

**HİDROJELLERDE ŞİŞME İŞLEMİNİN FLORESANS
SPEKTROMETRE İLE İNCELENMESİ
VE BİLGİSAYAR MODELLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Filiz ÖZTEKİN

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

ARALIK 2016

**HİDROJELLERDE ŞİŞME İŞLEMİNİN FLORESANS
SPEKTROMETRE İLE İNCELENMESİ
VE BİLGİSAYAR MODELLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Filiz ÖZTEKİN
(509071107)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Demet KAYA AKTAŞ

ARALIK 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509071107 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Filiz ÖZTEKİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "HİDROJELLERDE ŞİŞME İŞLEMİNİN FLORESANS SPEKTROMETRE İLE İNCELENMESİ VE BİLGİSAYAR MODELLEMESİ" başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Demet KAYA AKTAŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Zuhale ER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Önder YARGI
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : **8 Aralık 2016**
Savunma Tarihi : **23 Aralık 2016**



Sevgili eşim Erdem ve biricik meleğimiz Bilge Gezi'ye,



ÖNSÖZ

Sevgili danışman hocam sayın Doç. Dr. Demet Kaya Aktaş'a yol göstericiliği, sabrı, anlayışı ve ayırdığı değerli zamanı için tüm içtenliğimle derin minnet duyuyor ve yaptığımız çalışmalarda verdiği emekler için kendisine çok teşekkür ediyorum. Çalışmalarım esnasında hoşgörü ve çabalarını hiç eksik etmeyen ve bana olan inancını hiç kaybetmeyen sevgili eşim Erdem Öztekin'e, özverileri ve katkıları için her iki aileme de teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2016

Filiz ÖZTEKİN





İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL VE ÇİZELGELER	3
2.1 Polimerik Hidrojeller.....	3
2.2 Elde Edilme Yöntemleri	4
2.3 Hidrojellerde Hacim Faz Geçişleri	5
3. FLORESANS TEKNİK	9
3.1 Aromatik Molekül Işıması.....	9
3.1.1 Floresans Sönüm	12
4. DENEYLER	15
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	15
4.2 Zaman Ayrımlı Floresans Spektrometre	17
5. VERİLER VE SONUÇLAR	21
5.1 Floresans Ölçümler.....	22
5.1.1 Jelleşme	22
5.1.2 Şişme	25
5.2 Gravimetrik (Makroskopik) Ölçümler.....	30
6. PROGRAM VE SONUÇLAR	35
6.1 Bilgisayar Programı.....	35
6.2 Sonuçlar	41
KAYNAKLAR	43
EKLER	45
EK A.....	47
EK B	49
ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR

FTRF	: Zaman Ayrımlı Floresans Teknik
BIS	: N-N'-Metilen Bisakrilamit (Çapraz Bağlayıcı)
PBS	: Phosphate-Buffered Saline (Fosfat Tamponlu Salin) (Çözücü)
APS	: Amonyum Persülfat (Başlatıcı)
TEMED	: Tetra Metil Etilen Diyamin (Hızlandırıcı)
Pyr	: Pyrene (Piren) (Aromatik Molekül)
PAAm	: Poliakrilamit
AAm	: Akrilamit (Monomer)
PTI	: Photon Technology International
UML	: Birleşik Modelleme Dili (Unified Modelling Language)



SEMBOLLER

D_c	: Kolektif Difüzyon Sabiti
τ	: Floresans Yaşam Zamanı
τ_c	: Şişme zaman sabiti
a_f	: Şişme dengesine ulaşmış jelin son kalınlığının yarısı
\vec{u}	: Jel ağı için şişme dengesinde ölçülen yer değiştirme vektörü
\vec{r}	: Şişmeden önceki konum vektörü
\vec{r}'	: Şişmeden sonraki konum vektörü
K	: Bulk modülü
μ	: Kesme (shear) modülü
f	: Çözücü ile jel ağı arasındaki sürtünme katsayısı
$u_z(z,t)$: Yer değiştirmenin izotropik (axial) bileşeni
$u_r(a,t)$: Yer değiştirmenin radyal bileşeni
M	: Boyuna osmotik kesme modülü
F	: Floresans molekülü
Q	: Söndürücü
$[Q]$: Söndürücü konsantrasyonu
k_q	: Sönüm hız sabiti
Φ	: Floresans kuantum verimi
I_0	: Söndürücü yokluğunda kararlı durum floresans şiddeti
I	: Söndürücü varlığında kararlı durum floresans şiddeti
$D(t)$: Ölçüm sonrası floresans bozunum eğrisi
$I(t)$: Gerçek floresans bozunum eğrisi
$L(t)$: Saçılma çözeltisi bozunum eğrisi
χ^2	: En iyi fitten sapma parametresi
N	: Toplam veri sayısı
n	: Fit parametreleri sayısı
s	: Standart sapma
$A_{1,2}, \tau_{1,2}$: Fit parametreleri
$\langle \tau \rangle$: Ortalama yaşam zamanı
τ_0	: Söndürücü yokluğunda ölçülen yaşam zamanı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1: Şişirilmiş PAAm jellerin farklı BIS değerlerindeki deneysel sonuçları.....	33
--	----





ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Polimer yapıları [1].....	3
Şekil 3.1 : Jablonski diyagramı.....	10
Şekil 4.1 : Akrilamid (monomer)(AAM).	15
Şekil 4.2 : TEMED (hızlandırıcı) (tetrametiletildiyamin).....	16
Şekil 4.3 : Piren (Aromatik molekül).....	16
Şekil 4.4 : Amonyum persülfat (başlatıcı) (APS).	16
Şekil 4.5 : N-N'-Metilen bisakrilamid (çapraz bağlayıcı) (BIS).	16
Şekil 4.6 : Kloroform.	17
Şekil 4.7 : PTI Strobe Master System (SMS) spektrometre.	17
Şekil 4.8 : İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı ve Time Master 2000 model spektrometre.	18
Şekil 4.9 : PTI marka floresans spektrometrenin örnek kompartımanı.	18
Şekil 5.1 : Cihaz içerisinde örneğin ölçümünü almak üzere kullanılan, 1x1 cm'lik kuvarz.	21
Şekil 5.2 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin bozunum eğrisi ve saçıcı grafiği.	22
Şekil 5.3 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin bozunum eğrisi, saçıcı ve fit grafiği.....	23
Şekil 5.4 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin veri güvenilirliğinin bir ölçüsü olan χ^2 değerleri.....	23
Şekil 5.5 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisi grafiği.	24
Şekil 5.6 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisinin logaritmik grafiği.....	24
Şekil 5.7 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisinin logaritmik grafiği.....	25
Şekil 5.8 : 0,005 gr BIS için $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiği.....	25
Şekil 5.9 : 0,005 gr BIS için W(gr)-t(s) grafiği.....	27
Şekil 5.10 : 0,005 gr BIS için $\ln \left(1 - \frac{W}{W_\infty} \right)$ -t(dak) grafiği.....	27
Şekil 5.11 : B_1 -R ve R- α_1 grafiği [7].	28
Şekil 5.12 : 0,025 gr BIS için $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiği.....	29
Şekil 5.13 : 0,025 gr BIS için W(gr)-t(s) grafiği.....	29
Şekil 5.14 : 0,025 gr BIS için $\ln \left(1 - \frac{W}{W_\infty} \right)$ -t(dak) grafiği.....	30
Şekil 5.15 : 0,005 gr BIS için gravimetrik W-t(sn) grafiği.	30
Şekil 5.16 : 0,005 gr BIS için gravimetrik $\ln \left(1 - \frac{W}{W_\infty} \right)$ -t(s) grafiği.	31
Şekil 5.17 : 0,025 gr BIS için gravimetrik W-t(sn) grafiği.	31

Şekil 5.18	: 0,025 gr BIS için gravimetrik $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t(s) grafiği.	32
Şekil 5.19	: $D_c (x10^{-9}) (m^2/s)$ -BIS (gr) grafiği.....	32
Şekil 6.1	: Tasarlanan programın kullanıcı arayüzü.....	35
Şekil 6.2	: Kullanım Durum Diyagramı (Use Case Diagram).	37
Şekil 6.3	: "Experimentally measured parameters for various AAm contents" [20].....	38
Şekil 6.4	: Programın akış diyagramları (flow charts).	39
Şekil 6.5	: Tasarlanan programın sınıf (class) diyagramı.....	40
Şekil A.1	: $10^{-4} [M]$ a) 3sPyOH ve b) 4sPy aromatik molekülün moleküler yapıları ve emisyon spektrumlarının pH bağılılığı. a daki numaralar değişen pH değerlerini göstermektedir.	47



HİDROJELLERDE ŞİŞME İŞLEMİNİN FLORESANS SPEKTROMETRE İLE İNCELENMESİ VE BİLGİSAYAR MODELLEMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, şaşırtıcı derecede çok yüksek miktarlardaki suyu ve biyolojik sıvıyı bünyesinde tutmayı başarabilen hidrojelleri inceledik. Hidrojeller birçok alanda araştırma konusu haline gelmiştir. Kontakt lens yapımında, bebek bezlerinde, yapay kemik üretiminde ve daha birçok alanda uygulamalarını görebilmekteyiz. En belirgin ve sık olarak ilaç sanayisinde, kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanıldığını söyleyebiliriz.

İlk olarak amacımız, hidrojellerdeki şişme işlemi ilk kez Zaman Ayrımlı Floresans Teknik (FTRF) kullanarak incelemektir. Bir diğer hedefimiz, pireni hidrofobik yapısından çıkarıp hidrofilik forma döndürerek, saf suda hidrojel şişme sürecini FTRF ile gözlemlemektir. Bu teknikte piren ajan molekül (aromatik molekül) olarak kullanıldı. Bir diğer amaç, kolektif difüzyon sabiti D_c 'nin, hem gravimetrik hem de floresans deneylerle elde edilmesidir. Son olarak bu verilere dayanarak, D_c 'nin hesabını, sadece kullandığımız 5 farklı değer için değil, aralığındaki tüm değerler için hesaplayacak bir program geliştirmektir. Ayrıca bu programın içeriğinde, hazırladığımız jelin konsantrasyonları baz alınacak şekilde çalışan bir malzeme miktarı hesaplayıcı olmasıydı.

Floresans ölçümlerimizde Photon Technology International marka TM-2000 model cihazı kullandık. Şişme deneylerinde, piren molekülleri 345nm'de uyarıldı ve 395nm'de bozunum eğrileri elde edildi.

Sentezlemiş olduğumuz hidrojellerde beş farklı çapraz bağlayıcı (BIS) miktarı kullanılarak, şişmenin farklı BIS değerlerde nasıl gerçekleştiğini izledik ve beklentimizin olduğu yönde gerçekleşerek, BIS miktarının artmasıyla kolektif difüzyon katsayısının D_c 'nin azaldığı sonucuna ulaştık. Çapraz bağlayıcı miktarının artması ortamda oluşan çapraz bağlanmaların daha sıkı ve sık olmasına yol açtığından, çözücünün bu bağlar ortamına nüfuz edişini zorlaştırmaktadır. Ayrıca gravimetrik olarak da şişmeyi incelediğimizde gördük ki aynı şekilde artan BIS miktarlarda D_c değerleri azalma gösteriyor. Son olarak da bu incelemenin yanı sıra deneyler sonunda elde ettiğimiz sayısal bulgular ışığında, kullanıcıdan alınan BIS ve çözücü miktarını (PBS) kullanarak D_c 'yi hesaplayan bir program geliştirdik. D_c hesabına ek olarak kendi hazırlamış olduğumuz jel için kullandığımız kimyasal malzeme konsantrasyonlarını baz alarak, yine kullanıcı tarafından girilen BIS ve PBS değerleri ışığında, hidrojeli sentezlemek için gerekli olan diğer üç malzeme olan başlatıcı (APS), hızlandırıcı (TEMED) ve aromatik molekül olan piren (Pyr) 'in gerekli olan miktarları program tarafından hesaplanmaktadır.



A STUDY OF SWELLING PROCESS OF HYDROGELS WITH FLUORESCENCE SPECTROMETER AND COMPUTER MODELLING

SUMMARY

In this thesis study, we studied hydrogels which were astonishing because of the absorbing huge amount of water or biological liquids. They have become a research topic in various fields. We can see numerable studies about hydrogels in the corresponding literature. Especially they are being used to develop contact lenses, disposable diapers, artificial bone substitutes... etc. Another remarkable research area is the pharmaceutical industry. Hydrogels are being widely used as drug delivery systems in this field as well.

First of all, the study of the swelling of hydrogels with fast transient fluorescence technique (FTRF) is aimed to be conducted for the first time. Other one is the transformation of pyrene from hydrophobicity to hydrophilicity. Pyrene is used as an agent molecule for this technique. Another purpose is the calculation of *cooperative diffusion coefficient* (D_c) from the fluorescence and gravimetric experiments. Lastly, we wanted to develop a computer programme for the calculation of cooperative diffusion coefficient (D_c) automatically, based on the experimental outcomes. Also this programme will have include a small part for the calculation of gel contents automatically.

We examined the hydrogel's swelling process by using fast transient fluorescence technique (FTRF). This study is done for the first time for hydrogels. It is not possible for pyrene as shown in the previous studies because of its hydrophobic feature. However, we found a way that make pyrene hydrophilic and use it as our aromatic molecule.

Fast transient fluorescence measurements were performed with a Photon Technology International (PTI). This technique uses a strobe master system (SMS) to measure lifetimes. As aromatic molecule, Pyrene molecules were excited to fluorescence at 345nm and fluorescence decay profiles were obtain at 395nm in swelling experiments. In order to find the lifetime of Pyrene molecules during the network formation, the fluorescence decays were fit to double exponentials.

Hydrogel samples were obtained from acrylamide (AAm) with various *N,N'*-methylenebisacrylamide (*BIS*) contents as cross-linker. In addition, *amonium persulfate* (*APS*) was used as an initiator by free-radical cross-linking copolymerization in water. All the Polyacrylamide (PAAm) gels were dried before using for swelling experiments.

1. Theory of Swelling

The kinetics of swelling of a polymer is given as Equation 1 (Li-Tanaka Diffusion Model).

