

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MİKROJELLERDE KATI-SIVI FAZ GEÇİŞ DİNAMİKLERİN VİDEO
MİKROSKOP YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Gizem Büşra KELLER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2019

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MİKROJELLERDE KATI-SIVI FAZ GEÇİŞ DİNAMİKLERİN VİDEO
MİKROSKOP YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Gizem Büşra KELLER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKROJELLERDE KATI-SIVI FAZ GEÇİŞ DİNAMİKLERİN VIDEO
MİKROSKOP YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Gizem Büşra KELLER

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından
116M396 nolu proje ile desteklenmiştir.**

OCAK 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROJELLERDE KATI-SIVI FAZ GEÇİŞ DİNAMİKLERİN VIDEO
MİKROSKOP YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Gizem Büşra KELLER

FİZİK ANABİLİM DALI

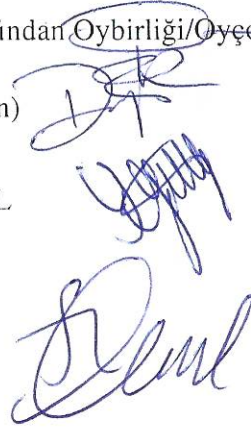
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 22.01/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA (Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Şerafettin YALTKAYA

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL



ÖZET

MİKROJELLERDE KATI-SIVI FAZ GEÇİŞ DİNAMİKLERİN VIDEO MİKROSKOP YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Gizem Büşra KELLER

Yüksek Lisans, Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Ocak 2019; 59 sayfa

Mikrojel koloit parçacıklar, atomik veya moleküler sistemler için kristalizasyon ve camsı yapı oluşumu gibi fiziksel işlemleri incelemek için ideal bir deneysel model oluştururlar. Mikrojel, çapraz bağlanmış polimerlerden oluşan su depolayabilen veya salabilen hidrojel kürelerdir. Bu çalışmada PNIPAM (Poli(N-izopropilakrilamid)) molekülü mikrojel koloit parçacıklar kullanılarak koloit kristal oluşturulmuştur. Bu kristalin esneklik özelliği farklı sıcaklık değerlerinde ölçüm yapılarak incelenmiştir. Mikrojel parçacıklarının şişme ve büzülme dinamikleri kimyasal olarak farklı mekanizmalarla gerçekleşmektedir. Bu fark koloit kristallerinin elastik özelliklerini ve kristal tipleri arasındaki erime faz geçişini etkileyebilmektedir. Her sıcaklık değerinde mikrojel parçacıklarının konum ve titreşimlerinin değişimi video mikroskop yöntemi kullanılarak kristalin esneklik analizi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki kristalin esnekliği, parçacıkların ortalama titreşim miktarının parçacıklar arasındaki ortalama mesafeye oranlanmasıyla elde edilen Lindemann parametresi ile bulunmuştur. Aynı zamanda kristal düzeninden çift korelasyon fonksiyonu elde edilmiş ve bu dağılımın sıcaklık ile nasıl etkilendiği hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de koloit kristalin sıcaklık artması ile esnekliğinin azalarak sıvı faza yaklaştığı bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Camsı yapı, faz geçişi, kristal büyütme, koloit kristaller, Lindemann parametresi, mikrojel, video mikroskop yöntemi

JÜRİ: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Dr. Öğr. Üyesi Şerafettin YALTKAYA

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SOLID-LIQUID PHASE TRANSITION DYNAMICS IN MICROGELS BY VIDEO MICROSCOPY METHOD

Gizem Büşra KELLER

MSc Thesis in PHYSICS

Supervisor: Asst.Prof.Dr. Deniz KAYA

January 2019; 59 pages

Microgel collidal particles are used as an ideal model for studying formation of crystal and glassy states of atomic or molecular materials. Microgels are hydrogel globules which are composed from crosslinked polymers that have high water absorbance and release capacities. In this thesis, NIPAM(Poly(Nisopropylacrylamide)) colloidal particles have been used to produce colloidal crystal. The elastic properties of this crystal have been investigated under different temperature values. The expansion and contraction dynamics of microgels particles proceed under different chemical mechanisms. This difference can affect the elasticity of colloid crystals and formation of different crystal types. At different temperature values, calculating the locations of colloidal particle and their change in time have been used to measure elasticity of colloid crystal via video microscopy method. The Lindemann parameter which is found by the ratio of vibration of colloidal particle to its neighboring distance is calculated at each temperature value. At the same time pair correlation function and the change of it at different temperatures have been calculated. It is shown that the elasticity of the crystal is decreasing as it approaches towards liquid phase at both methods.

KEYWORDS: Crystal growing, colloidal crystals, glassy structure, Lindemann parameter, microgel, phase transtion, video microscopy method

COMMITTEE: Asst.Prof.Dr Deniz KAYA

Asst.Prof.Dr. Şerafettin YALTKAYA

Asst.Prof.Dr. Seda DEMİREL TOPEL

ÖNSÖZ

Mikrojeller yüksek miktarda su absorblayabilme ve çevresel uyarılara hızlı tepki verme özelliklerinden dolayı son zamanlarda bilim ve teknolojide büyük bir merak konusu olmuştur. Bu çalışmada buradan yola çıkarak PNIPAM ve PEGMA (Poli (Etilen Glikol) metil eter metakrilat) mikrojel parçacıkları ile kristal oluşturarak sıcaklık değişimi ile faz geçişleri incelenmiştir. Bu çalışmada her sıcaklık değerinde mikrojel parçacıkların konumlarının ve titreşimlerinin zamana göre değişimleri ölçülerek, farklı hacim kesrine denk gelen farklı katı durumların (kristal ve camsı yapı) analizleri literatüre bir katkı olarak sunulmaktadır.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her konuda büyük sabırla yardımını ve desteğini gördüğüm, eğitici ve öğretici yönünü, insani ve ahlaki değerleri ile örnek aldığım, yanında çalışmaktan büyük gurur duyduğum Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi olan değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi hazırlamamda desteklerini benden esirgemeyen değerli ekip arkadaşım Fizik bölümü doktora öğrencisi Aslı GENÇASLAN ve Can ERTUĞAY'a çok teşekkür ederim. Lisans ve Lisansüstü eğitimim boyunca bana çok şey katan bölüm hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca fikirleri ile bana yardımcı olan jüri üyeleri Dr. Öğr. Üyesi Şerafettin YALTKAYA ve Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL hocalarıma da teşekkür ederim.

Özel olarak, benden maddi ve manevi hiç bir konuda desteklerini esirgemeyen, beni bu günlere getiren değerli aileme de teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına yaptığı katkılarıyla Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 116M396) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Kristal Yapı	5
2.2. Etkileşmeler	7
2.3. Mikrojeller	8
2.3.1. PNIPAM (Poli(N-izopropilakrilamid))	13
2.3.2. LCST (Lower Critical Solution Temperature)	13
2.3.3. Brownian hareketi ve MSD	14
2.3.4. Lindemann teoremi	17
2.3.5. $g(r)$ Çift korelasyon fonksiyonu	19
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Parçacık Sentezi	21
3.1.1. PNIPAM sentezi	21
3.1.2. PEGMA sentezi	22
3.2. DLS Analizi	23
3.3. Koloit Kristal Elde Etme Adımları	24
3.4. Işık Mikroskobu İle Görüntü Alma	25
3.4.1. Işık mikroskobu ve sıcaklık kontrol ünitesi	26
3.5. Parçacık İzleme	27
3.5.1. Dijital video mikroskop yöntemi	28
3.5.2. Görüntü analizi	30
3.5.3. Parçacık konumlarının bulunması	32
3.5.4. Konumlardan parçacık izlerinin elde edilmesi	34
3.6. MSD Hesaplama	34
3.6.1. Farklı sıcakıklarda elde edilen MSD ve elastik değerler	35
3.7. $g(r)$ Çift Korelasyon Fonksiyonu	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Parçacık Sentezi	37
4.1.1. PNIPAM ve PEGMA sentezi	37
4.2. DLS Analizi	41
4.3. Görüntü Analizi	43
4.4. MSD Hesaplama, MSD elastisitesi ve Lindemann Parametresi	44
4.5. Çift Korelasyon Fonksiyonu	48

5. SONUÇLAR	51
6. KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Mikrojellerde Katı-Sıvı Faz Geçiş Dinamiklerinin Video Mikroskop Yöntemiyle İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

...../...../20.....

