic Properties of Partially Charged Poly(acrylic acid) Gels: Nonergodicity and Inhomogeneities *Macromolecules*, **27**, 2102.
- Baker, J. P., Hong, L. H., Blanch, H. W. ve Prausnitz, J. M.(1994), Effect of Initial Total Monomer Concentration on the Swelling Behavior of Cationic Acrylamide-Based Hydrogels, *Macromolecules*, **27**, 1449.
- Okay, O., Kurz, M., Lutz, K. ve Funke, W.(1995), Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity During the Free-radical Crosslinking Polymerization of 1,4-divinylbenzene, *Macromolecules*, **28**, 2728.
- Shibayama, M. (1998) Spatial Inhomogeneity and Dynamic Fluctuations of Polymer Gels, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199**,1.
- Bastide, J. ve Candau, S.J., (1996) Physical properties of polymeric gels. In: Cohen Addad JP, ed NY: Wiley, p 143.
- Cohen, Y., Ramon, O., Kopelman, I. J., ve Mizraki, S.. (1992) Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **30**, 1055.
- Kizilay M.Y. ve Okay, O., (2003) Effect of initial monomer concentration on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels *Macromolecules*, **36**, 6856.
- Sayıl, C. ve Okay, O. (2001), Macroporous poly(N-isopropyl)Acrylamide networks: formation conditions, *Polymer*, **42**, 7639.

- Flory, P.J., (1953) Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY.
- Treloar LRG (1975) The Physics of Rubber Elasticity, University Press, Oxford.
- Shibayama, M., 1998. Spatial Inhomogeneity and Dynamic Fluctuations of Polymer Gels, *Macromolecular Chemistry and Physics.*, **199**, 1-30.
- Debye, P. ve Bueche, A.M., (1949), Scattering by an Inhomogeneous Solid, *Journal of Applied Physics*, **20**, 518.