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

$W(t)$ is the swelling at the time t and W_∞ is swelling at infinite equilibrium. This equation has a series which is convergent. In this series expansion, the first term is dominant at big t so we eliminate other terms. Then we reach to Equation 2.

$$D_c = \frac{3a^2}{\tau_c \alpha^2} \quad (2)$$

D_c is the collective diffusion coefficient, a is the half thickness of the disk-shaped gel sample at the final equilibrium stage. τ_c is swelling time coefficient.

2. Experiments

For the preparation process of gel samples, we started with making a solution dissolving of 10^{-4} [M] Pyrene in chloroform. Next, we waited under the drawer for volatilization of chloroform completely. This step is very significant because this is the transformation process of hydrophilic pyrene molecules. If we made pyrene dissolve directly in the water like the previous experiments, hydrophilic form of pyrene could not be obtained. After this operation, *Phosphate-Buffered Saline (PBS)* was added and the solution was mixed for a while. As the following step, acrylamide (AAM) was added as monomer, ammonium persulfate (APS) was added as initiator and were mixed until they became a homogeneous structure together. Finally we had to our basic solution. So we could add to five different quantity of BIS that were 0.005gr, 0.010gr, 0.015gr, 0.020gr and 0.025gr. In order to remove oxygen molecules as possible, nitrogen stream was used. After all we added one drop (approximately is equal to $2\mu L$) tetrametiletilendiyamin (TEMED). As soon as TEMED was added, the gelation process was started immediately.

We done our experiments three steps. First step was gelation. When tetrametiletilendiyamin (TEMED) adds into the solution, gelation starts very quickly. In this process, fluorescence decays were obtained. Second step was fluorescence measurement of swelling stage. While starting this stage, samples were cutted disk-shaped. End of the 24 hours dwell time for dry, distilled water is used as solvent for starting to swelling. Final step was gravimetric measurement of swelling.

Fluorescence decay outcomes from the gelation process gave us to chance of observing to sol-gel transition. End of the process of gravimetric and fluorescence measurement of swelling, we achieved calculation of cooperative diffusion coefficient (D_c).

3. Computer Programme

In this study, we developed a programme for the calculation of cooperative diffusion coefficient (D_c). Moreover, there is a section named Gel Calculation which is the computing quantity of gel components. Visual Studio was used, which works based on .NET. In the D_c calculation part, user must enter BIS value first. As a next move, result is showed automatically in the D_c cell. This calculation is based on the experimental results. In the Gel calculation part, user must enter AAM and PBS values. After, user clicks to *Calculate* button and the calculated values are seen in their cells. In the programme, global variables are not defined. All calculation process are under the corresponding methods. Accordingly, programme is very practical and facile.

4. Conclusions

As mentioned before, we succeed to transformation of pyrene from hydrophobicity to hydrophilicity. Thereupon we could use it as aromatic molecule. For FTRF technique, this is the first. As we expected, when BIS values increase, D_c values decrease. These results were obtained from both fluorescence and gravimetric experiments. As a result, it was observed cage effect of Pyrene molecules. When the cross-linker quantity is raise, the network of inter-molecules is get close up. In consequence of this, solvent uptake is get hard. Based on the outcomes of fluorescence measurements, it was developed a programme which was tested and is convinced to work properly. For the future, we intend to extend this programme for a wide usage and redo this work for different ph values.





1. GİRİŞ

Polimerlerin özel bir çeşidi olan hidrojeller, hemen hemen her alanda yaygın bir kullanıma sahip olup, bünyelerinde şaşılacak kadar yüksek miktarlarda su veya biyolojik sıvı tutabilme özelliğine sahiptirler. Çözücülerinin su ve biyolojik olmaları ise en büyük özelliklerinden biridir. Bu özellikleri sayesinde özellikle ilaç sanayisi ve biyomedikal alanında geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar.

Hidrojellerin özel bir örneğini incelemek üzere yaptığımız deneylerde poliakrilamid (PAAm) jellerin saf su içerisindeki şişme süreçlerini ilk defa Floresans teknik ile gözlemlendi. Piren hidrofobik aromatik molekülünü hidrofilik forma dönüştürerek zaman ayrımlı floresans tekniği ile hidrojellerin şişme sürecini inceledik. Hidrojelin oluşumunda kritik göreve sahip olan çapraz bağlayıcının (N-N'-metilen bisakrilamid) (BIS), farklı miktarlardaki kolektif difüzyon katsayısı olan D_c 'nin değişimi hem floresans hem de gravimetrik (makroskopik ölçüm) yöntemle tespit edilmiştir. BIS oranlarını değiştirerek elde ettiğimiz beş farklı örnek için, D_c , Li-Tanaka Difüzyon Modeli'nde verildiği üzere hesaplanmıştır. Deney sonrası elde edilen floresans yaşam zamanı (τ) değerleri ve son şişme kalınlığının yarısı (a_f) değerleri Table Curve programı kullanılarak, en iyi fitler aracılığıyla D_c değerleri hesaplatılmıştır.

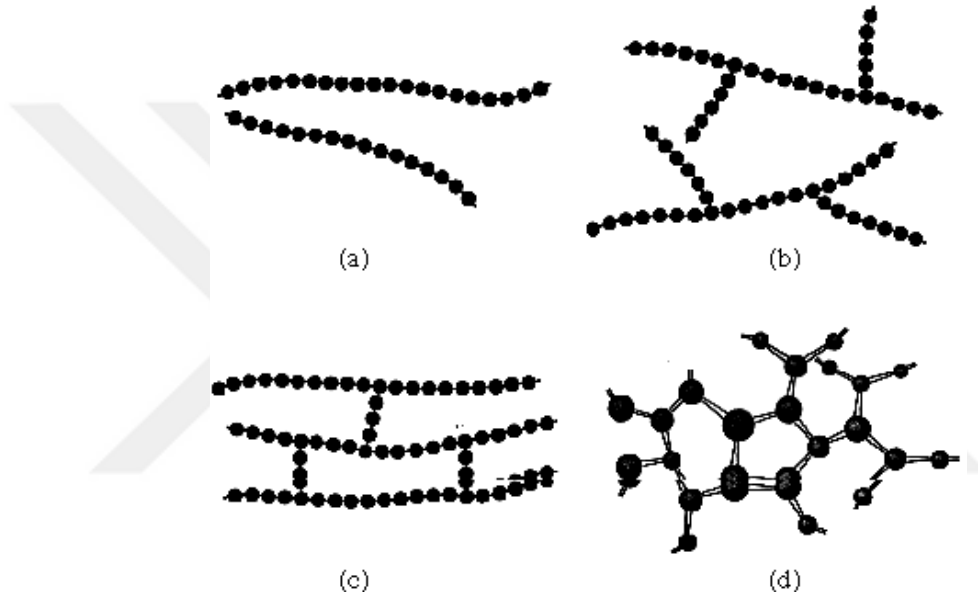
Tüm bu değerlerin hesaplarının yanı sıra .NET platformunda Visual Studio yazılım geliştirme programı kullanılarak Windows tabanlı bilgisayarlarda çalıştırılmak üzere bir programcık tasarlanmıştır. Tasarlanan bu programcık içerisinde daha önce danışmanım Demet Kaya Aktaş'ın yapmış olduğu çalışmaların verileri de dikkate alınarak farklı BIS'ler için D_c hesaplayan bir modül bulunmaktadır. Bu modülün üzerinde de söz konusu çalışılmış jellerin oluşma oranlarını baz alan, *Gel Calculator* alanı bulunmaktadır. Bu alanda kullanıcıya seçeceği özel miktarlarda, hidrojeli oluşturan malzemeler olan akrilamid (monomer) (AAm), Fosfat tamponlu salin (çözücü) (PBS), piren (aromatik molekül) gibi maddelerden ne kadar kullanılması gerektiğini gösterir bir yapı bulunmaktadır.



2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1 Polimerik Hidrojeller

Polimerler, bağ yapılarına, sentezlenme yöntemlerine, içerdikleri malzemeye, boyutlarına, bünyesindeki çözücü çeşidine göre pekçok sınıflandırmaya sahiptir. Şekil 2.1'de bağlanma tiplerine göre polimer çeşitlerini görebiliriz.



Şekil 2.1 : Polimer yapıları [1].

Lineer (a) yapıda birbirine tutunmuş monomerleri çoğunlukla van der Waals bağları, çok az gözlenen bir şekilde de hidrojen bağları birarada tutar. Bu çeşide polietilen, polivinil klorit, polistiren, naylon ve fluokarbon örnek verilebilir. Dallanmış (b) yapı, polimerin sentezi sırasında ana zincire yan bağlanmaların olması şeklinde oluşur. Bu tip bağlanmalar zayıf olduğundan bir arada kalmayı sağlayan bağlanma verimliliğini düşürür, dolayısıyla düşük yoğunlukludurlar. Çapraz (c) bağlı (jel) yapılarda aslında bitişik şekildeki lineer zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması söz konusudur. Birçok lastik malzemenin içeriğinde polibütadinlerin S atomları ile çapraz bağlanması sonucu ortaya çıkan polimer yapılar mevcuttur. Ağ (d) yapıda ise üç aktif kovalent bağa sahip, her birimlerinin 3-boyutlu bağlanmaları söz konusudur.

“Dallanmış polimer zinciri ile oluşan sistemlerde eğer monomer derişimleri belli bir değerden büyükse, polimer zincirlerinin dalları birbirleriyle karşılaşıp zincirlerin birbirlerine bağlanmalarına neden olurlar. Bu bağlanmaların sonucunda ağ yapı yani jel meydana gelir ” [2]. Zincir yapıların birbirine sıkı kovalent bağlarla bağlanmış olmasından ötürü, jeller çözücü içerisinde çözümezler, şişerler.

Polimerik jeller fiziksel ve kimyasal olarak iki başlık altında toplanır. Fiziksel jellere tersinir jeller de denir. Çeşitli yollarla (ph, sıcaklık ve çözücü maddenin değişimi gibi) jelleşme sürecinin başlangıcındaki çözeltili formuna geri dönüş mümkün olabilmektedir. Kimyasal jellerde ise durum farklıdır. Bahsedilen parametrelerin değişimi ile tersinirlik gözlenmez. Kimyasal jellerde çapraz bağlayıcı olarak veya olmayarak çapraz bağların oluşması mümkündür.

2.2 Elde Edilme Yöntemleri

Polimerlerin elde edilme sürecine *polimerizasyon* denir. Polimerizasyon sürecinde, eğer sistemde yalnızca tek tür monomer mevcut ise bu tür polimerlere homopolimer, farklı türden monomer mevcutsa elde edilen polimer, kopolimer olarak adlandırılır [3]. Literatürde sentezlenme şekilleri iki başlık altında incelenir : kondenzasyon (basamak) ve katılma (zincir) polimerizasyonu.

Kondenzasyon polimerleşmesi, kondenzasyon tepkimeleri ile geręekleřen bir süreçtir. Kondenzasyon tepkimelerininin tanımlanması gerekirse, iki molekülün ya da parçanın, çoğunlukla fonsiyonel grupların, az miktarda molekül kaybıyla daha birleşerek daha büyük bir molekül meydana getirmesidir. Yitirilen bu küçük molekülün su, hidrojen klorit, metanol ve asitik asit olması olasıdır.

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($CH_2=CHR$). Çift bağ iğeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler [4]. Zincir büyümesi şeklinde geręekleřen bu polimerizasyon, bahsedilen aktif merkezlerin nötr hale gelişiyle son bulur.

Bu tez için yapılan deneylerde radikalik başlatıcı ile sentezlenme söz konusudur. Radikalik başlatıcı kullanımı ile yapısında eşleşmemiş elektron bulunduran serbest

radikallerden bahsetmeye başlarız. Sisteme dışarıdan başlatıcının ilave edilmesi ile –ki deneylerimizde amonyum persülfat (APS) kullanıldı – moleküller arası zayıf bağlar, kimyasal reaksiyonlarla kırılır ve ortama serbest radikaller verir. Bu serbest radikal daha önce çözeltiliye eklenmiş olan monomere rastladığında iyonik olarak bağlanır ve spin yönelimleri sonucu bir serbest radikal oluşumu daha gözlenir. Serbest radikaller içinde buldukları çözücüde ne kadar hızlı bir şekilde difüze olabilseler zincir büyümesine o kadar katkıda bulunurlar. Şayet birbiriyle etkileşirlerse yani kimyasal reaksiyona girerlerse ortamdaki serbest radikallerin zincir oluşumuna katkısı olmaz. Bu olaya polimerizasyonda kafes etkisi adı verilir. Başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde üç adımda gözlenen bu polimerleşmenin son adımında artık serbest radikaller, oluşan polimer zincirleri nedeniyle ortamın viskozitesinin artması sonucu daha ağır hareket edeceklerdir.

2.3 Hidrojellerde Hacim Faz Geçişleri

Jellerde hacim faz geçişleri ilk kez 1968 yılında Dušek ve Patterson tarafından incelenmiştir [5]. Bir çözücü içerisinde bulunan polimer zincirinin kesikli olarak hacim değişimi gösterebileceği olasılığını önererek, serbest halde şişen bir jel için gerilim altında mümkün olması gerektiğini ifade etmişlerdir.

1973'te Tanaka, Hocker ve Benedek tarafından yapılan çalışmada [6], çözücü içerisinde bulunan jel, sürekli bir ortam kabul edilerek bir difüzyon denklemi geliştirilmiştir. Sonrasında Tanaka ve Fillmore, Peters ve Candau, Tanaka ve Yong'un çalışmalarını görüyoruz. Tanaka ve Yong'un yaptığı mürekkep deneyiyle difüzyon modeli en son halini aldı. Bu deneyin sonunda jellerin şişme işleminin sadece bir difüzyon olmadığı, şişme sürecinde deformasyon enerjisini bir bütün olarak minimize etmeye çalıştığı anlaşılmıştır. Bir jelin toplam enerjisi, osmotik (bulk) enerjisi ve kesme enerjisinin bir bütünü şeklindedir. Sistemin bulk enerjisi hacim değişimlerine bağlı olup difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Kesme (shear) enerjisi ise sistemin anlık olarak kendi şekline dönüşmesi sonucunda minimize edilmektedir [3].