Gizem Büşra KELLER

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

ϕ	: Hacim Kesri
ϕ_d	: Çözücü Hacmi
ϕ_p	: Dispersiyon Hacmi
ϕ_2	: Parçacık İçindeki Polimerin Hacmi
ρ_p	: Polimer Yoğunluğu
ρ_s	: Çözücü Yoğunluğu
α	: Büzülme Oranı
η	: Akışkanın Vizkozite Değeri
$\Delta\tau$: Gecikme Zamanı
Δr	: Atomik Yer Değiştirme Vektörü
δ	: En Yakın Komşu Mesafesi
ω_D	: Debye Frekansı
θ	: Debye Sıcaklığı
\hbar	: Planck Sabiti
Ψ_6	: Oryantasyon Parametresi
$g(r)$: Çift Korelasyon Fonksiyonu
c_L	: Lindemann Sabiti
V_{faz}	: Faz Hacmi
V_{sistem}	: Sistem Hacmi
L	: Lindeman Parametresi
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
m_p	: Polimer Kütlesi
m_s	: Çözücü Kütlesi
d_0	: Hidrodinamik Çap
d_c	: Çökmüş Parçacığın Çapı
m	: Mikron Boyutlu Parçacık Kütlesi
r	: Mikron Boyutlu Parçacık Yarıçapı
F_E	: Dış Kuvvetlerin Toplamı

F_T : Sıvı Moleküllerinin Parçacığın üzerine Uyguladığı Toplam Kuvvet
 F_R : Rastgele Kuvvet
 k_B : Boltzmann Sabiti
 T : Sıcaklık
 D : Difüzyon Katsayısı
 r_{nn} : Komşu Parçacıklar Arası Örgü Sabiti

Kısaltmalar:

$LCST$: Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature)
 $PNIPAM$: Poli(N-İzopropilakrilamid)
 $PEGMA$: Poli(etilen glikol) Metil eter metakrilat
 VPT : Termodinamik Hacimsel Faz Geçişi (Volume Phase Transition)
 IPN : İç İç Geçmiş Polimer Ağ
 AAm : Akrilamid
 MBA : Metilen bisakrilamid
 $AMPDH$: 2,2-azobis (2-metilpropionamidin) hidroklorit
 MBA : Metilen bisakrilamid
 $DEGMA$: Dietilen glikol metil eter metakrilat
 MSD : Yer Değiştirmenin Kare Ortalaması (Mean Square Displacement)
 DLS : Dinamik Işık Saçılımı (Dynamic Light Scattering)
 SEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Sert küre modeli için faz diyagramı	3
Şekil 2.1.	Kristal sistemleri ve Bravais kafesleri (Anonim 1)	7
Şekil 2.2.	Yüz Merkezli Kübik (fcc) Yapı	7
Şekil 2.3.	Mikrojellerin şişmiş ve büzüşmüş halinin şematik gösterimi.	10
Şekil 2.4.	N-izopropilakrilamidin monomer kimyasal yapısı	13
Şekil 2.5.	Ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojelın şişme-büzülme değeri grafiği (Wu vd. 1992)	14
Şekil 2.6.	Ölçülen erime sıcaklığı, Lindemann kuralı kullanılarak tahmin edilen erime sıcaklığına karşı (Grimvall 1974).	19
Şekil 3.1.	Poli(N-Izopropilakrilamid) (PNIPAM) polimeri.	21
Şekil 3.2.	Poli(Etilen Glikol) metil eter metakrilat (PEGMA) polimeri.	22
Şekil 3.3.	Malvern Instruments Zetasizer NanoSZ Dinamik Işık Saçılımı aleti.	23
Şekil 3.4.	PNIPAM'dan kristal elde etme süreci: a) sentezlenme sonucu elde edilen PNIPAM çözeltisi; b) santrifüj sonucunda pelte ve süpernatant; c) süpernatant kısmı alınmış PNIPAM çözeltisi.	25
Şekil 3.5.	a) Örnek haznesine pipetlenme aşaması; b) Örnek haznesinin son hali.	25
Şekil 3.6.	Mikrojel parçacıklarını görüntülemeye hazır hale getirme süreci (Gençaslan 2017).	26
Şekil 3.7.	a) Işık mikroskopu; b) Sıcaklık kontrol ünitesi; c) Objektif ısıtıcısı.	27
Şekil 3.8.	Parçacık izleme deneyinin şematik gösterimi (Chen 2010).	29
Şekil 3.9.	İşlenmemiş halde bulunan tek bir mikro jel parçacığının siyah beyaz ve sonradan renklendirilmiş görüntüsü.	31
Şekil 3.10.	7 piksel büyüklüğündeki Gauss maskesi ile çarpılarak arka plandaki gürültüden arındırılan tek bir mikrojel parçacığı a) Siyah-beyaz; b) Sonradan renklendirilmiş.	31
Şekil 3.11.	X eksenlerinde piksellere karşılık gelen işlenmemiş (siyah noktalı çizgi) ve işlenmiş görüntünün (kırmızı noktalı çizgi) aydınlık seviyeleri.	32
Şekil 3.12.	Konumları belli olan mikrojel parçacıklarının merkezi parlaklık konumlarının tespit edilmesi.	33
Şekil 4.1.	a) PNIPAM (1.grup); b) PNIPAM 1mikron (2.grup); c) PNIPAM 2 mikron (2.grup).	37
Şekil 4.2.	a) PNIPAM 1 mikron; b) PNIPAM 2 mikron; c) PEGMA 1 mikron; d) PEGMA 2 mikron.	38
Şekil 4.3.	a) PNIPAM; b) PEGMA 2 mikron süpernatant; c) PEGMA 1 mikron pelte; d) PEGMA 1 mikron süpernatant.	39
Şekil 4.4.	PEGMA 2 mikron	39

Şekil 4.5.	a) PEGMA 1 mikron (1.grup); b) PEGMA 2 mikron(1.grup); c) PEGMA 1 mikron (2.grup); d) PEGMA 2 mikron(2.grup); e) PEGMA 2 mikron (3.grup).	40
Şekil 4.6.	PNIPAAM kristallerinin a) 20x objektifteki; b) 100x yağ daldırma objeaktifteki görüntüsü c-1-2-3-4 ısıtma ve soğutma adımları ile amorf ve sıvı fazlar kristallere dönüşüyor.	41
Şekil 4.7.	Ortalama 1 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PNIPAM parçacıkları analizi.	42
Şekil 4.8.	Ortalama 2 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PNIPAM parçacıkları analizi.	42
Şekil 4.9.	Ortalama 1 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PEGMA polimer parçacıkları analizi.	42
Şekil 4.10.	Ortalama 2 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PEGMA polimer parçacıkları analizi.	43
Şekil 4.11.	Işık mikroskopu altında $29.7^{\circ}C$ 'de bulunan mikrojel parçacıklarının konumları.	43
Şekil 4.12.	a) Görüntünün kütle merkezinin X cm (siyah), Y cm (kırmızı) zamana göre değişimi. Görüntü kaymalardan arındırılıp düzeltiltikten sonra X cm (yeşil), Y cm (mavi); b) Görüntü kaymaları düzeltildikten sonra görüntünün kütle merkezinin büyütülmüş hali.	44
Şekil 4.13.	a) Üç farklı sıcaklıktaki kristalin 10000 görüntünün MSD değerleri ;b) Üç farklı sıcaklıktaki kristalin ortalama MSD değerleri	45
Şekil 4.14.	a) Görüntü karesi içinde yer alan mikrojel parçacıkların izi; b) Kimlik numarası 21177 olan mikrojel parçacığının iki boyuttaki izi; c) Parçacığın Y konumunun zamana göre değişimi; d) Parçacığın X konumunun zamana göre değişimi; e) Parçacığın parlaklık seviyesinin zamana göre değişimi.	46
Şekil 4.15.	Görüntü karesi içinde yer alan mikrojel parçacıkların görüntü kaymasından arındırıldıktan sonra. a) Kimlik numarası 21177 olan mikrojel parçacığının iki boyuttaki izi; b) Parçacığın Y konumunun zamana göre değişimi; c) Parçacığın X konumunun zamana göre değişimi; d) Parçacığın parlaklık seviyesinin zamana göre değişimi.	47
Şekil 4.16.	Üç farklı sıcaklıktaki kristalin Lindemann parametresi değerleri.	47
Şekil 4.17.	a) Koloit kristallerden (siyah) ve aynı örgü parametresine sahip teorik kusursuz kristalden (yeşil) elde edilen çift korelasyon fonksiyonu; b) FCC kristalin 111 yüzeyi ve merkezdeki parçacığın en yakın ilk 5 komşu parçacıkları.	48