Denklem 2.1'de verilen ifadede \vec{u} deformasyon ve yer değiştirme vektörü olmak üzere \vec{r} şişmeden önceki, \vec{r}' şişmeden sonraki konum vektörüdür.

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (2.1)$$

Polimerik jellerin dinamiğinin temel denklemi *Li-Tanaka Denklemi* Denklem 2.2'de verilmiştir.

$$\mu \nabla^2 u + \left(K + \frac{1}{3} \mu \right) \nabla (\nabla \cdot u) = f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.2)$$

Bu denklemin silindirik jeller için evrilmiş hali Denklem 2.3 ile gösterilir.

$$\frac{u_z(z, t)}{z} = \frac{u_r(a, t)}{a} \quad (2.3)$$

Uzun silindir şekle sahip bir jelde görelî değışim izotropik yani axial ve radyal doğrultularda, bir silindirik jelin şişme oranı aynı büyüklüktedir.

Denklem 2.3'de verilen Li-Tanaka denkleminin sonsuz uzunluktaki bir silindir ve çok geniş disk jelleri için radyal ve axial doğrultulardaki çözümler Denklem 2.4'deki gibidir.

$$u_r(r, t) = u_r(r, \infty) \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (2.4a)$$

$$u_z(z, t) = u_z(z, \infty) \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (2.4b)$$

Bu denklemler aynı zamanda şişme miktarı cinsinden Denklem 2.5'de verilmiştir [7].

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-t/\tau_n} \quad (2.5)$$

$W(t)$ t anındaki, W_∞ ise denge durumundaki şişme miktarıdır. τ_n şişme zaman sabiti, zamandan bağımsızdır. B_n , kesme ve boyuna osmotik modülünün birbirine oranı olan R 'nin ($R=\mu/M$) bir fonksiyonu olarak verilebilir. Bunu Denklem 2.6'da görmekteyiz.

$$B_n = \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \quad (2.6)$$

M boyuna osmotik kesme modülü, μ kesme, K osmotik bulk modülü olmak üzere Denklem 2.7 ile verilir.

$$M = K + \frac{4\mu}{3} \quad (2.7)$$

α_n , R'nin bir fonksiyonu olarak Denklem 22.8'de verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (2.8)$$

J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. Buradan elde edilen kolektif difüzyon katsayısı Denklem 2.9'da verilmektedir. a , şişme dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısıdır ve deneysel olarak tespit edilebilir.

$$D_c = \frac{3a^2}{\tau_c \alpha^2} \quad (2.9)$$

Kolektif difüzyon katsayısı ayrıca Denklem 2.10'daki şekilde de verilebilir [3].

$$D_c = \frac{M}{f} = \frac{K + \frac{4\mu}{3}}{f} \quad (2.10)$$

Burada f , polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır.

Li-Tanaka denklemindeki seri yakınsak olup şişme işleminin son aşamalarına denk gelen büyük t zamanlarında serinin ilk terimi dominant olmaktadır. Bu nedenle, çok büyük t değerlerinde seri içinde $n \geq 2$ olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak Denklem 2.11'deki şekilde ifade edilir [8].

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (2.11)$$

Verilmiş olan bu ifadeyi ilerideki bölümlerde yaptığımız hesaplarda kullanıyor olacağız. Burada $W(t)$ jelin bir t zamanındaki şişme miktarını, W_∞ şişme dengesine ulaşmış jelin şişme miktarını göstermektedir.



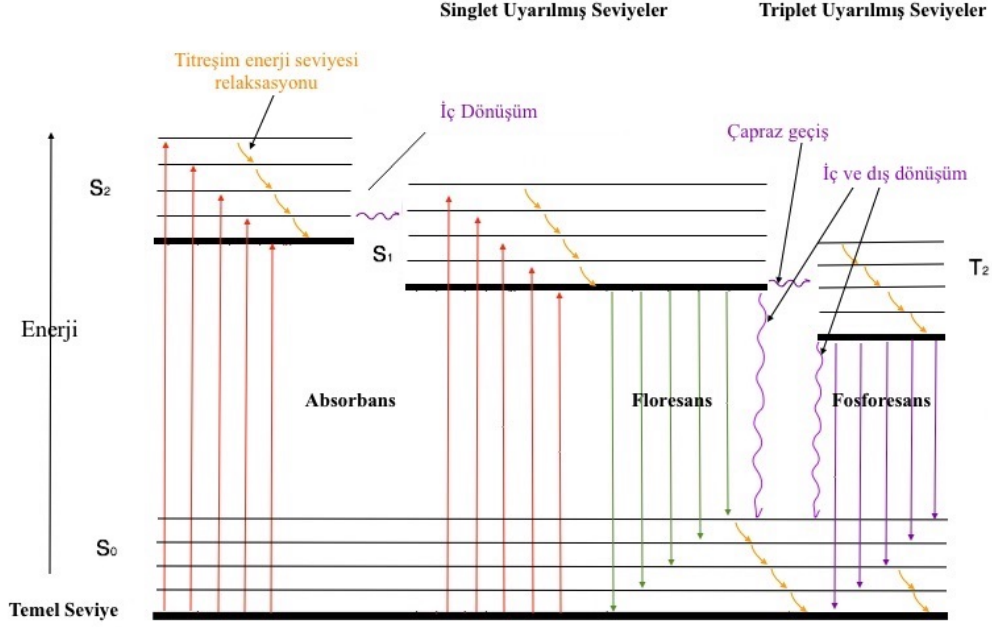
3. FLORESANS TEKNİK

Hidrojenlerin şişme kinetiğini de incelemek üzere kullanılan floresans teknikle, jelin hazırlanması aşamasında floresans özellik gösteren moleküller yani aromatik moleküller eklenir. Aromatik moleküllerin floresans şiddeti ve emisyon spektrumunun şekli, bu moleküllerin içinde bulunduğu ortamlara bağlı olarak değişmektedir. Ortamın kırılma indisi, dielektrik sabiti, polarizasyonu, viskozitesi ve bulunduğu ortamın molekülleri ile etkileşimler, floresans ışık şiddetini ve emisyon spektrumunu etkilemektedir. Floresans tekniği, temel olarak, içinde buldukları ortamı anlamak için izleyici parçacık olarak kullanılan floresans moleküllerinden alınan sinyallerin yorumlanmasına dayanmaktadır [9].

3.1 Aromatik Molekül Işıması

En kararlı hal olan minimum enerji düzeyli taban durumunda bulunan bir aromatik molekül uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldığında, absorbe edildiği uyarılma ışığına bağlı olan daha üst bir enerji seviyesindeki doldurulmamış moleküler orbitallerden birine geçiş yapar [10]. Molekülde bulunan elektronlar bu orbitallere Aufbau ilkesine göre artan enerji değerlerine bağlı olarak yerleşmektedirler [11] [12]. Aufbau ilkesine göre elektronlar ilk tercih olarak en düşük enerji seviyesini, daha sonra diğer seviyeleri seçerler. Temel seviyede bulunan aromatik molekül foton absorblayarak soğurduğu enerji ile uyarılarak üstteki bir seviyeye geçiş yapar. Bu seviyede belli bir süre kaldıktan sonra Şekil 3.1'de verilen Jablonski diyagramında görüldüğü üzere olası geçişleri değerlendirerek temel seviyeye düşmeye çalışır. Aromatik bir molekülün temel seviyede Pauli ilkesi gereğince spin açısal momentum işaretleri farklı iki elektron bulunmaktadır. Dolayısıyla net spin açısal momentum sıfırdır ve Jablonski diyagramında S_0 singlet enerji seviyesi ile gösterilmiştir. S_1, S_2, \dots şeklinde gösterilen seviyeler ise singlet durumdaki uyarılmış seviyeleri temsil etmektedir. İnce çizgilerle belirtilmiş olan seviyelerse titreşim enerji seviyeleridir. Temel seviyedeki bir aromatik molekülün radyasyonla uyarımı sonucu

elektronlarından biri, spin yönü değişmeden bir üst seviyeye geçmesi durumuna dipol geçişi adı verilir [13]. İşte bu şekildeki bir geçiş aynı katlılığa sahip durumlar arasında meydana geliyorsa bu olaya *floresans* denir. Böylelikle dalga boyundan bağımsız olarak üst seviyeye uyarılmış olan elektron ışınım olmaksızın temel seviyeye geçecektir.



Şekil 3.1 : Jablonski diyagramı

Temel seviyede yer alan aromatik molekülün elektronları zıt spin yönleri sahiplerse, radyasyon absorbe etmesi durumunda elektronlardan biri spin yönünü değiştirerek bir üst seviyeye geçecektir. Bu durumda toplam spin açısal momentum 1, katlılık $(2S+1)$ 3 olacaktır. Bu durumdaki seviyelere triplet seviyeler denmiş olup Jablonski diyagramında *T* ile gösterilmişlerdir. Bu seviyelere geçişler esnasında spin yönü değişimi esnasında elektron enerji kaybetmektedir. Bu nedenle bu seviyelerin enerjileri, singlet seviyelerinin sahip olduğu enerjiden daha düşüktür. Uyarılmış triplet seviyeki elektronun, taban seviyedeki singlet durumuna geçişi esnasında spin yönü değişiminden doğan emisyonla *fosforesans* adı verilir. Bu diyagramda floresans ve fosforesans dışındaki tüm geçişler ışınım değildir.

Molekülün uyarılmış seviyede kaldığı ortalama zamana yaşam zamanı denir ve söz konusu inceleme için sahip olunan deneysel zaman aralığını temsil eder.

Ek-A'da bazı aromatik moleküllerin moleküler yapıları verilmiştir.



3.1.1 Floresans Sönüm

Işımalı geçiş olasılıklarını azaltan çift moleküllü etkileşimlere *floresans sönüm* denir ve floresans şiddetinin azalmasına sebep olur. Moleküllerarası etkileşme uzaklıkları ve yönleri burada önem taşımaktadır. Bu etkileşimler, dipol-dipol enerji transferi, elektron transferi, excimer oluşumu ve exciplex oluşumdur. Bahsedilen çift moleküllü işlemler Denklem 3.1’de ve Denklem 3.2’de verilmiştir.



Burada F floresans molekülü, Q söndürücü ve [Q] söndürücü konsantrasyonu, k_q sönüm hız sabitidir. Başlangıçta bu değerin sabit olduğu varsayılarak Denklem 3.3 yazılır.

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{isc} = k_r + k_{nr} = 1/\tau_0 \quad (3.3)$$

F^* floresans molekülünün konsantrasyonundaki zaman evrimini göstermek üzere Denklem 3.4 yazılır.

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -(k_M + k_q[Q])[F^*] = -(1/\tau_0 + k_q[Q])[F^*] \quad (3.4)$$

Başlangıç şartı $t=0$ da $[F^*] = [F^*]_0$ iken

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp[-(1/\tau_0 + k_q[Q])t] \quad (3.5)$$

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q\tau_0[Q]} \quad (3.6)$$

Buradan $\frac{\tau_0}{\tau}$ ifadesini çekersek,

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (3.7)$$

Söndürücü moleküllerin varlığında, Denklem 3.5'ten floresans kuantum verimini elde ederiz.

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q[Q]} = \frac{k_r}{1/\tau_0 + k_q[Q]} \quad (3.8)$$

Ortamda söndürücü molekülleri yoksa, beklenildiği gibi kuantum verimi

$$\Phi = k_r \tau_0 \quad (3.9)$$

Denklem 3.8 ve Denklem 3.9 yardımıyla floresans ve fosferans gibi moleküllerarası sönmü sürecini ifade eden Stern-Volmer denkleminde ulaşırız [14] [15].

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.10)$$

Burada I_0 söndürücü yokluğunda, I söndürücü varlığında kararlı durum floresans şiddetidir.

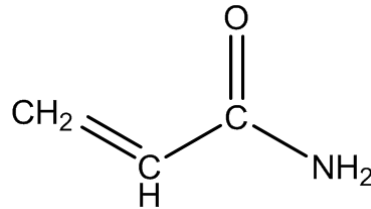


4. DENEYLER

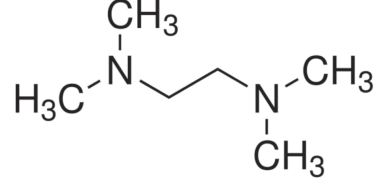
Bu bölümde deney esnasında kullanılan örneklerin sentezlenmesi aşamasında kullanılan kimyasal malzemeler ve kimyasal gösterimleri paylaşılacaktır. Ayrıca deneyin gerçekleştirildiği cihazın çalışma prensibi ve şekli yine bu bölüm içerisinde verilecektir.

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

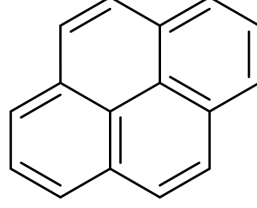
Bu tez çalışmasında incelediğimiz örneklerde çapraz bağlayıcı olan BIS, 5 farklı miktarda kullanılarak farklı örnekler elde edilmiş olup FTRF (Zaman ayırmalı hızlı geçici floresans teknik) deney düzeneğinde, jelleşme ve şişme süreçlerinin ölçümleri alınmıştır. İşleme 0.00161 gr pireni (Pyr), 20ml kloroformda çözerek başlanır. Çözünme sonrası kloroform uçurulur. Sonrasında çözücü olarak 20ml fosfat tamponlu salin (PBS) (Phosphate buffered saline), monomer olarak 2[M](2,84gr) akrilamid (AAM), başlatıcı olarak 0,0032gr amonyum persülfat (APS) eklenir ve oluşan çözelti beşer ml'lik ölçeklerde beşe bölünür. 5ml'lik bu örneklere 5 farklı miktarda metilen bisakrilamid (BIS) eklenir. Herbir 5 ml'lik örnek için hızlandırıcı olarak 2µl TEMED eklenerek örneklerin jelleşme süreci başlatılır. Tüm örneklerin jelleşme süreçlerinin PTI marka Time Master 2000 model floresans spektrometrede ölçümü alınmıştır. Elde ettiğimiz hidrojelere jelleşmesi için kullanılan malzemeler ve kimyasal gösterimleri aşağıda gösterilmiştir.



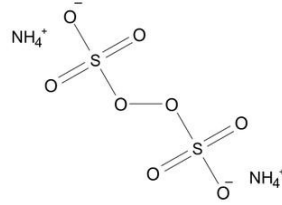
Şekil 4.1 : Akrilamid (monomer)(AAM).