- Şekil 4.18.** $g(r)$ fonksiyonunun parçacıklar arası mesafeye bağlı değişimi $29.7^{\circ}C$ (siyah), $30.0^{\circ}C$ (kırmızı) $30.2^{\circ}C$ (mavi) olarak gösterilmiştir. . . . 50
- Şekil 4.19.** a) $g(r)$ ilk tepe verisi genişlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi;
b) $g(r)_{Max}/g(r)_{Min}$ oranının sıcaklık ile değişimi. 50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	PNIPAM-1 (1 mikrometre) ve PNIPAM-2 (2 mikrometre) çaplarında sentezlenen PNIPAM parçacıklarını elde etmede kullanılan bileşikler ve oranları	22
Çizelge 3.2.	PEGMA-1 (1 mikrometre) ve PEGMA-2 (2 mikrometre) çaplarında sentezlenen PEGMA parçacıklarını elde etmede kullanılan bileşikler ve mol oranları verilir.	23
Çizelge 3.3.	Sıcaklık kontrol ünitesiyle numunenden alınan, numune, tabla ve objektif sıcaklık verileri.	27

1. GİRİŞ

Bilimin ve teknolojinin geldiği düzey birçok bilim dalının ortak çalışmasını gerektirmektedir. Yumuşak madde polimer, koloit, kil, jel vb. gibi çok geniş maddeler grubunu kapsar. Bu tür maddelerle ilgili çalışmalar uzun süredir yapılmakla beraber günümüzde fizik, kimya, biyoloji gibi farklı bilim dallarının alt çalışma grupları tarafından yapılmaya devam etmektedir. Yumuşak maddelerin kimyasal detaylardan bağımsız olarak incelenebilen ve anlaşılabilen etkileri fizikçiler tarafından oldukça ilgi görmektedir. Camsı yapıların doğası, erime ve donma faz geçişinin incelenmesi gibi yumuşak maddelerin karakterizasyonu geniş bir yelpazeye yayılan temel sorulara ışık tutmaktadır (Gorti vd. 2004; Alsayed vd. 2004; Alsayed vd. 2005; Alsayed 2006).

Çapraz bağlı polimerlerden oluşan hidrojel suyu depolama ve salma özelliklerine sahiptir. Mikrometre çapındaki hidrojel küreleri mikrojel olarak adlandırılır. Mikrojel genellikle heterojen polimerizasyon tekniğine göre hazırlanmış (emülsiyon veya çöktürme polimerizasyonu) ve moleküller arası çapraz bağlanmış polimer veya polimer yapılardan oluşmaktadır.

Mikrojeller çok yönlü atomik veya moleküler materyaller için kristalleşme ve camsı yapı oluşumu gibi fiziksel süreçlerin temel çalışmalarında ideal bir model sistem oluşturur (Galaev ve Mattiasson 2007). Kristal yapı, yoğunlukla polimer eriyiğin ya da çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilir. Kristal yapının oluşması, molekül zincirlerinin şekline (lineer, dallanmış ve çapraz bağlı) ve moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Soğutma yoluyla eriyik durumdan katı duruma geçildiğinde lineer zincirler birbirlerine daha çok yaklaşır ve bu şekilde de kristal bir düzen oluşturabilirler (Mergen 2012).

Koloit parçacıklar mezoskopik olarak adlandırılan birkaç nanometre ile birkaç mikron arasında ölçeklenmiş parçacıklara verilen genel bir addır. Küre, çubuk ve disk gibi farklı şekillere sahip olabilirler. Koloitlerin ilgi çeken özelliklerinden birisi kendiliğinden bir araya gelerek (self-assembly) karmaşık yapıli sistemler oluşturabilmesidir. Uygun koşullarda yüksek yoğunluklu oluşan süspansiyon içinde mikron boyutlu küreler kendiliğinden bir araya gelerek koloit kristallere dönüşebilirler (Alsayed 2006; Witten 1999). Koloit parçacıkları arasındaki kuvvet ve etkileşim aralığını sıcaklık, kırılma indisi, iyonik güç ve pH değeri gibi parametreler ile ayarlanabilir. Bu parametreler parçacık etkileşimlerini, faz davranışını, yapısını ve dinamiğini etkiler. Mikrojelde çapraz bağın yoğunluğu, polimer/su uyumluluğu ve elektrik yüklerin varlığıyla kontrol edilerek suda ya da uygun çözücü varlığında (glikoz) pH, sıcaklık ve ısı kontrolüyle şişebilme ya da küçülebilme

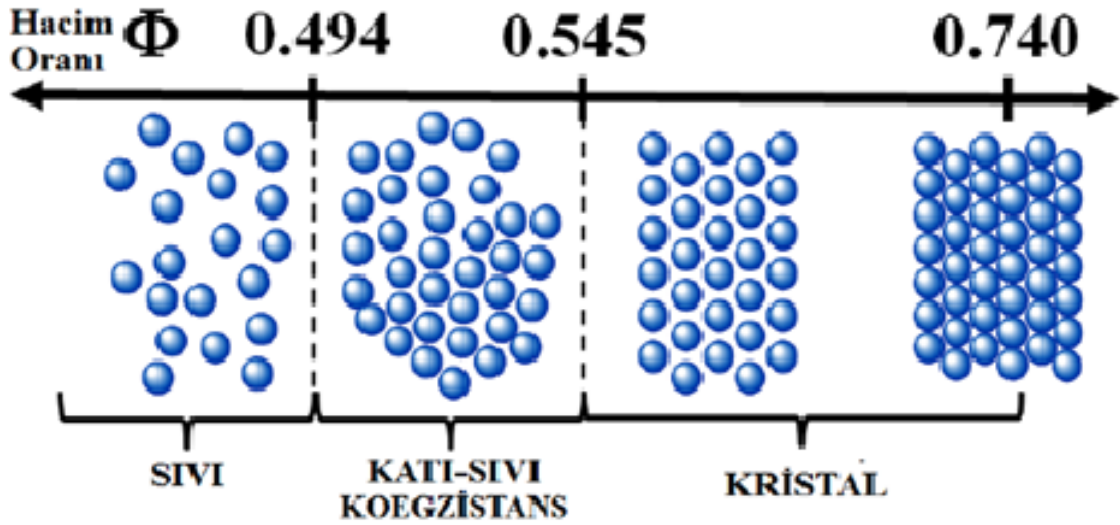
özelliklerinden yararlanarak amaca uygun dizayn edilebilmektedir (Fernandez vd. 2010).

PNIPAM tabanlı mikrojel parçacıkları, sıcaklığa duyarlı polimerler içinde en çok çalışılan polimerdir (Fernandez vd. 2010; Becker vd. 1998; Mason vd. 2000). Bu tez çalışmasında PNIPAM molekülü kullanılarak mikrojel parçacıklarla oluşturulan kristal yapının farklı sıcaklıklarda oluşturduğu elastikliği incelenecektir.