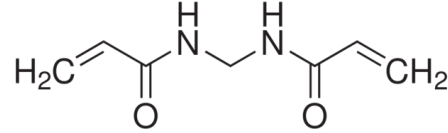
Şekil 4.2 : TEMED (hızlandırıcı) (tetrametiletilediyamin).



Şekil 4.3 : Piren (Aromatik molekül).



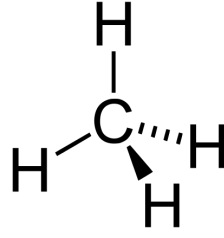
Şekil 4.4 : Amonyum persülfat (başlatıcı) (APS).



Şekil 4.5 : N-N'-Metilen bisakrilamit (çapraz bağlayıcı) (BIS).

Fosfat tamponlu salin (çözücü) (Phosphate buffered saline) (PBS)

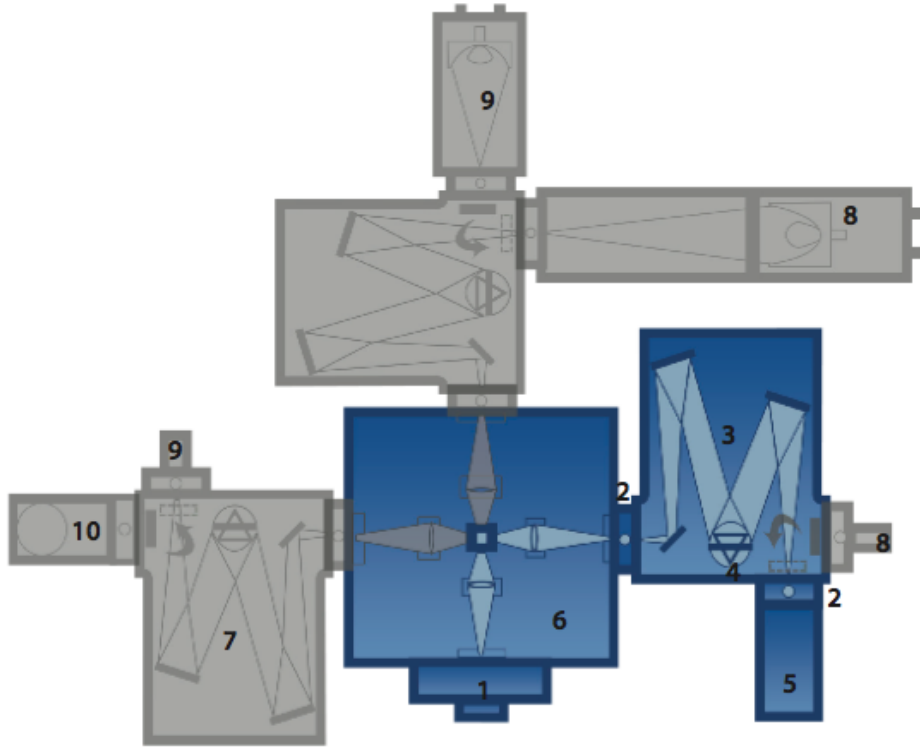
- 1.78 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$
- 0.27 g KH_2PO_4
- 0.20 g KCl
- 8 g NaCl (1 litrede)
- NaOH veya HC ile pH 7.4 ayarlı



Şekil 4.6 : Kloroform.

4.2 Zaman Ayrımlı Floresans Spektrometre

Deneyleerde, floresans yaşam zamanını ölçmek üzere kullanılan, 3 farklı yöntemden biri olan Strobe tekniğine dayalı üretilmiş olan Photon Technology International (PTI) marka Time Master 2000 model spektrometre kullanılmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiş olan bu spektrometrede örnek 6 numaralı kompartımına yerleştirilir.



Şekil 4.7 : PTI Strobe Master System (SMS) spektrometre.



Şekil 4.8 : İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı ve Time Master 2000 model spektrometre.

Şekil 4.9’da görülen bölmeye yerleştirilen örnek, puls şeklindeki ışık ile 345 nm’de uyarılır, örnek emisyon yapmaya başlar ve bu süreç içerisinde emisyon şiddeti 395 nm de olacak şekilde dedektörle 2 sn içerisinde ölçülerek bilgisayara kaydedilir.



Şekil 4.9 : PTI marka floresans spektrometrenin örnek kompartımanı.

Örnek kompartımana yerleştirildikten sonra ışık pulsu gönderildiğinde bilgisayar ekranında gördüğümüz bozunum eğrisi $D(t)$, gerçek floresans bozunum eğrisi $I(t)$ ve $L(t)$ 'nin konvolusyon toplamı şeklindedir [16].

$$D(t) = L(t) \otimes I(t) = \int_0^t L(t-t')I(t')dt' \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'e *convolution integral* denmektedir. Spektrometrenin cevap fonksiyonu $L(t)$ saçılma çözeltisi kullanılarak ölçülür. Böylelikle $L(t)$ 'yi deneysel olarak elde etmişken denklem 4.1'deki $I(t)$ 'yi hesaplama olanağımız doğar. Bu işleme *iteratif dekonvolusyon metodu* denmektedir. Örnek üzerinden elde ettiğimiz bozunum eğrisi, cihazın yazılımı bünyesindeki *one to four exponentials* adı altındaki çoklu-üstel floresans yaşam zamanı analizi fonksiyonuyla incelenir. Programın sunduğu eğri fit etme işlemi, Marquardt algoritmasını (Bevington,1969) baz alan bir iteratif prosedürü kullanır. En iyi fitten sapmalar, denklem 4.2'de verilen χ^2 ile, indirgenmiş *chi – square* istatistiğiyle karakterize edilmiştir.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n-1} \sum_{i=1}^N \frac{(I(i)_{calc} - I(i)_{exp})^2}{s(i)^2} \quad (4.2)$$

Burada N, toplam data sayısı, n, fit parametreleri sayısı, s ise standart sapmayı temsil etmektedir. χ^2 değerinin 1 olması en iyi fiti elde ettiğimizi gösterir. Kabul edilir sonuçlar ise 0.9 ile 1.2 değerleri aralığındadır.

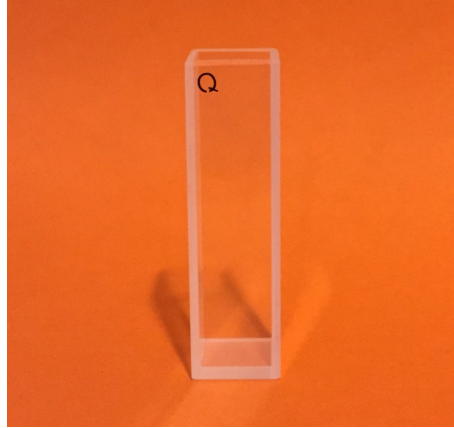
$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (4.3)$$

Ölçümler sonrası elde ettiğimiz değerleri kullanarak Denklem 4.3'de verilen bağıntı aracılığıyla ortalama yaşam zamanı değerleri hesaplanmaktadır. Buradaki A_1 , A_2 , τ_1 ve τ_2 değerleri, elde edilen herbir bozunum eğrisinin fitinin hesaplanması sonrası programın bize verdiği parametrelerdir.



5. VERİLER VE SONUÇLAR

Bölüm 4.1’de anlatılan hazırlık sonrası, elde ettiğimiz çözeltinin polimerizasyon öncesi içerebilecekleri serbest oksijenden mümkün mertebede arındırmak amacıyla 10 dakika süreyle nitrojen kabacıklarından geçirilir. Temed ile jelleşme süreci başlatılır. Temed çözeltiye eklenir eklenmez, örnek cihaz içerisinde ilgili bölüme konarak, floresans ölçümlerine başlanır. Jelleşme süreci alınan veriler sonrası elde edilen grafikler bölümleri başlığı altında paylaşılacaktır. 5 farklı BIS değerindeki örneklerin jelleşme ölçümleri alınmadan önce, daha sonra şişme sürecinde kullanılmak üzere, enjektörlere konup ağzı parafin kağıtla kapatılarak , hepsinden bir miktar ayrılmıştır. İlerleyen günlerde ayrılan bu örneklerden birbiri ile benzer boyutlarda, hassas ve keskin neşter bıçak ile kesilmek suretiyle, ikişer silindirik kesit alınır. Şişme sürecinde ikiz koşullarda tuttuğumuz bu örneklerin biri gravimetrik ölçümler için 1x1 cm’lik cam prizma içerisinde saklanırken, diğer örnek Şekil 5.1’de gördüğümüz, yine 1x1 cm’lik kuvarz prizma içerisine konularak, ölçümü alınmak üzere cihaza yerleştirilir.



Şekil 5.1 : Cihaz içerisinde örneğin ölçümünü almak üzere kullanılan, 1x1 cm’lik kuvarz.

Dış takip için cihazın dışında tuttuğumuz cam prizma içindeki örneği, belli zaman aralıklarında prizmadan çıkararak, kumpas ve hassas elektronik tartı ile ölçümleri alınırken, cihaz içerisindeki örneğe hiç müdahale edilmez. Bundan sonraki başlıklarda cihaz ile moleküler boyutta ölçümünü yaptığımız floresans ölçümleri ve dış takip diye

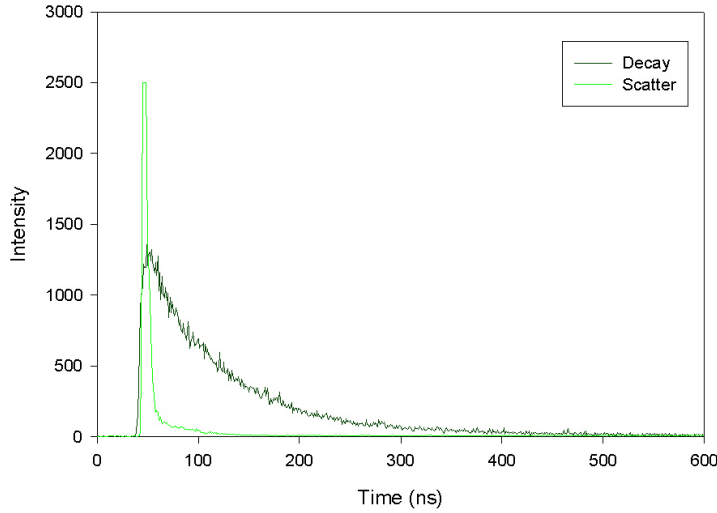
bahsettiğimiz gravimetrik ölçümleri göreceğiz. Son başlıkta da bu ölçümler ışığında üretilen bilgisayar programından bahsedilecektir.

5.1 Floresans Ölçümler

Floresans ölçümlerde, jelleşme ve şişme adımlarında, cihaz ölçümleri sonrası gelen değerlerden elde ettiğimiz grafikler ve yorumları yer alacaktır.

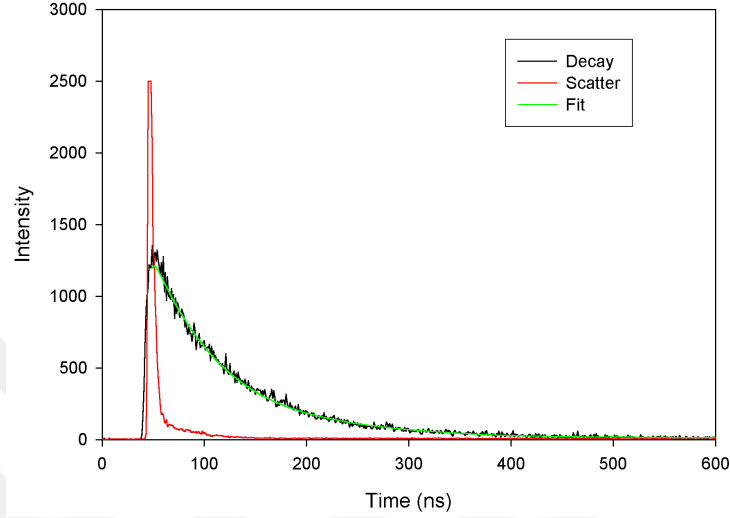
5.1.1 Jelleşme

Deneylerin başlangıç aşaması olan bu süreçte daha önce de bahsedilen çözelti hazırlığı sonrasında, başlatıcı olan temedin çözeltiye katılmasıyla çok seri bir şekilde jelleşme sürecine girilir. Cam silindir içinde cihaza yerleştirdiğimiz örneğin floresans ölçümlerine başlanır. İlk önce aynı dalga boyunda uyarıcı ve emisyon değeri (345 nm) seçilerek cihaza yerleştirilen saçıcı örneği üzerinden saçıcı eğrisi alınır. Daha sonra jelleşme sürecine henüz başlamış olan örnek, bölmeye yerleştirilir ve 345 nm dalga boyu uyarma ve 395 nm emisyon olacak şekilde ayarlama yapılır ve arka arkaya ölçümler alınarak bozunum eğrileri elde edilir. Şekil 5.2’de, bu süreçte elde edilen saçıcı ve jelleşmenin 0. dakikası içerisinde alınmış bozunum eğrisini görmekteyiz.



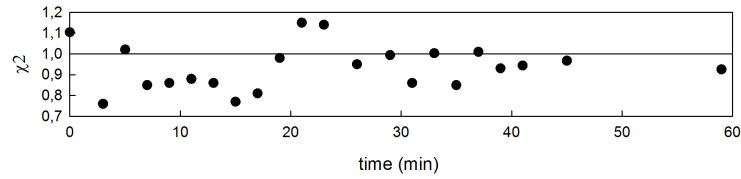
Şekil 5.2 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin bozunum eğrisi ve saçıcı grafiği.

Şekil 5.3'te 0,005 gr BIS için jelleşme süreci bozunum eğrisi, saçıcı ve cihazın kendi yazılımına *one to four exponential* fonksiyonuyla hesaplatılmış fit eğrisini görmekteyiz. Bölüm 4.2'de fit eğrisinin hesabı ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Bu fit eğrisi gerçek floresans bozunum eğrisidir.