Koloit kristallerin sıcaklık değişimi altında farklılık gösteren davranışı video mikroskop yöntemi ile incelenecektir (Alsayed,2006). Koloit sert küre, sert çubuk ya da sert disk sistemleri için faz geçişi davranışı gibi termodinamik özellikleri sadece entropi tarafından belirlenir. Bu sistemlerin entropik doğasına rağmen, düzensiz fazdan düzenli faza kadar ortaya çıkabilen çok çeşitli faz geçişleri vardır (Alsayed,2006). Koloit parçacıkların yapısındaki kimyasal moleküllere ve içinde çözündükleri ortamın özelliklerine göre birbirleri arasındaki etkileşimleri kontrol edilebilir. PNIPAM koloit mikrojel parçacıkları ısıtıldığında, içerisinde bulunan polimerler çözünmez hale gelip suyu dışarı atarak hidrofobik yapı gibi davranır ve mikrojel parçacıkları büzülür. Sistemin sıcaklığındaki küçük bir artış, süspansiyonun hacim oranının önemli ölçüde azalmasına neden olur. Bu sebeple faz davranışları koloitin sadece hacim fraksiyonuna bağlı olduğu sonucuna ulaşılır.

Teorik bir model olan sert küre modeli, iki parçacık arasındaki uzaklık çaplarından büyük olduğu zaman parçacıklar arasındaki etkileşimin sıfır olduğunu kabul eder. Sert küre modelinde etkileşimin olmadığı durumlarda faz diyagramı sadece parçacıkların içinde bulunduğu hacim ile ilişkili olacaktır. İncelenen sistemin ϕ hacim kesri, parçacık başına düşen erişilebilir hacim oranı olmak üzere $\phi = V_{Kure}/V_{sistem}$ şeklinde ifade edilir. Şekil 1’de gösterildiği gibi bir sistemin ϕ değeri 0.494’ten küçük olduğu zaman kristalleşme gözlenmez ve sistem sıvı haldedir. $\phi = 0.494$ olduğu zaman sistem katılaşmaya başlar. Hacim kesri 0.545 iken katı-sıvı faz bir arada bulunur. Bu değer 0.545’i geçtiği zaman kristaldeki parçacıklar daha düzenli olma eğilimi gösterir ve kristalleşme başlar. Hacim kesri 0.740 değerinde ise kristaldeki parçacıklar birbirlerine temas ederek ulaşılacak en düzenli duruma gelirler. Mikrojuellerin çok yönlülüğü atomik veya moleküler materyaller için elde edilmesi güç olan koloidal boyutun verdiği kristalleşme ve camsı oluşumlar gibi fiziksel süreçlerin incelenmesinde ideal model sistem oluşturur. Ayrıca koloidal sistemlerde olduğu gibi mikrojuellerin sıcaklık kontrollü faz geçiş dinamikleri sert küre modeli çerçevesinde incelenebilir.

PNIPAM parçacıkları $32^{\circ}C$ ’deki sulu çözeltileri alt kritik çözelti sıcaklığına (LCST) ulaşır ve biyolojik uygulamalarda akıllı malzemelerin hazırlanmasında kullanılır (Stayton



Şekil 1.1. Sert küre modeli için faz diyagramı

vd. 1995; Jeong vd. 2002; Petrovic vd. 2000). Sıcaklığa duyarlı malzemelerden PEGMA (poli etilen glikol metileter metakrilat), yapısında bulunan etilen glikol sayısına bağlı olarak 26 ile 90°C arasında değişen LCST değerlerine sahiptir (Lutz vd. 2007). Sulu çözeltileri LCST sıcaklığının altında tutulduğunda PEGMA polimerleri çözünürken LCST'nin üst değerlerinde küçülürler. Böylelikle PEGMA polimerlerinin geniş ölçekli ayarlanabilir LCST değerlerini sunar (Wang vd. 2007). Son iki yüzyıl içinde kristallerin erime ve donma süreçlerini anlamak için birçok teori öne sürülmüştür. Kristallerin erimesi olayını açıklamak için bu tez çalışmasında ele alınan teorik model 1910 yılında Lindemann tarafından ortaya konulmuştur. Bu teoride, deneysel bir kural olarak parçacıkların yer değiştirmesinin karesinin ortalamasının karekökünü (Mean Square Displacement, MSD), kafes parametresinin yaklaşık %15 – 20'ini oluşturduğunda kristal yapının erimeye başladığını söyler (Lindemann 1910; Dash 1999). Lindemann teorisi erime deneyleri ve simülasyonları için halen standart bir ölçüt olarak kullanılmaya devam etmektedir (Alsayed 2005). Lindemann parametresi bir parçacığın titreşim miktarını, parçacıklar arası ortalama mesafeye oranlanarak bulunur (Lindemann 1910). Bu çalışmada sıvı ve katı fazlar Lindemann parametresinden yararlanılarak elde edilecek olup, koloit sistemin bulunduğu koşullar analiz edilerek katı-sıvı faz geçişi detaylı bir şekilde çalışılacaktır. Video mikroskop yöntemi ile oluşturulan mikrojel sistemlerinde sıvı-katı faz geçişi, sıcaklık değişimi ile sağlanacaktır. Bu aşamada her sıcaklık değerinde mikrojel parçacıkların konumlarının ve titreşimlerinin zamana göre değişimi ölçülerek, farklı hacim kesrine denk gelen farklı katı durumların (kristal veya camı yapı) analizi yapılacaktır.

2. KAYNAK TARAMASI

Çok sayıda farklı ya da aynı atomların kimyasal bağlarla oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer denir. Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. Bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirleri lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilirler, ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Eğer yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağlı polimerler sulu ortamda şişerse bunlara jel veya hidrojel denir (Özcan ve Özer, 2009).

1940'ların başından beri yapılan çalışmalarla jellerin makroskopik özelliklerinin aydınlatılmasına rağmen, günümüzde mikroskobik özellikleri tam olarak aydınlatılmamıştır (Soni ve Stein,1990). Jellerin tam olarak net ve açık bir tanımı olmamakla birlikte bir çok tanımı mevcuttur. En genel şekliyle jeller, katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen ve katı-sıvı arası özellik gösteren maddeler olarak tanımlanabilir. Hem akışkan hem de esnek özellik taşıyan jeller viskoelastik malzeme olarak adlandırılır. (Tanaka 1981).

Jelleşmenin polimer moleküllerinin üç-boyutlu ve sıradan moleküllere göre büyük boyutlarda bir ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanması işleminin bir sonucu olduğunu ilk defa W.H.Carothers 1929 yılında ortaya çıkarmıştır. Jellerin diğer bir özelliği, bütün monomer birimlerinin hepsi birbirine çapraz bağlayıcılar ile bağlı olduklarından dolayı çıplak gözle takip edilemeyen molekül boyutlarındaki değişimlerin jellerin makroskopik hacim değişimlerinde gözlenmesi temel bilimcilerin de konuya ilgisini çekmektedir(Tanaka ve Hirokawa 1984; Shibayma 1993).

Jelin düzensiz halini meydana getiren bir diğer yapı da mikrojellerdir. Mikrojeller, normal ya da parçacıklı (koloidal) çözeltiler içinde dağılmış, çapraz bağlı moleküllerin oluşturduğu makromoleküllerdir. Gerçekte mikro boyutta olan mikrojeller, normal moleküller ile parçacıklar arasında bir yerde sınıflandırılacak moleküler maddelerdir.

Koloitlerden oluşan mikrojel kristal yapılar gerçek atom yapılarına benzemektedir. Gerçek atom yapılarının analizinde X-ışını kırınımı yöntemi veya geçirimli elektron mikroskobu (SEM) gibi yöntemler kullanılmaktadır. X-ışını kırınımı yöntemi için hem örnek yığın (bulk) yapıda olmalıdır hem de bize dinamik olarak bir çıktı vermemektedir. SEM ise statik ve yapı özelliğini bölgesel olarak sunar ve içersindeki malzeme soğutulduğundan bu yöntem de dinamik ve elastik özelliklerini çalışabilmek için uygun değildir. Bu tez çalışmasında mikrojellerden oluşturulmuş kristal yapının farklı sıcaklıklarda oluşturduğu

elastikliği ve dinamiğini inceleyebilmek video mikroskop yöntemi kullanılmıştır.