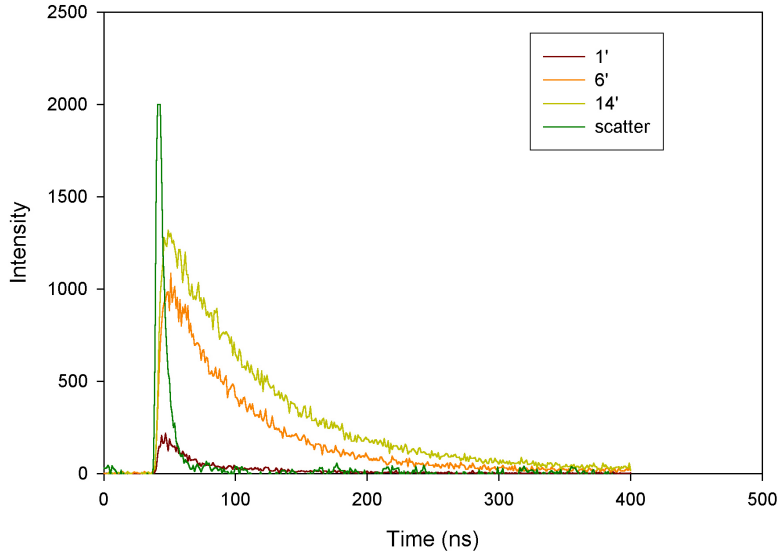
Şekil 5.3 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin bozunum eğrisi, saçıcı ve fit grafiği.

Yine Bölüm 4.1'de bahsedildiği üzere en iyi fitten sapmaların ölçüsü olan χ^2 değerlerini 0.005 gr BIS için Şekil 5.4'de görmekteyiz. Daha önce bahsedildiği üzere χ^2 değerleri 1'e yakın olması ölçüm sonuçlarının güvenilirliğinin bir ölçüsüdür. Bizim aldığımız ölçümler de 1'e yakın değerler vermiştir. Kabul edilebilir sonuç aralığı olan 0.9 ile 1.2 aralığında seyretmektedir.



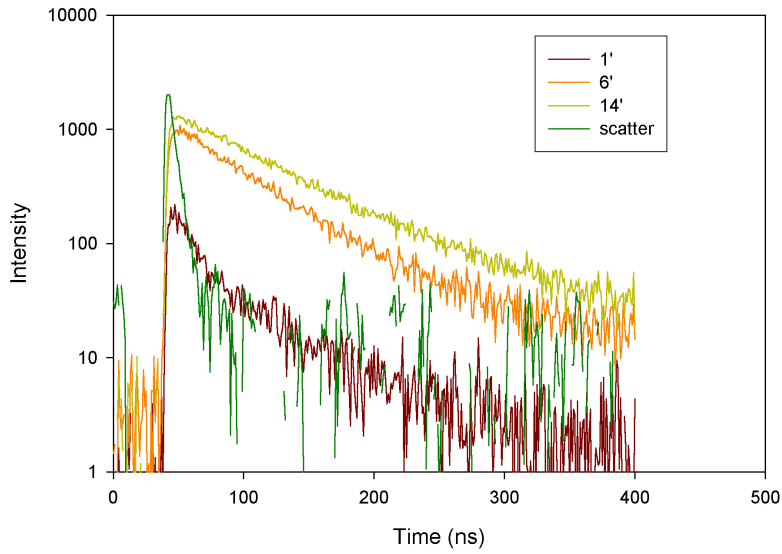
Şekil 5.4 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin veri güvenilirliğinin bir ölçüsü olan χ^2 değerleri.

Şekil 5.5'de jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum eğrilerini ve saçıcı eğrisini görmekteyiz. Bunu, aromatik molekül pirenin tuzaklanmasının zaman arttıkça artmakta ve çapraz bağlanmaların hızlı bir şekilde artarak hazırlanan çözeltinin, eklenmiş olan TEMED aracılığıyla hızlıca jel formuna geçmekte olduğu şeklinde yorumlayabiliriz.



Şekil 5.5 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisi grafiği.

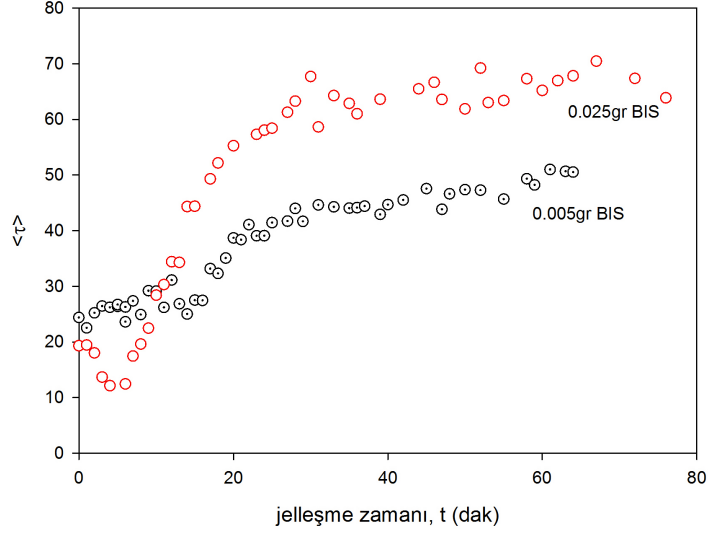
Şekil 5.6'da, Şekil 5.5'deki bozunum eğrileri ve saçıcının logaritmik eksendeki grafiklerini görmekteyiz.



Şekil 5.6 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisinin logaritmik grafiği.

En düşük çapraz bağlayıcılı örneğimiz olan 0.005 gr BIS ve en yüksek miktarlı olan 0.025 gr BIS değerleri için Bölüm 4.2'de Denklem 4.3 aracılığıyla hesaplanan ortalama yaşam zamanı $\langle \tau \rangle$ 'nin zamana göre grafiğini Şekil 5.7'de görmekteyiz. Bu grafik bize jelleşme sürecini ve sol-jel geçişini göstermektedir. Görüyoruz ki başlangıçta düşük değerlere sahip olan $\langle \tau \rangle$ kısa bir süre sabit seyrederken ilerleyen

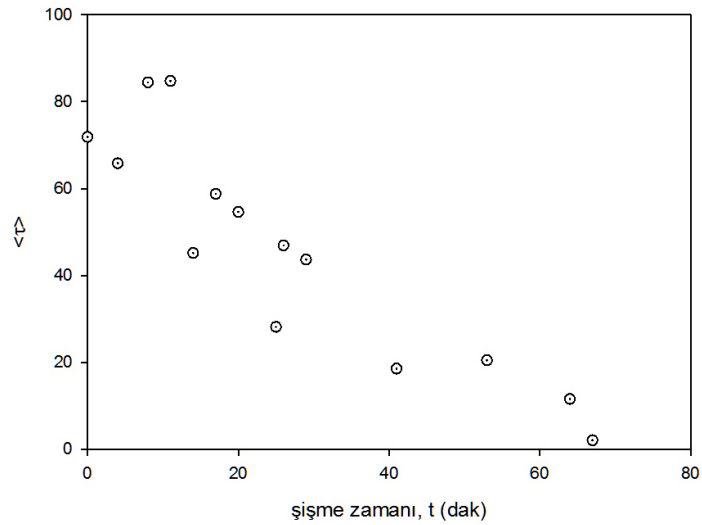
sürede kısa bir zaman aralığında artmış, maksimum değere ulaşmış ve yaklaşık 30. dakikadan sonra da bu maksimum civarında saçılmalarla tekrar sabit bir değer etrafında seyretmiştir. 0.005 gr BIS için ortalama yaşam zamanı en çok 40 civarında iken 0.025 gr BIS için 70 civarındadır. Çapraz bağlayıcının artmasıyla piren molekülleri tuzaklanması daha fazla olmaktadır.



Şekil 5.7 : Jelleşme sürecinde ölçümü alınan jelin farklı zamanlardaki bozunum ve saçıcı eğrisinin logaritmik grafiği.

5.1.2 Şişme

Şekil 5.8’de 0,005 gr BIS miktarlı örneğin $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiği görülmektedir.



Şekil 5.8 : 0,005 gr BIS için $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiği.

Burada $\langle \tau \rangle$, jel içerisindeki piren moleküllerinin yaşam zamanıdır ve Denklem 4.3'deki ifade ile hesaplanmaktadır. Sürekli bir azalma göstererek şişme dengesine ulaşmaktadır. Görüldüğü üzere $\langle \tau \rangle$ değerleri zamana göre üstel bir şekilde azalma göstermektedir ki bu da aromatik molekül pirenin yaşam zamanının şişmenin etkisiyle azaldığının ifadesidir. Bunu da şişme etkisiyle çapraz bağların genişlemesiyle piren tuzaklanmasının azaldığı şeklinde yorumlarız. Bu davranış, Bölüm 3.2'de Denklem 3.10 ile verilen Stern-Volmer floresans sönüm mekanizması kullanılarak yorumlanabilir.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (5.1)$$

Burada τ_0 , ortamda söndürücü yokluğunda, τ ise söndürücü varlığında ölçülen yaşam zamanını, k_q söndürücü hız katsayısını, $[Q]$, bir diğer gösterimle $[W]$ söndürücünün gram birimindeki miktarını göstermektedir.

Denklem 5.1'i düşük sönüm için yazar ve $1 \gg \tau_0 k_q [W]$ yaklaşımıyla seriye açarsak ve sadece ilk terimi alırsak,

$$\frac{\tau}{\tau_0} = (1 + k_q \tau_0 [W])^{-1} \quad (5.2)$$

İlk terim dışındaki terimler çok küçük olduğundan ihmal edilmiştir. Buradan $[W]$ çekersek,

$$[W] = \frac{1 - \frac{\tau}{\tau_0}}{k_q \tau_0} \quad (5.3)$$

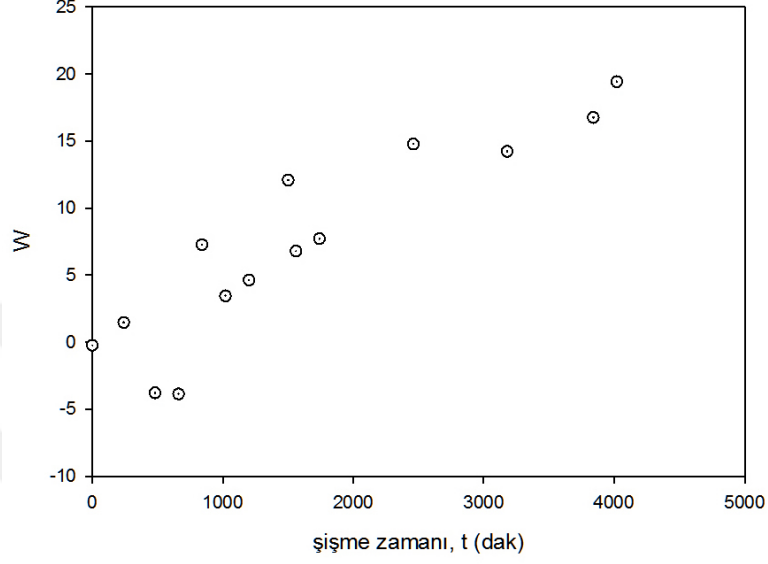
Ayrıca Li-Tanaka denklemini hatırlarsak [3],

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (5.4)$$

$W(t)$ herhangi bir t anındaki, W_∞ şişmenin doyuma ulaştığı andaki şişme miktarıdır. Bu ifadenin logaritmik formu da aşağıdaki ifade ile verilir.

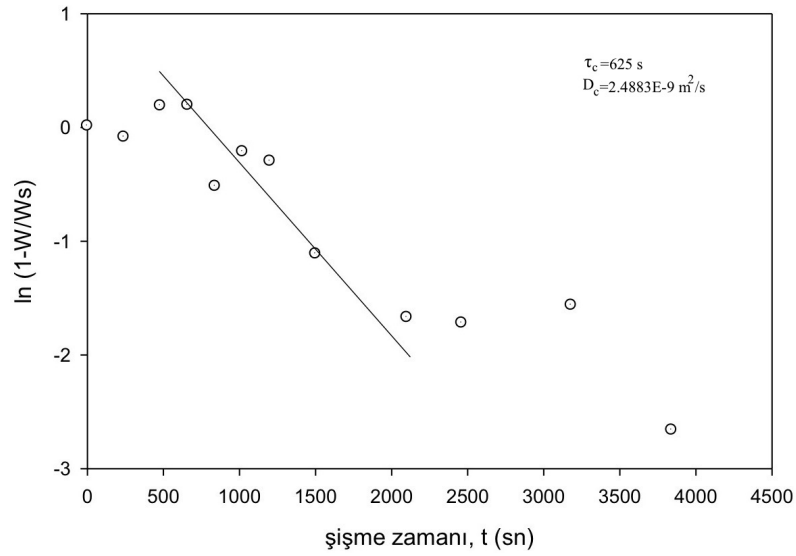
$$\ln \left[\frac{W_\infty - W}{W_\infty} \right] = \ln B_1 - \frac{t}{\tau_c} \quad (5.5)$$

Şekil 5.9’da ise 0,005 gr BIS miktarlı örneğin $W(\text{gr})$ şişme miktarını yani jel bünyesine difüz etmiş çözücü miktarı değerlerinin zamana göre arttığı gözlenmektedir. Bu grafikten dağılımın maksimum değerini yani W_∞ ’u Li-Tanaka denkleminin logaritmik formunda kullanmak üzere tespit ederiz.



Şekil 5.9 : 0,005 gr BIS için $W(\text{gr})-t(\text{s})$ grafiği.

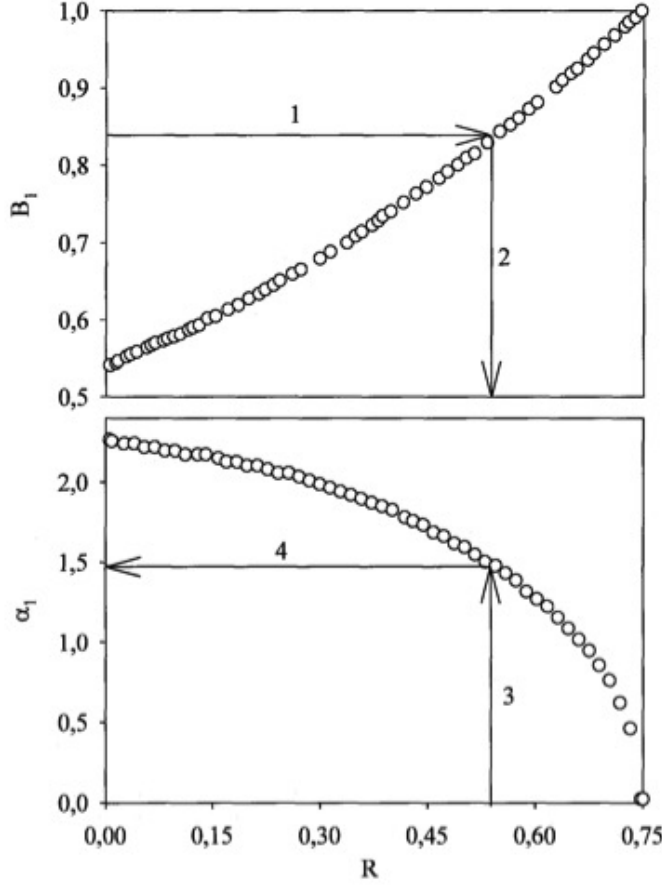
Şekil 5.10’da 0,005gr BIS için $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)-t(\text{dak})$ grafiğini ve dağılımın en iyi fitini görmekteyiz. Bu fitin y-eksenini kestiği nokta bize B_1 değerini, eğimi ise τ_c değerini verecektir.



Şekil 5.10 : 0,005 gr BIS için $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)-t(\text{dak})$ grafiği.

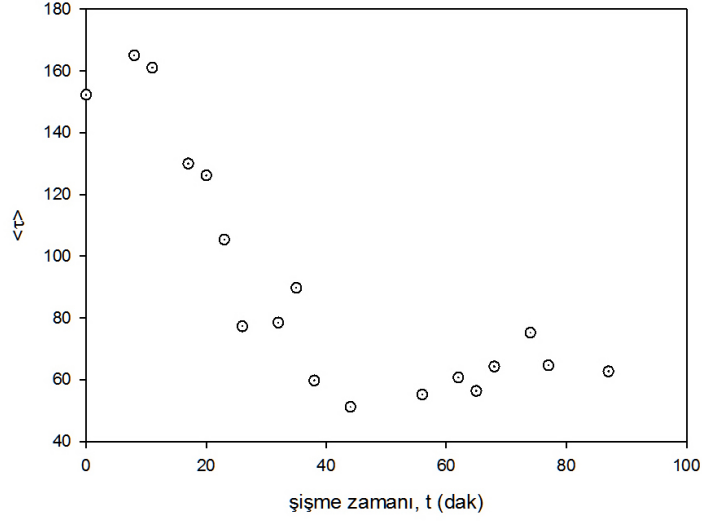
Elde ettiğimiz B_1 değerinin Şekil 5.11'deki grafikten karşılık geldiği α_1 değerini buluruz. Tüm hesapladığımız bu değerler ışığında artık kolektif difüzyon katsayısını aşağıdaki bağıntı ile elde edebilmekteyiz.

$$D_c = \frac{3a^2}{\tau_c \alpha^2} \quad (5.6)$$



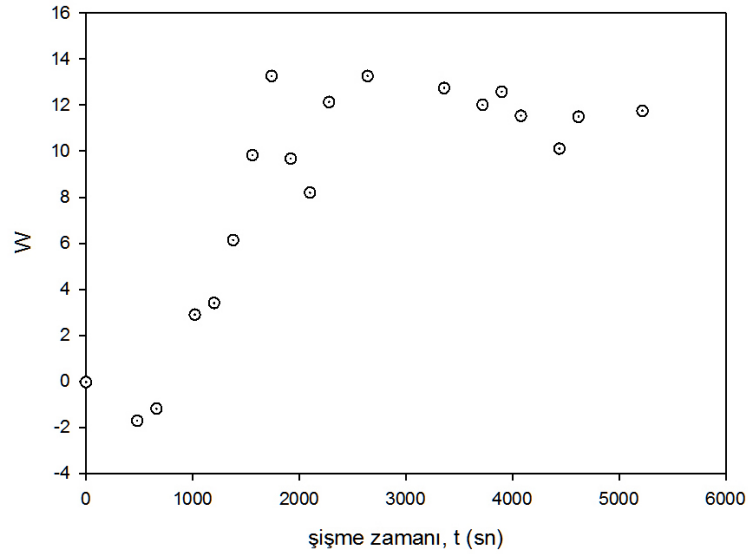
Şekil 5.11 : B_1 -R ve R- α_1 grafiği [7].

Şekil 5.12'de 0.025 gr BIS için $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiğini görmekteyiz. 0.005 gr BIS örneğinin maksimum $\langle \tau \rangle$, 80 civarında iken burada bu değer 170 civarında olduğunu görmekteyiz. Çapraz bağlayıcı miktarının artmasının floresans yaşam zamanını artırmaktadır.



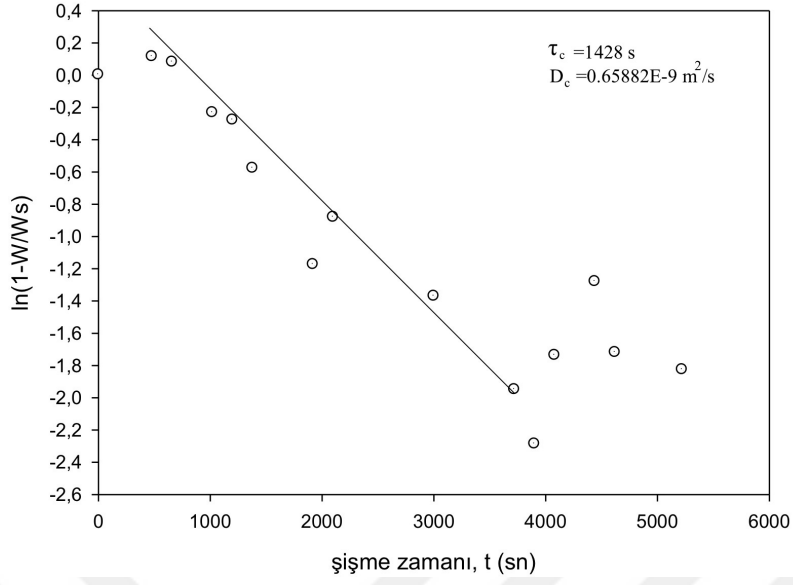
Şekil 5.12 : 0,025 gr BIS için $\langle \tau \rangle$ -t(dak) grafiği.

Aynı şekilde iki farklı örneğin şişme miktarını karşılaştıracak olursak, Şekil 5.13'de görüldüğü üzere daha sıkı çapraz bağlara sahip 0.025 gr BIS'li örneğin bünyesine çözücüü daha az aldığını gözlemlemekteyiz.



Şekil 5.13 : 0,025 gr BIS için W(gr)-t(s) grafiği.

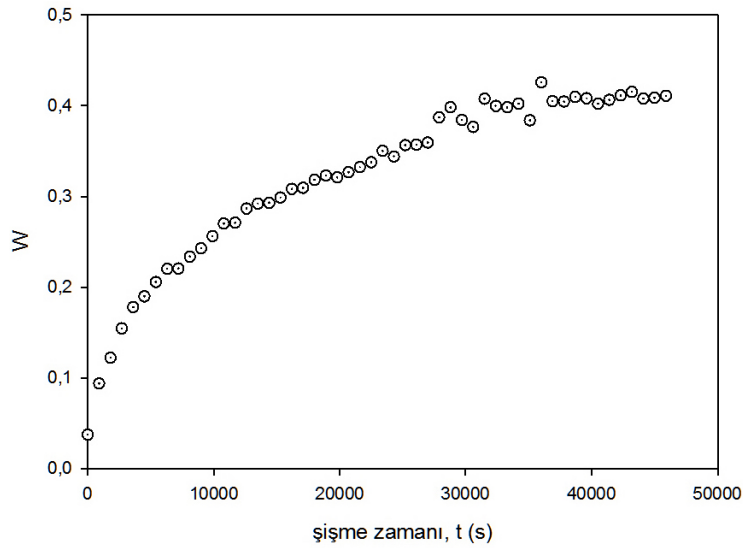
Bir önceki örnek için yaptığımız gibi çapraz bağlayıcının çok olduğu örneğin, Şekil 5.14'de görülen $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t grafiği. Aynı şekilde B_1 değerini buradan elde ediyoruz.



Şekil 5.14 : 0,025 gr BIS için $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t(dak) grafiği.

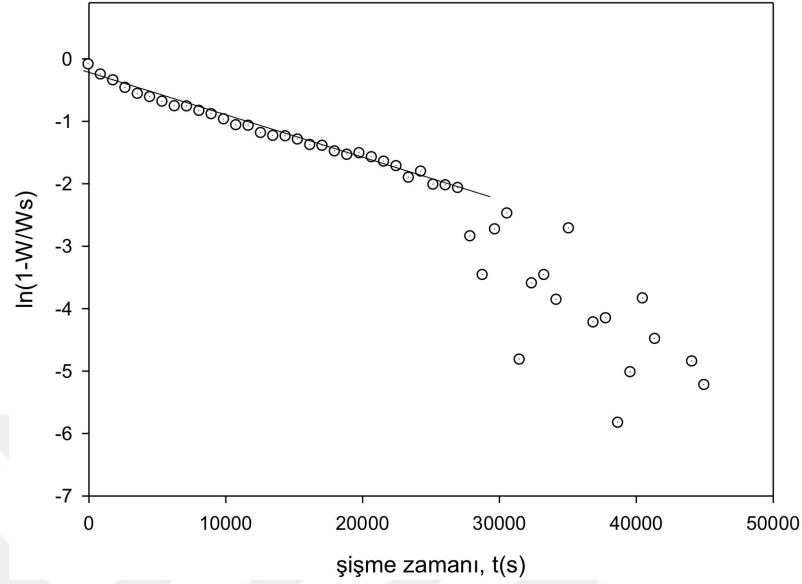
5.2 Gravimetrik (Makroskopik) Ölçümler

Dış ölçümler yani gravimetrik ölçümler, şişme deneyi esnasında cihaza konan örneğin mümkün merteye aynı ölçülerde alınmış ikiz kesitinden aynı koşullar altında kumpas ve hassas terazi kullanılarak alınmıştır. Şekil 5.15'te tıpkı floresans ölçüm sonuçlarında olduğu gibi şişme miktarı dağılımı zamanla artarak maksimum değerine ulaştığında sabit bir değer etrafında saçılma şeklindedir.



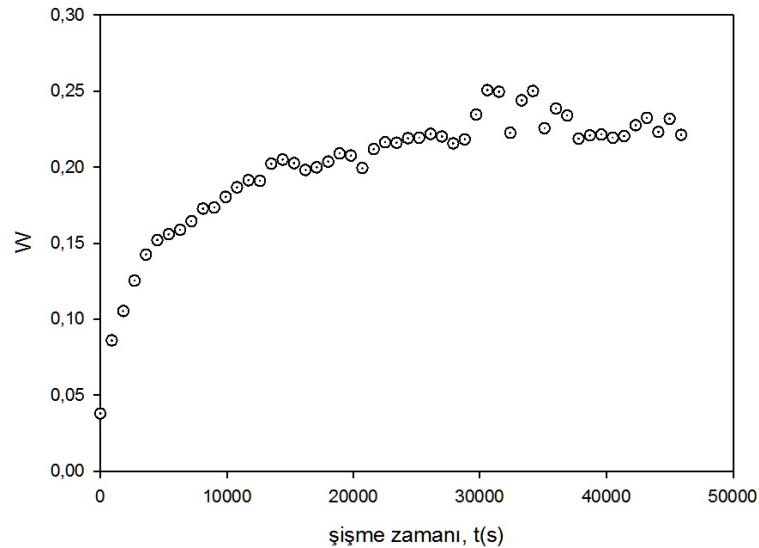
Şekil 5.15 : 0,005 gr BIS için gravimetrik W-t(sn) grafiği.

Şekil 5.16'da 0.005 gr BIS için gravimetrik $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t(s) grafiğini görmekteyiz. Floresans teknikte kullandığımız hesaplama tekniğini burada da kullanıyoruz.



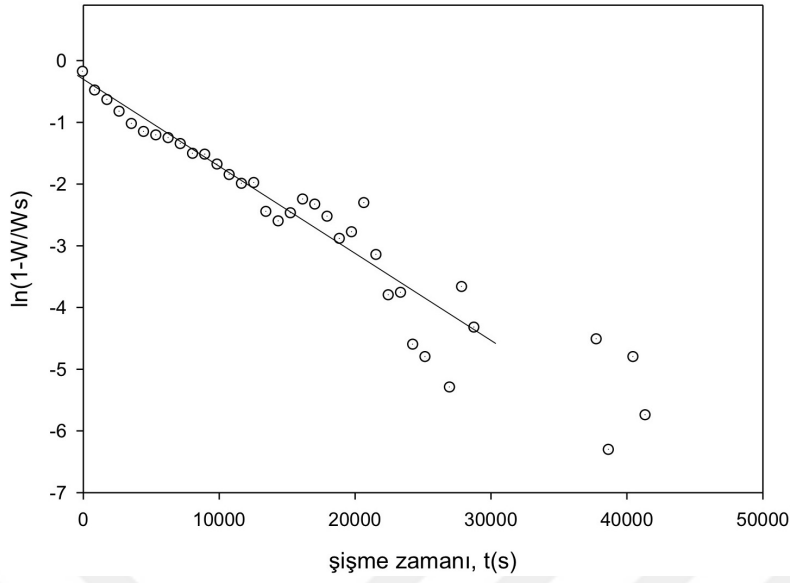
Şekil 5.16 : 0,005 gr BIS için gravimetrik $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t(s) grafiği.

Şekil 5.17'de 0.025 gr BIS için gravimetrik W-t(sn) grafiğini görmekteyiz. Floresans teknik ve 0.005 gr BIS gravimetrikte olduğu gibi zamanla artış görmekteyiz.



Şekil 5.17 : 0,025 gr BIS için gravimetrik W-t(sn) grafiği.