Sert küre modelinin öngördüğü faz diyagramı koloit çalışmalar yapan bilim çevrelerinde yoğun bir şekilde çalışılmış ve deneysel çalışmaların çoğunda polisitiren, PMMA ve silika ve manyetik koloitler gibi yoğun madde parçacıkları kullanılmıştır (Sood 1991; Arora ve Tata 1995; Schmidt ve Löwen 1996; Crocker vd. 1996; Phan vd. 2002; Keim vd. 2004; Zahn vd. 2000; Crocker vd. 2000). Bu parçacıkların yüzeylerinin yüklü olmasından dolayı çoğunda gerçek sert küre modeline ulaşılamamış ve eldeki faz diyagramları sert küre modelindeki değerlerden daha düşük ϕ değerlerine doğru kaymıştır.

Bu tez çalışmasında polisitiren, PMMA, silika ve manyetik koloit parçacıkları yerine tercih edilen PNIPAM ve PEGMA'dan elde edilen çözeltilerle iyon yoğunluğu ayarlanarak elektrostatik Coulomb etkileşimleri çok kısa mesafelerde sönümlenmesi ve Sert Küre modelinin öngördüğü faz diyagramı türetilir. Ayrıca polisitiren, PMMA, silika ve manyetik koloit parçacıklarının kullanıldığı sistemlerin ϕ değeri her örnek haznesinde aynı olduğundan dolayı faz geçişini incelemek için farklı yoğunluklarda ayrı numunelerin hazırlanmasını gerektirir. Ancak PNIPAM ve PEGMA sistemlerinde sıcaklık kontrollü hacim değişimi yapılabildiğinden tek bir numune için farklı ϕ değerleri elde edilebilir ve faz geçişi gözlenebilir (Alsayed vd. 2005; Kaya vd. 2010). Son olarak hidrojel parçacıklardaki toplam polimer madde oranı %5 civarındadır, yani mikron çapındaki parçacığın %95'i sudan meydana gelmektedir ve kırılma indisi su ile aynı sayılır ($n_{paracik} \sim n_{su}$). Bu durumda hidrojel koloit parçacıklardan oluşmuş bir kristalde yüzeyden yüzün üstünde tabaka derinliği (~ 100 mikron derinlik) ışık mikroskobu ile gözlenebilmektedir. Böylelikle hidrojel parçacıklardan oluşturulan bir kristalin cam lam yüzeyinden uzaktaki yığın özelliği ölçülebilmektedir.

2.1. Kristal Yapı

Atom veya atom gruplarının düzenli tekrarları sonucu oluşan katı cisme kristal denir. İdeal bir kristal, özdeş yapı birimlerinin uzayda sonsuz tekrarı ile elde edilebilir. Genel bir ispatı olmamakla beraber, ideal kristal mutlak sıfır sıcaklığında bulunan bir katının minimum enerji durumunu temsil eder. Gerçek hayatta bulunan birçok kristal yapı, tamamen periyodik olmamakla beraber oldukça düzenlidir. Periyodik olmayan kristal yapıların bazıları uzun zaman periyodu içinde sadece kararsız olabilir (Dikici 1993).

Kristal yapı, malzeme biliminde makroskopik olarak kristalli minerallerin yüzeyleri arasında, mikroskopik olarak ise çoğu katının atomları arasında görülen tekrarlı düzenlidir. Mineraloji ve kristalografide kristaller, yüzey düzlemlerinin birbirlerine göre yerle-

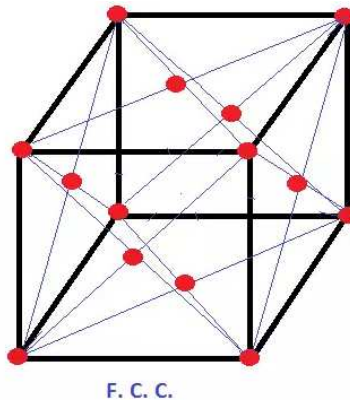
şimi esas alınarak sınıflandırılırlar. Benzer bir örüntü kristal yapılı katıların atomları ya da iyonları arasında da görülmekte ve yoğun madde fiziğinde yerleşik bir model olarak kullanılmaktadır. Bir kristalin yüzey düzlem geometrisi kendi karakteristiğidir. Bu özelliğine göre kristalografideki 32 farklı nokta grubundan birine dahil olur. Nokta grupları ise kristal sistemi adı verilen 7 başlık altında toplanır. Kristal sistemleri tekrarlı en basit geometrisinin gösterdiği simetriklığe göre birbirlerinden ayrılırlar. Eğer örüntü kübik ise kenar uzunlukları ve birleşim açıları eşit olacağı için yapı tamamen simetriktir. Bunun tam tersi durumda (hiçbir simetriye sahip değilse) kristal sistemi triklinik olarak adlandırılır. Katılardaki atom yerleşimi de genellikle (örneğin cam bu sınıflandırmanın dışındadır) benzer bir örüntüyü içerir. Bu nedenle atomların dizilişleri bir kristal kafesi olarak modellenebilir. Auguste Bravais'in ortaya koyduğu bu modelde atomlar merkezleri ile çakışan noktalar uzayında dizilidir **Şekil 2.1.** Bu örüntünün üç boyutta da tekrarlayan en temel elemanı birim hücre olarak adlandırılır. Yani, bir kristalin temel yapı taşına birim hücre denir. Birim hücre üç boyutta ötelenerek tüm kristal yapı elde edilebilir. Her bir birim hücre kendisine has birim hücre parametrelerine sahiptir. Bir birim hücre bir dörtgen prizmanın köşesini oluşturan üç vektörle \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} verilir. Doğadaki kristallerde, birim hücre veya kristal düzlemleri yoktur. Bu kavramlar sadece kristal yapıyı açıklamakta kullanılan varsayımlardır. Bir kristali karakterize ederken birim hücre boyutları verilmelidir çünkü birim hücre boyutları bir kristalin karakteristik özelliklerinden bir tanesidir, bu durum bir varsayım olan birim hücrenin kristal yapıdaki önemini ortaya koymaktadır.

Üç-boyutlu uzayda örgü öteleme vektörleri ve bu vektörler arasındaki açılar üzerine getirilen sınırlamalar sonucu yedi kristal sistemi ve bunların sadece köşelerinde örgü noktalarına sahiptir. Bunlara basit kristal örgüler denir. Bu yedi kristal sistemindeki örgülerin bazılarının cisim merkezlerine ve bazılarının da yüzey merkezlerine, bunların sahip oldukları simetri özelliklerini bozmayacak şekilde eklenen örgü noktaları ile de on dört Bravais örgü elde edilebileceği **Şekil 2.1.**'de açıkça görülmektedir. Yani Bravais örgünün içinde hem basit, hem cisim merkezli ve hem de yüzey merkezli kristal örgü yer almaktadır. Bu tez çalışmasında basit olmayan örgülerde yer alan yüz merkezli kübik (fcc) yapıdan oluşan sistem kullanılmaktadır.

Yüz merkezli kübik (fcc) yapı Bu yapıda birim hücre başına dört atom düşer. Bunlardan biri birim hücrenin sekiz köşesindeki sekiz atoma gelir. Geriye kalan üç atom ise altı yüzün merkezlerindeki altı atomdan kaynaklanır **Şekil 2.2.**

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklinik				
2. Monoklinik	Basit $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$	Basit, taban merkezli $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$		
3. Ortorombik	Basit $a \neq b \neq c$	Taban merkezli $a \neq b \neq c$	Hacim merkezli $a \neq b \neq c$	Yüzey merkezli $a \neq b \neq c$
	$\alpha = 90^\circ$			
4. Rombohedral				
5. Tetragonal	Basit $a \neq c$	Hacim merkezli $a \neq c$		
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (BK) hacim merkezli (HMK) yüzey merkezli (YMK)			
	$a = b = c$			

Şekil 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais kafesi (Anonim 1)



Şekil 2.2. Yüz Merkezli Kübik (fcc) Yapı

2.2. Etkileşmeler

Makromoleküllerin yapısını ve özel fonksiyonlarını belirlemekte önemli rol oynayan dört tane moleküler etkileşim bulunmaktadır. Bunlar; Van der Waals, hidrofobik, hidrojen bağ ve elektrostatik etkileşimlerdir. Jel, bir makroskopik molekül olabilir. Bu nedenle, jelin büyüklüğü moleküler etkileşimdeki değişikliğe duyarlıdır. Bu yüzden de, jelin dış kaynaklı sıcaklık, pH, çözücü kompozisyonu gibi fonksiyonlara bağlı olan boyutunun

ölçülmesiyle polimer zincirinin yerel çevresini incelemek mümkündür. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen jeller, moleküler etkileşimlerin incelenmesi adına çok uygun sistem olmaktadır (Shibamaya ve Tanaka 1993).