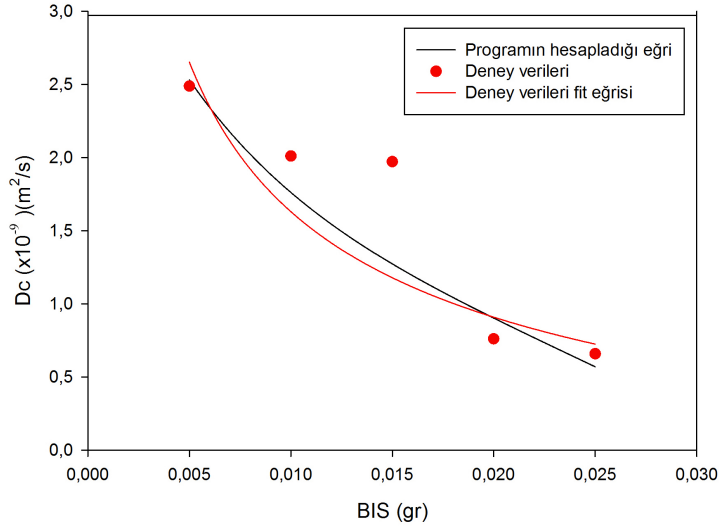
Şekil 5.18'de 0.025 gr BIS için gravimetrik $\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right)$ -t(s) grafiğini görmekteyiz.



Şekil 5.18 : 0,025 gr BIS için gravimetrik $\ln\left(1 - \frac{W}{W_{\infty}}\right)$ -t(s) grafiği.

Tüm bu deney sonuçlarından ve grafiklerden elde edilen bilgiler ışığında elde ettiğimiz D_c kolektif difüzyon katsayı değerlerini ve diğer verileri Çizelge 5.2’de görmekteyiz.

Şekil 5.19’da D_c -BIS grafiğini görmekteyiz.



Şekil 5.19 : $D_c (x10^{-9}) (m^2/s)$ -BIS (gr) grafiği.

Çizelge 5.1 : Şişirilmiş PAAm jellerin farklı BIS değerlerindeki deneysel sonuçları.

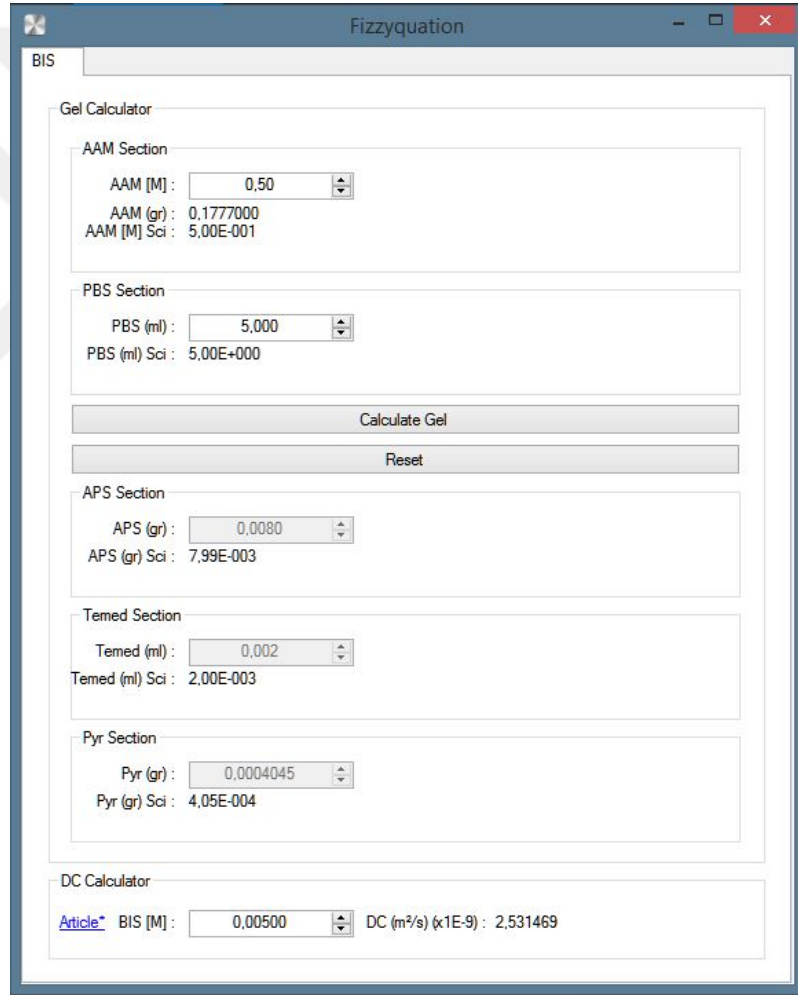
BIS(gr)	$a_i(cm)$	$a_f(cm)$	$R_i(cm)$	$R_f(cm)$	$W_i(gr)$	$W_f(gr)$	$\tau_f(s)$	$D_{CF} \times 10^{-9} (m^2/s)$	$D_{CG} \times 10^{-9} (m^2/s)$
0.005	0.23	0.36	0.78	1.10	0.0679	0.2081	625	2.4883	3.450
0.010	0.26	0.33	0.80	0.92	0.1167	0.2340	650	2.0105	2.0253
0.015	0.26	0.37	0.81	0.98	0.1444	0.2643	833	1.9721	2.312
0.020	0.20	0.24	0.71	0.87	0.1071	0.1592	909	0.7604	1.5883
0.025	0.24	0.28	0.78	0.86	0.1151	0.1981	1428	0.65882	0.280



6. PROGRAM VE SONUÇLAR

6.1 Bilgisayar Programı

Şekil 6.1’de kullanıcı arayüzü verilmekte olan program, *.Net* platformunda nesne tabanlı programlamayı temel alan Visual Studio aracılığıyla Windows ortamındaki bilgisayarlarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir.



Şekil 6.1 : Tasarlanan programın kullanıcı arayüzü.

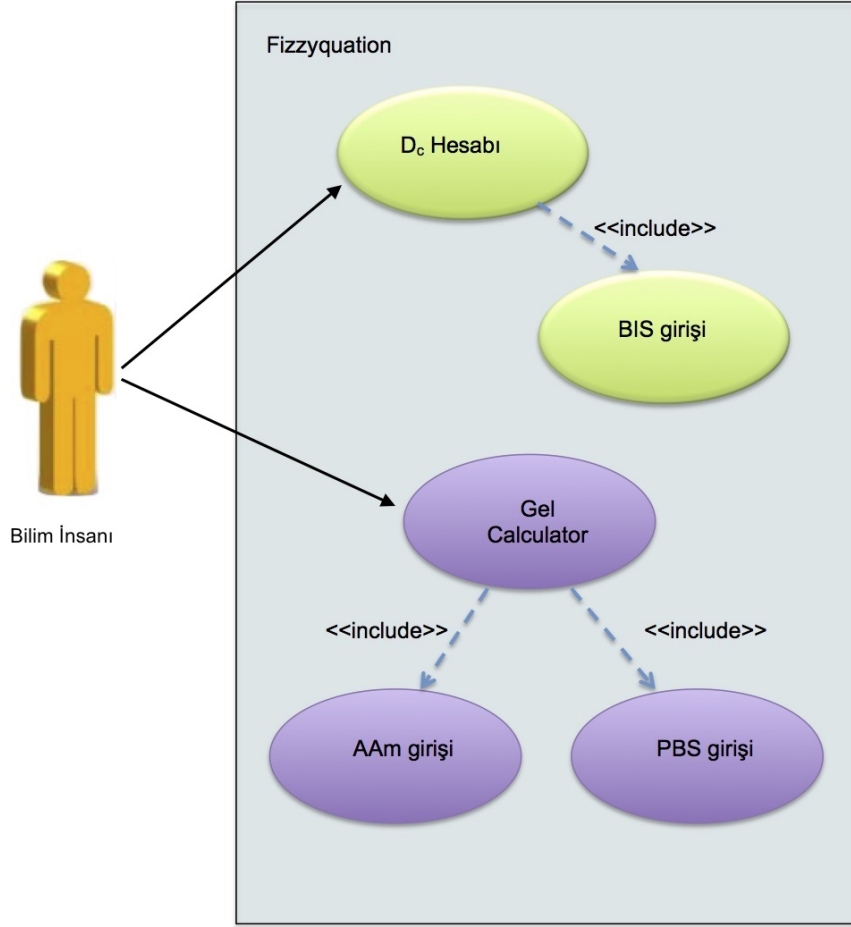
Programda 2 ana başlık yer almaktadır: Gel Calculator ve DC Calculator. Gel Calculator başlığı altında deneylerimizde kullanılmak üzere sentezlemiş olduğumuz hidrojeller için gerekli olan kimyasal maddelerin konsantreleri baz alınarak, bir

hesaplama aracı geliştirilmiştir. Deneylerimiz sırasında farklı özelliklerine bakmak istediğimiz hidrojelleri, birçok defa sentezlemek ihtiyacı duyabilmekteyiz. Bu süreçte bize pratik bir çözüm sunan bu hesaplama aracı, gerekli miktarlara çok daha güvenli bir hesapla ve çok daha kısa bir sürede ulaşmamızı sağlamaktadır. Programın kullanımı esnasında kullanıcıdan alınması beklenen değerler vardır. Bunlar AAm ve PBS değerleri olup, bu değerler girilmediği sürece, varsayılan değer olarak tarafımızdan belirlenmiş olan minimum değerler baz alınır ve bu değerlere göre bir hesaplama sonucu gözlenir. AAm ve PBS değerlerinin girilmesinden sonra Calculate Gel butonuna basıldığında, APS, Temed ve Pyr bölümlerine hesaplanmış değerlerin gelmesiyle, istenen AAm konstrasyonunda ihtiyaç olan APS, PBS ve Pyr 'nin hangi miktarlarda konması gerektiği sonucuna saniye mertebesinde bir hızla ulaşırız. Yeni bir sorgu yapılmak istendiğinde *Reset* butonuna basıldığında hücreler varsayılan değerlere döner ve yeni sorgu için hazır hale gelir.

Nesneye dayalı programlamada bir nesnenin diğer bir nesneye mesaj gönderebilmesi (kullanabilmesi) için bu iki nesne arasında ilişki olmalıdır. Bu ilişki tipleri Sahiplik (Association), Kullanma (Dependency), Toplama (Aggregation), Meydana Gelme (Composition), Kalıtım/Miras Alma (Inheritance) şekillerinde olabilir [19].

Birleşik Modelleme Dili (Unified Modelling Language (UML)) program bünyesindeki nesnelere ilişkilerini gösterim amacıyla kullanılmaktadır. Bu gösterimler de çeşitli diyagramlarla ifade edilir. Bu diyagramlardan biri olan kullanım durum diyagramında programı kullanacak olan kişiye aktör adı verilir ve aktörün sistemle olan etkileşimleri bazı özel şekillerle verilmektedir. Kullanım durum diyagramlarının birtakım bileşenleri (içerme, genişletme, genelleme vs.) vardır ve bu şekillerde bileşenler gösterilebilmektedir.

Tasarlanan program için oluşturulmuş kullanım durum diyagramı (Use Case Diagram) Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 : Kullanım Durum Diyagramı (Use Case Diagram).

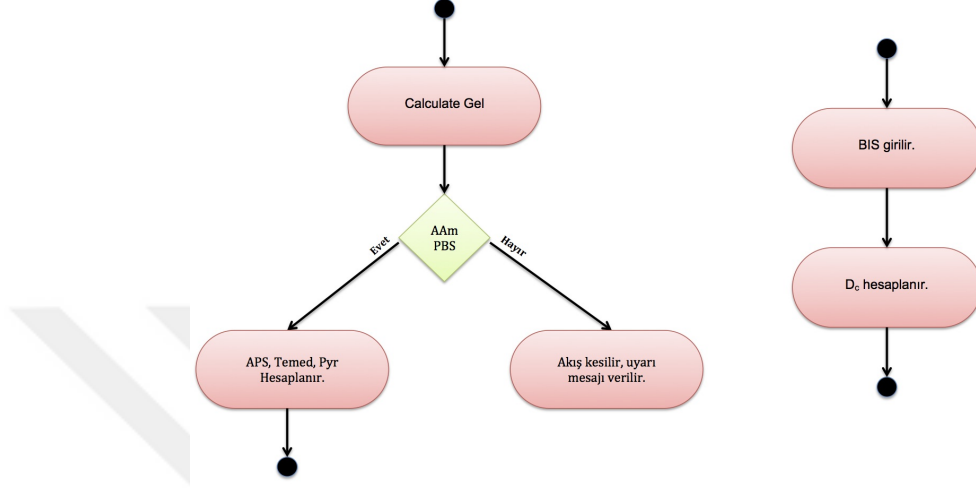
Bu diyagrama göre aktör bilim insanıdır. Aktör yani kullanıcı sistemden iki işlem talep edebilmektedir. Birincisi kolektif difüzyon sabiti D_c , diğeri de deneylerimizde kullandığımız hidrojin elde edebilmesi için gerekli bileşen miktarlarıdır. D_c 'nin hesabı için kullanıcının BIS değerini girmesi beklenmektedir. Kullanıcı arayüzünde de görüldüğü üzere bunu numeric updown nesnesi ile yapmaktadır. Bu nesne için alt ve üst sınırlar Şekil 6.3'de gösterilen tabloya göre belirlenmiştir. Söz konusu makalede yapılmış olan çalışmada BIS konsantrasyonunun en küçük $0.0065[M]$ 'de olduğunu görmekteyiz. Üst sınır olarak yine çizelgeye göre $0.032[M]$ seçilmiştir. Kullanıcının sistemden talep edebileceği bir diğeri işlem, jel oluşumu için gerekli malzemelerin miktarlarıdır. Bu hesabın yapıldığı Gel Calculator bölümünde, kullanıcıdan PBS ve AAm değerlerinin girilmesi beklenmektedir. Bu iki değer arası konsantrasyonlar oranı çerçevesinde, herhangi bir değer değıştikçe diğerrinin de değışmesini sağlamaktadır.