Van der Waals etkileşimleri: Kısmen hidrolize edilmiş poliakrilamid jeli sıcaklığın değiştirilmesiyle faz geçişi göstermektedir. Polimer-polimer etkileşimi Van der Waals etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bunun için çözücü karışımının geçiş başlangıcı sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta olması gerekir. Sıcaklık duyarlı jeller yüksek sıcaklıkta büzülürken düşük sıcaklıkta şişerler (Tanaka vd. 1980). Ya da yüksek sıcaklıkta şişerken düşük sıcaklıkta büzülürler.

Hidrofobik etkileşimler: Saf suda hacim faz geçişi gösteren jelle çalışabilmek için, daha hidrofobik yan gruplara sahip N-izopropilakrilamid kullanılmıştır. Artan sıcaklıkta yaklaşık olarak $32^{\circ}C$ de jelin çökerek geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Bu sıcaklığa bağlı değişikliğin nedeni polimer ağı ve su arasındaki hidrofilik etkileşimlerdir. Yüksek sıcaklıkta polimer ağı büzülür (Hirokawa ve Tanaka 1984).

2.3. Mikrojel

Hidrojel (makrojel) ve mikrojin kimyasal yapıları benzer olmakla birlikte, fiziksel molekül düzenlemeleri farklıdır. Mikrojel uygun çözeltiler içerisinde şişebilen, ağ yapılı, çapraz bağlı mikro boyutta olan polimerik yapılardır (Saunders ve Vincent, 1999). Makrojellerin boyutu ise genellikle, 1 mm' den daha fazladır. Mikrojel koloidal boyutta olduğu için şişme özellikleri optik mikroskoplar ile incelenebilir (Saunders vd 1996).

Son 10 yıl içerisinde yumuşak madde olan mikrojel ilgili araştırmalarda önemli oranda kullanılmaktadır (Jeong ve Gutowska 2002; Murthy vd. 2003). Mikrojel, fotonik (ışığa duyarlı) kristallerin üretilmesinde (Lyon vd. 2002; Lyon vd. 2004), ilaç salımı uygulamalarında (Nayak vd. 2004; Nolan vd. 2005; Varma 2005; Lopez vd. 2005), algılayıcılarda (Guo vd. 2005) ve ayırma/saflaştırma teknolojilerinde (Bromberg vd. 2003) geniş bir oranda kullanılmaktadır .

Jel yapılar uygun çapraz bağlayıcı varlığında çapraz bağlama ile elde edilir. Mikrojel kimyasal olarak çapraz bağlı jel yapılarıdır.

Mikrojel, koloidal olarak çözeltide çapraz bağlanma derecesi ya da çözücünün doğasına bağlı olarak büzülmuş ya da şişmiş halde bulunabilmektedirler. Ayrıca molekül içi çapraz bağ içeren makromolekül olduklarından, bu maddelerin sentezi sırasında büyüyen

çapraz bağlı parçacıkların boyut kontrolünün sağlanması hedeflenen kullanım alanları için gereklidir.

Polimerizasyonun sınırlandırılmış bir alanda yapılmasıyla mikrojel polimerizasyonunun boyut kontrolünün sağlanmasını mümkün kılar. Bunun için de genellikle emülsiyon ve dispersiyon polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Mikrojelilerin boyut kontrolünün sağlanması, suda sentezlenmesi, boyutundan ve küresel yapısından kaynaklı olarak geniş yüzey alanlarına sahip olmasından dolayı kullanım alanı geniştir.

Mikrojeller hakkında genel bilgi:

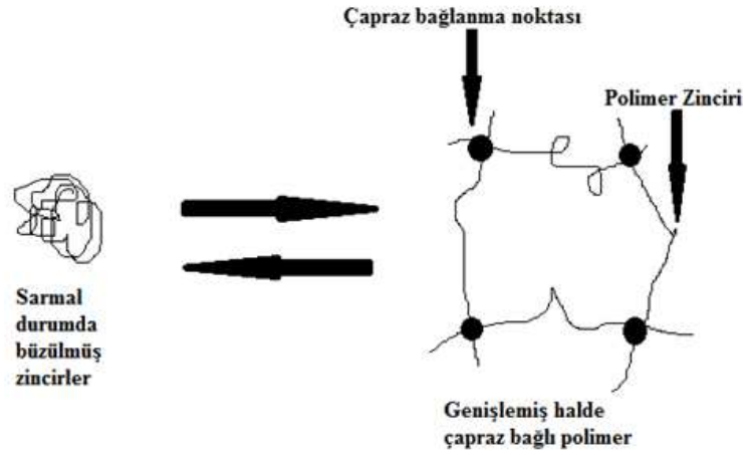
Mikrojeller çapları 1 – 1000 nm arasında değişen, uygun çözücülerde şişebilen çapraz bağlı polimer parçacıklardır (Yin vd. 2008; Panayiotou vd. 2006).

Mikrojeller çevreden gelen tepkilere hızlı tepki verirler ve bu sebeple de uyarıya duyarlı polimerler kategorisinde yer alırlar. Mikrojel tanımı ilk kez Baker (1949) tarafından ortaya atılmış olmasına rağmen Staudinger ve Husemann (1935) mikrojel parçacıklarını sentezleyen ilk bilim insanlarıdır. Literatürde “akıllı” malzemeler olarak da adlandırılan mikro veya nano boyutlu bu jeller çevresel etkilere hızlı cevap vermelerinden dolayı çok sayıda araştırmaya konu olmuşlardır.

Şekil 2.3.'de bir mikrojel parçacığının zayıf ve güçlü çözücüde dağılmış durumunu göstermektedir. Parçacıklar zayıf ve güçlü çözücülerde sırasıyla tamamen büzülmüş ya da şişmiş halde bulunur. Bu büzülmüş ya da şişmiş hal çapraz bağlayıcı oranına bağlı olarak değişmektedir.

Mikrojel parçacıklarının en temel özelliği çözelti ortamındaki şişme büzülme oranıdır. Çözücü ortamında dağınık durumda olan mikrojel parçacıklarının kapladığı çözücü hacmi (ϕ_d) endüstriyel uygulamalar ve reolojik çalışmalar için önemli bir parametredir. ϕ_d değeri, polimerin içinde bulunduğu dispersiyonun hacmiyle (ϕ_p) orantılıdır ve parçacık büyüklüğünden bağımsızdır. ϕ_2 ise her bir parçacık içindeki polimerin hacmini verir. ϕ_d , ϕ_p , ve ϕ_2 , arasında **Eşitlik (2.1)**'deki gibidir.

$$\phi_d = \frac{\phi_p}{\phi_2} \quad (2.1)$$



Şekil 2.3. Mikrojellerin şişmiş ve büzüşmüş halinin şematik gösterimi.

Burada ϕ_p şu şekilde verilir:

$$\phi_p = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_s}{\rho_s}} \quad (2.2)$$

m_p ve m_s sırasıyla polimerin ve çözücünün kütlelerini, ρ_p ve ρ_s sırasıyla polimerin ve çözücünün yoğunluğunu gösterir. Mikrojel parçacıklarının şişme ve büzülme oranı hidrodinamik çapta oluşan değişimle ölçülür. Büzülme oranı (α) ile hidrodinamik çap (d_0) arasında ilişki **Eşitlik (2.3)** ile verilir.

$$\alpha = \left(\frac{d}{d_0} \right)^3 \quad (2.3)$$

α ve ϕ_2 ilişkilidir ve şu şekilde verilir:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{d_c}{d_0} \right)^3}{\phi_2} \quad (2.4)$$

Bağıntıda verilen d_c , tamamen çökmüş olan parçacığın çapıdır. Bağıntıda α değerinin gerekliliği, çözücüsü tamamen uzaklaşmış mikrojinin çapının (d_c) gerçek değerinin

deneysel yöntemlerle belirlenmesinin oldukça zor olmasından kaynaklanmaktadır (Saunders vd. 1999).

Mikrojel parçacıkları dispersif ortamda, sıvı molekülleri ile arasında çarpışma meydana gelir. Çarpışma sonucunda mikrojel parçacıklarının Brownian hareketi (rastgele hareket) aynı zamanda parçacığın kararlılığını kolaylaştıran bir etkidir (Myers 1999). Az şişmiş yapıda bulunan mikrojeller, çok fazla şişmiş yapıda bulunan mikrojel süspansiyonlarından daha az ışığı geçirebilir. Aşırı şişmiş bir mikrojel süspansiyonu saydama yakın bir görünümde iken daha az şişmiş mikrojel süspansiyonu süt gibi opak görünen bir yapıdadır. Genel olarak mikrojeller şişmiş halde van der Waals etkinin azalmasından ve parçacık yüzeyinde bulunan grupların sterik engellerinden dolayı daha kararlı haldedir.

Mikrojellerin yapısal özellikleri:

Çevresel etkilere karşı duyarlılık gösterenler ya da göstermeyenler şeklinde mikrojeller sınıflandırılabilir. Mikrojeller tersinir olarak çevresel uyarılara bağlı şişme-büzülme davranışı sergilerler (Saunders ve Vincent 1999; Pelton 2000). Duyarlı olmayan mikrojeller sadece suyu absorplayarak şişme tepkisi verirler. Uyarıya duyarlı mikrojeller ise çevreden gelen bir ya da daha fazla etkiye şişme ya da büzülme davranışı göstererek tepki verirler.

Uyarıya duyarlı mikrojeller, çevresel faktörlerin çok küçük değişime uğraması durumunda, mikro yapılarında hidrofilitikten hidrofobluğa ani ve tersinir bir geçiş yapabilirler. Bu durumda mikrojeldeki değişim (çözelti içinde çökme veya hidrojinin absorpladığı suyu dışarı salması) makroskopik boyuttadır. Bu makroskopik boyutta olan değişimler tersinirdir ve dış etki kalktığında, polimer ilk durumuna geri döner. Tersinir değişim, ani/keskin bir şekilde olabildiği gibi belli bir uyarıcı varlığında yavaş yavaş da gözlemlenmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi (VPT) olarak adlandırılmaktadır (Kabra vd. 1998).

Sıcaklık duyarlı mikrojel sistemler:

Duyarlı mikrojeller, çözücü içerisinde sıcaklığa karşı duyarlılık gösterirler (Pelton 2000). Doğrusal polimerler, sıcaklık artışı ile çökme veya çözünme şeklinde gerçekleşen bir faz geçişi gösterirler (Pelton 2000). Benzer şekilde çapraz bağlı mikrojeller ise sıcaklık artışı ile hacimsel faz geçişi olan şişme veya büzülme görülmektedir.

Düşük sıcaklıklarda, hidrofobik polimer zincirlerinin etrafındaki su molekülleri hidrogen bağlarıyla bağlıdır. Bu hidrogen bağlarının etkileşimi karışımın serbest enerjisini büyük miktarda azalttığı için, polimer zincirleri düşük sıcaklıklarda suda çözünür veya şişerler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrogen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar (Öztürk ve Okay 2002).

Mikrojel sistemlerde en yaygın kullanılanı PNIPAM mikroжели, sıcaklık duyarlı mikrojel sistemlerinin başında gelmektedir. PNIPAM mikrojeller ilk kez 1986 yılında literatüre kazandırılmıştır (Pelton ve Chibante 1986). PNIPAM mikrojelleri genelde 70°C' de sulu ortam dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlanır. PNIPAM' ın sıcaklık-duyarlı davranışı birçok çalışmaya konu olmuştur (Pelton ve Chibante 1986; Wu vd. 1994; Tam vd. 1993; Deng vd. 1995; Snowden vd. 1992). Bu çalışmada PNIPAM mikrojellerin boyutu 20 – 45°C aralığında ölçülmüş ve boyut değişiminin yaklaşık %50 oranında olduğu görülmüştür. Ancak oda sıcaklığında hidrofilik yapı kazanarak mikrojel karakteri sergilemektedir. Sıcaklık düşüşü sebebiyle hidrat olan parçacıklar (oda sıcaklığında) lateks formunun birkaç katı boyuta sahip olabilmektedirler. Sıcaklık duyarlı mikrojel sistemleri uygun hidrofilik ya da hidrofobik monomerlerle kopolimerleştirilerek, parçacıklarının dehidrat olduğu bu sıcaklık noktası yükseltip düşürülebilmektedir (Yi vd. 1997). Daha sonraki dönemlerde yapılan çalışmalarda PNIPAM mikrojelin LCST değerinin 32°C civarında olduğu belirlenmiştir (Shibayama ve Tanaka 1993). Sıcaklık duyarlı PNIPAM mikrojellerin uygulama alanlarının başında taşıyıcı ve salım sistemleri gelmektedir.

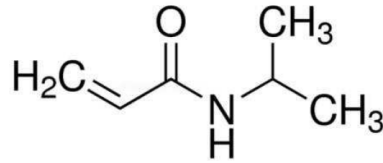
Mikrojellerin kullanım alanları:

Mikrojel parçacıkları içeren başlıca uygulamalar yüzey kaplama endüstrisinde olmuştur. Mikrojel parçacık dispersiyonları, kayma incelemesi ve otomotiv yüzey kaplamaları için reolojik kontrol sağlar (Bradna vd. 1995). Yüksek yüzey alanı ve iyi yüzey kaplama özellikleri, işlevselleştirilmiş mikrojel parçacıklarının etkileyici sonuçlara sahip baskı denge (ofset) plakaları olarak kullanımı sağlanabilir (Sasa vd. 1994). Ayrıca fotoçapraz bağlanabilir parçacıkları elde etmek için fonksiyonel hale getirilebilir.

Alternatif olarak mikrojel parçacıkları, vücuttaki hedef bölgelerin (lenf düğümleri vb.) yakınında şişirmek üzere tasarlandıklarında ilaç verme sistemleri olarak uygulama yapılmaktadır. Bu mikro-kaplama (kapsülleme) tekniği, mikrojel yüzey gruplarının hedef hücreler (örneğin kanser hücreleri) üzerindeki belirli bölgelere bağlanmasını, parçacığın şişmesine ve parçacık içinden ilaç moleküllerinin salınmasını tetikleyen hassas mekanizmaların geliştirilmesine dayanmaktadır (Saunders 1999).

2.3.1. PNIPAM (Poli(N-izopropilakrilamid))

Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) polimerleri, son 20 yıldır üzerinde en çok çalışılan sıcaklığa duyarlı olarak hacim değiştiren en önemli polimerlerden biridir. Özellikle 1985'den itibaren PNIPAM polimerleri üzerindeki ilgi giderek artmış ve son zamanlarda daha da yoğunlaşmıştır (Schild 1992). NIPAM, su molekülleri ile polimerin amid kısımları arasındaki hidrojen bağı nedeniyle su içinde şişen, çapraz bağlı, yumuşak ve şekil değiştirebilir (Özkahraman 2009). **Şekil 2.4.**'da PNIPAM'ın monomer kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. N-izopropilakrilamidin monomer kimyasal yapısı

PNIPAM ile çalışılmasının temel nedeni, bu polimerin sulu ortamlarda sıcaklığa duyarlı davranış sergilemesidir. Sıcaklık belli bir dereceye kadar artarken faz ayrımı oluşarak polimer büzülme eğilimindedir. Sıcaklığa bağlı şişme ve büzülme davranışları tersinirdir. PNIPAM'ın alt kritik çözelti sıcaklığında (LCST), hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya makromoleküller düzeyinde geçişi, çok ani ve keskin bir şekilde meydana gelir. PNIPAM'ın LCST değeri 32°C ' (Jain 2015)dir. Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yeni tipte poli(NIPAm-co-akrilik asit) mikrojellerini hazırlamışlardır. Bu mikrojellerin yapısında yer alan serbest uçlu aşılınmış zincirler, çevresel uyarıcıya cevap olarak şişebilme ve büzülebilme özelliklerini göstermişlerdir. Ayrıca hazırlanan mikrojellerin sıcaklık ve pH değişimine duyarlı olduğu da belirlenmiştir. Çevresel sıcaklık 25°C 'den 63°C 'ye yükseltildiğinde ise, saf su içerisinde %95 oranında hacim artışı olduğu görülmüştür (Zhang vd. 2008).