AAm[M]	BIS[M]	$t_{gel}(s)$	C^+/C^-	β	γ
5	0.032	179 ± 5	2.7	0.47 ± 0.02	1.80 ± 0.05
			3.5	0.50 ± 0.02	
			4.3	0.50 ± 0.02	
			10	0.47 ± 0.02	
			1.0	1.00 ± 0.02	
3	0.019	305 ± 5	2.7	0.50 ± 0.02	1.80 ± 0.05
			3.5	0.50 ± 0.02	
			4.3	0.49 ± 0.02	
			10	0.46 ± 0.02	
			1.0	0.70 ± 0.02	
2	0.013	310 ± 5	2.7	0.52 ± 0.02	1.70 ± 0.05
			3.5	0.52 ± 0.02	
			4.3	0.55 ± 0.02	
			10	0.50 ± 0.02	
			1.0	0.92 ± 0.02	
1	0.0065	322 ± 5	2.7	0.94 ± 0.02	1.00 ± 0.05
			3.5	0.94 ± 0.02	
			4.3	0.95 ± 0.02	
			10	1.00 ± 0.02	
			1.0	0.94 ± 0.02	
0.75	0.0048	330 ± 5	2.7	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.05
			3.5	0.92 ± 0.02	
			4.3	0.92 ± 0.02	
			10	0.92 ± 0.02	
			1.0	1.10 ± 0.02	
0.65	0.0042	375 ± 5	2.7	0.92 ± 0.02	0.92 ± 0.05
			3.5	0.92 ± 0.02	
			4.3	0.85 ± 0.02	
			10	0.94 ± 0.02	
			1.0	1.03 ± 0.02	
0.55	0.0035	872 ± 5	2.7	0.30 ± 0.02	
			3.5	0.29 ± 0.02	
			4.3	0.29 ± 0.02	
			10	0.25 ± 0.02	
			1.0	1.00 ± 0.02	
0.50	0.0032	1650 ± 5	2.7	0.33 ± 0.02	
			3.5	0.32 ± 0.02	
			4.3	0.25 ± 0.02	
			10	0.08 ± 0.02	
			1.0	1.20 ± 0.02	
0.30	0.00190	No gel			
0.10	0.00065	No gel			
0.01	0.0	No gel			

Şekil 6.3 : "Experimentally measured parameters for various AAm contents" [20].

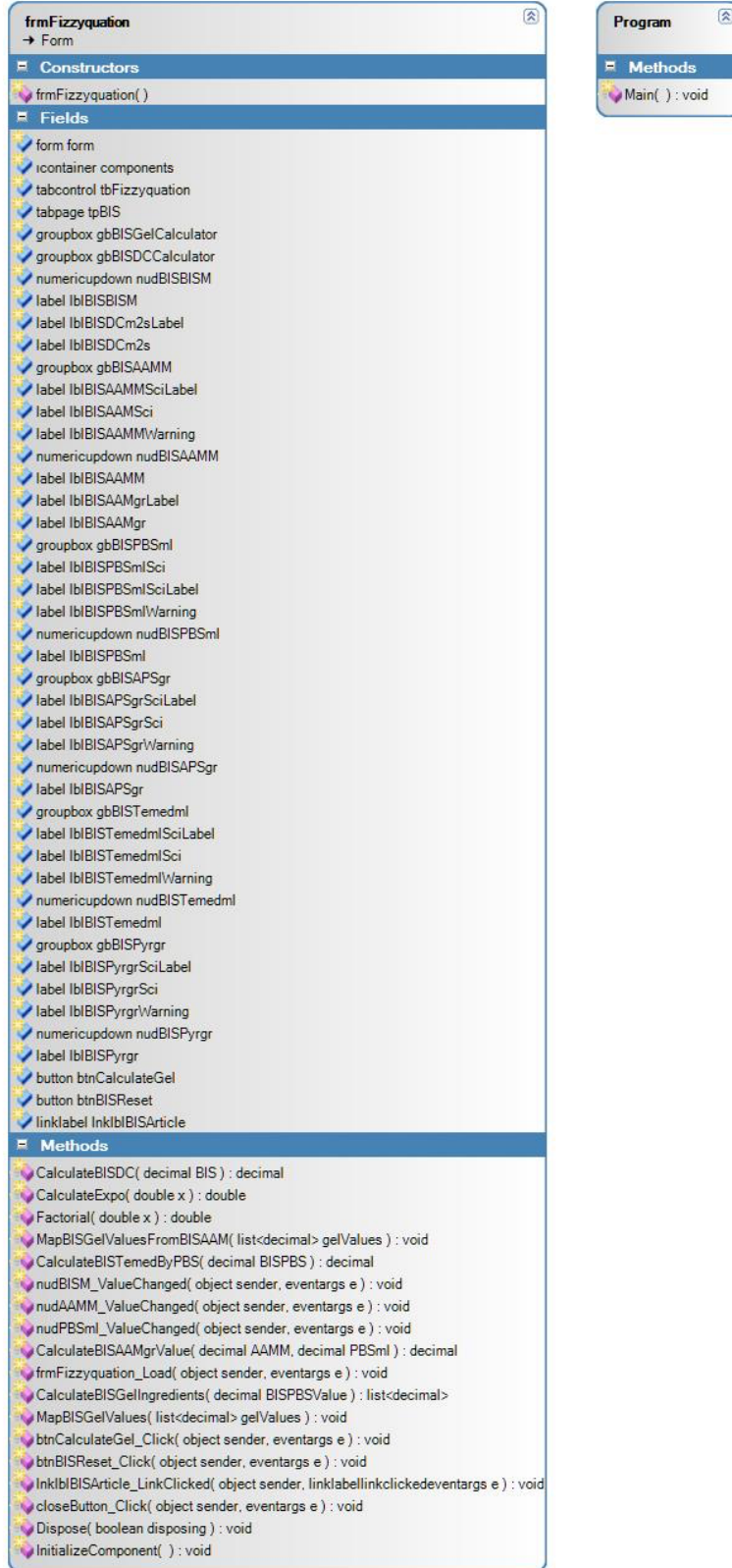
Seçimler bittiğinde Şekil 6.1’de gösterildiği üzere, *Calculate Gel* butonuna basılır ve arka plandaki metotların çalışması sonucu APS, Temed ve Pyr değerleri hesaplanarak ekrana getirilir. Gelen değerlere göre hazırlanan jel, deneylerimizde kullandığımız konsantrasyonlar çerçevesinde çalıştığımız hidrojelin bir örneğini oluşturacaktır.

Şekil 6.4’de ise programın akış diyagramlarını görmekteyiz.



Şekil 6.4 : Programın akış diyagramları (flow charts).

Şekil 6.5’de programın sınıf diyagramı verilmiştir. Program içerisinde global değişkenler tanımlanmamıştır. Metotlar içerisinde hesaplar yapılarak hesap sonuçları ilgili yerlere döndürülür. Program genel yapısı itibariyle oldukça sade bir yapıya sahiptir. İlgili fiziksel hesaplamalar her bir metodun içerisinde yaptırılmaktadır ve kullanılan metotlar basit formülleri içermektedir. Bu metotlar Şekil 6.5’de *Methods* başlığı altında görülebilir.



Şekil 6.5 : Tasarlanan programın sınıf (class) diyagramı.

6.2 Sonuçlar

En başta amaçlarda da belirttiğimiz üzere, hidrojenlerin şişme sürecini ilk kez zaman ayrımlı floresans teknikle inceledik. Bunu piren aromatik molekülünü hidrofilik forma dönüştürerek yaptık. zlentinin hazırlanması aşamasında ilk olarak pireni kloroformda zdk, daha sonra eker ocakta kloroformu uurduk, takibinde PBS ile karıştırıp, gerekli olan diğer malzemeleri sırasıyla ekledik ve FTRF spektrometrede piren'in, jelleşmede ve şişmede, bulk sistemlerdeki kadar yüksek yaşam zamanı değerine sahip olmasa da kendi skalasında yakalamak istediğimiz sonuçları verdiğini gördük. Elde ettiğimiz floresans ve gravimetrik ölçüm verilerinden, farklı çapraz bağlayıcı (BIS) miktarları için kolektif difüzyon sabiti D_c 'yi elde ettik. BIS arttıkça D_c 'nin azaldığını gözlemledik ki bu da beklediğimiz sonuçtu. Çapraz bağlayıcının miktarının artmasıyla çapraz bağlanmalarda artma olduğundan daha sıkı bir yapı oluşur ve çözücünün bu ortama difüzyonu zorlaşır. Bu çalışmamız sonrasında ilerisi için, yazmış olduğumuz bilgisayar programını daha gelişmiş forma getirmeyi, farklı pH değerlerinde de bu çalışmayı gerçekleştirmek istiyoruz.



KAYNAKLAR

- [1] **url-1**, <http://www.learneasy.info/MDME/MEMmods/MEM30007A/polymers/polymers.html>, alındığı tarih:30.11.2016
- [2] **url-2**, <http://hdl.handle.net/11527/7180>, alındığı tarih: 30.11.2016
- [3] **url-3**, <http://hdl.handle.net/11527/11009>, alındığı tarih: 30.11.2016
- [4] **Saçak, M.**, (1998). Polimer Kimyasına Giriş, Bölüm 1, s.8, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:50, Ankara.
- [5] **Duşek, K. ve Patterson, D.** (1968) Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation, *J. Poly. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **A2,6**, 1209.
- [6] **Tanaka, T., Hocker, L.O. ve Benedek, G.B.**, (1973), Spectrum of Light Scattered from Viscoelastic Gel, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151.
- [7] **Yong, L., Tanaka, T.**, (1990), Kinetics of Swelling and Shrinking of Gels, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1365.
- [8] **Bastide, J., Duoplessix, S., Picot, C., Candau, S.J.**, (1984), Small Angle Neutron Scattering and Light Spectroscopy Investigation of Polystyrene Gels under Osmotic Deswelling, *Macromolecules*, **17**, 83.
- [9] **url-5**, <http://hdl.handle.net/11527/11387>, alındığı tarih: 20.12.2016
- [10] **url-6**, <http://hdl.handle.net/11527/10999>, alındığı tarih: 20.12.2016
- [11] **Bernard, V.** (2002). Molecular Fluorescence, Wiley-WHC, Weinheim.
- [12] **Turro, N.J.** (1967). Molecular Photochemistry, W.A. Benjamin Inc., NY.
- [13] **Lakowicz, Joseph R.**, (1999). Fluorescence Spectroscopy (Second Edition), Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- [14] **Straughan, B.P., Walker S.** (1976). Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London.
- [15] **Ware, W.R., James, D.R. and Siemiarczuk, A.** (1992). Stroboskopik Optical Boxcar Technique for the Determination of Fluorescence Lifetimes, *Rev. Sci. Inst.*, **63**, 1710.

- [16] **Stauffer, D., Coniglio, A. and Adam M.** (1982). Gelation and Critical Phenomena, *Advance in Polymer Science* 044, s.103.
- [17] **Landau, K.L.D., Lifshitz, E.M.**, (1986). *Theory of Elasticity*, Pergaman Press.
- [18] **Tanaka, T.** (1981), *Gels Sci. Am.*, **244**, 124.
- [19] **KAPDAN, Mustafa**, (2014). Nesneye Dayalı Programlama Tabanlı Yazılımlarda Yazılım Metrikleri Kullanılarak Yapısal Kod Klon Tespiti, *Yüksek Lisans Tezi*, <http://tez.yok.gov.tr>, tez no: 378436.
- [20] **KAYA, Demet, PEKCAN, Önder ve YILMAZ, Yaşar** (2004). Direct Test of The Critical Exponents at The Sol-gel Transition, *Physical Review E*, **69**(016117), 7.



EKLER

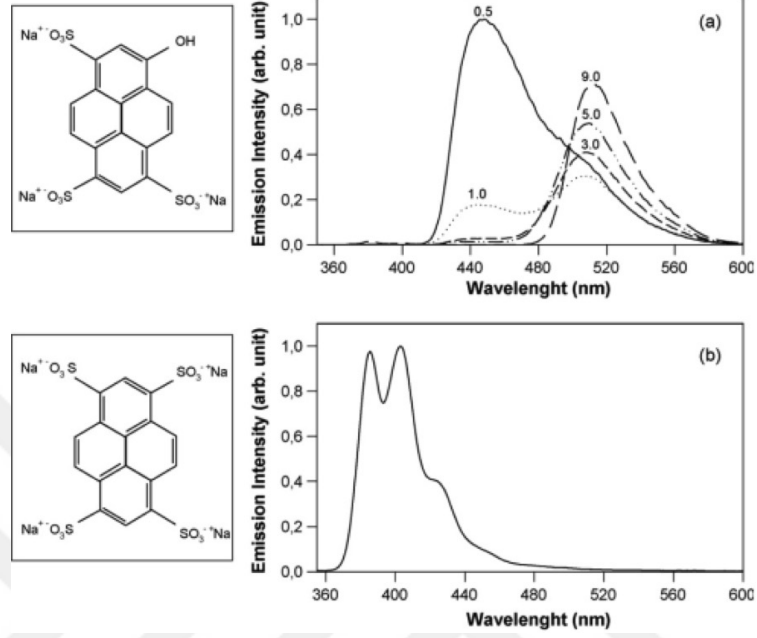
EK A : Bazı Aromatik Moleküller

EK B : Bilgisayar programı CD'si





EK A



Şekil A.1 : 10^{-4} [M] a) 3sPyOH ve b) 4sPy aromatik molekülün moleküler yapıları ve emisyon spektrumlarının pH bağılılığı. a daki numaralar değişen pH değerlerini göstermektedir.



EK B

Bilgisayar programı CD'si





ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Filiz ÖZTEKİN

Doğum Tarihi ve Yeri: 18.10.1981 İstanbul

E-Posta: oztekinfi@itu.edu.tr , filizoztekin@windowslive.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2004, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Astronomi ve Uzay Bilimleri
- **Y. Lisans:** 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı .

MESLEKİ DENEYİMLER VE ÖDÜLLER:

- 2006-2011 yılları arasında TES Konfeksiyon LTD.ŞTİ.'nde e-ticaret uzmanı.
- 2011-2012 yıllarında Evim.net internet sitesi içerik editörlüğü.
- Mayıs-Eylül 2012 aralığında Rocket İnternet firmasında içerik editörlüğü.

ALDIĞI EĞİTİMLER:

- Yazılım Teknisyenliği, 13.04-24.05.2006, New Horizon BİLİMER Bilişim Akademileri-Mecidiyeköy, İSTANBUL.