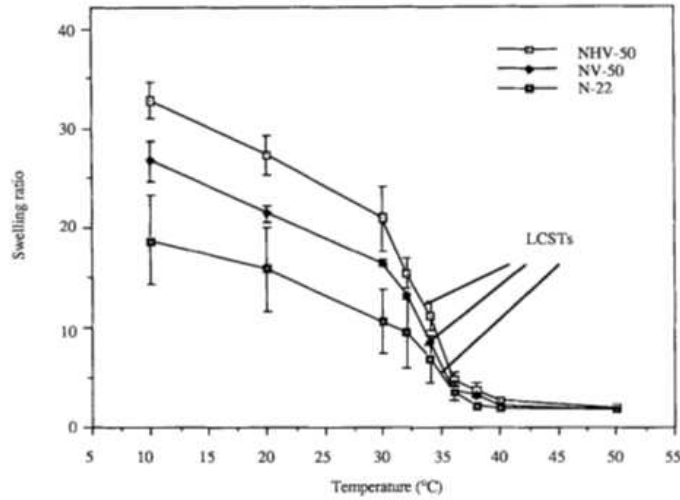
2.3.2. LCST (Lower Critical Solution Temperature)

Bazı jeller, çevresel faktörlerin az da olsa değişime uğramasıyla, mikro yapılarında, hidrofollikten hidrofobikliğe ani ve tersinir bir geçiş yapar. Bu tür polimerik jeller, "uyarıya duyarlı jeller" olarak adlandırılırlar (Özkahraman, 2009). Jeldeki bu mikro değişim (çözelti içinde çökme veya jelin absorpladığı suyu dışarı salması) makroskopik boyutta gerçekleşir. Bu makroskopik değişimler tersinirdir ve dış etki kalktığında, polimer önceki durumuna geri döner. Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı varlığında yavaş yavaş olabildiği gibi, ani bir değişim şeklinde de gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi (Volume Phase Transition, VPT) olarak adlandırılmaktadır. Bu deği-

şime neden olan etkiler sıcaklık, pH değişimi, zıt yüklü diğer bir polimerin eklenmesi ve elektrik alan etkisi olarak karşımıza çıkar (Kabra vd. 1998; Özkahraman, 2009).

LCST değeri, sıcaklığa duyarlı doğrusal polimerler için çözünme-çökme ve sıcaklığa duyarlı çapraz bağlı polimerler (hidrojeller ve mikrojeller) için şişme-büzülme geçişinin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yani, uyarının sıcaklık olduğu durumda, hacimsel faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklıktır (Özkahraman, 2009). Günümüzde, sıcaklığa duyarlı polimerler arasında yer alan ve LCST değeri yaklaşık 32°C (ElamKssari and Bourrel 2001; Crespy and Rossi 2007) olan PNIPAM, pek çok alanda sıklıkla kullanılmaktadır.

Wu ve arkadaşları (1992), LCST belirlemede şişme-büzülme yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojinin şişme-büzülme değeri grafiği çizilmiştir. Genelde bu grafikteki hidrojinin içinde çektiği suyun yarısını bıraktığı sıcaklığa denk gelen değer hidrojinin LCST değeridir (Zhang 2002, Choi 2006, Huang 2006, Li 2008).



Şekil 2.5. Ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojinin şişme-büzülme değeri grafiği (Wu vd. 1992)

2.3.3. Brownian hareketi ve MSD

Klasik mekanikte Newton' un ikinci yasasına göre bir akışkan içinde mikron boyutlu r yarıçaplı bir parçacığın hareketi **Eşitlik (2.5)** ile verilir (Reif 1965):

$$m \frac{dv}{dt} = F_E + F_T \quad (2.5)$$

Eşitlikte yer alan m , mikron boyutlu parçacığın kütlesi olmak üzere F_E dış kuvvetlerin (elektrik ya da manyetik kuvveti) toplamı ve F_T sıvı moleküllerinin m kütleli parçacığın üzerine uyguladığı toplam kuvvettir. Parçacık üzerinde düzgün olmayan akış ve herhangi bir dış kuvvetin etkisi altında olmadığı göz önünde bulundurulursa, parçacığın hızında exponansiyel azalma ortaya çıkar (Gençaslan 2017). Ancak parçacık hareketini açıklamada başarılı olan Langevin modeli, klasik yaklaşımdan uzaklaşır. Langevin' in yaklaşımı yer alan F_T kuvveti Stokes terimini ve sıvı moleküllerinin parçacığa uyguladığı rastgele kuvvetin toplamını içerir (Reif 1965). Rastgele kuvvet F_R , zamana bağlı ancak parçacık hızından bağımsız (Reif 1965, Gençaslan 2017). Bu durumda m kütleli küresel parçacığın hareketi **Eşitlik (2.6)** ile şu şekilde verilir:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_R \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6)'de yer alan α , Navier-Stokes eşitliğidir ve sıvının sönümlenme katsayısını temsil eder **Eşitlik (2.7)**:

$$\alpha = 6\pi\eta r \quad (2.7)$$

Navier-Stokes eşitliğinde yer alan η , parçacığın içinde bulunduğu akışkanın viskozite değeridir. Tamamen viskoz bir ortamda bulunan mikron boyutlu parçacıklar Brownian hareketi yapar. Brownian hareketi de parçacığın yer değiştirmesinin kare ortalaması ve $\Delta\tau$ gecikme zamanı ile ölçülür. Parçacığın MSD değeri şu şekilde verilir (**Eşitlik (2.8)**):

$$\langle \Delta x_i^2 \rangle = \langle |x_i(t + \tau) - x_i(t)|^2 \rangle \quad (2.8)$$

Sıvı ortamında i kadar parçacık olduğunu varsayarsak $x_i(t + \tau) - x_i(t)$ eşitliği, t zaman aralığı üzerinden i . parçacığın yer değiştirmesidir. Parçacık MSD' si ile ortam özellikleri arasında ilişki kurabilmek önemlidir. Bu ilişkiyi kurabilmek adına **Eşitlik (2.6)** ile verilen

tek boyutta Langevin denklemini şu şekilde yazabilir (**Eşitlik 2.9**):

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} = -\alpha \dot{x} + F_R \quad (2.9)$$

Eşitlik (2.9)'in her iki yanını x ile çarpılır:

$$mx \frac{d\dot{x}}{dt} = -x\alpha \dot{x} + xF_R \quad (2.10)$$

k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklık olmak üzere tek boyutta eş bölüşüm denklemi şu şekilde verilir:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.10) ve **Eşitlik (2.11)**'den yararlanılarak Brownian hareketi yapan parçacığın MSD eşitliği **Eşitlik (2.12)**'de ki gibi bulunur (Gençaslan 2017):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} \left[t - \frac{m}{\alpha} (1 - e^{-\frac{\alpha t}{m}}) \right] \quad (2.12)$$

Eşitlik (2.12), $\frac{m}{\alpha}$ katsayısı ile t zamanının birbirlerine göre olan durumuna göre değişir. Bu tez çalışmasında $t \gg \frac{m}{\alpha}$ olduğundan m kütleli, r yarıçaplı parçacığın MSD eşitliği şu şekilde elde edilir:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} t \quad (2.13)$$

D difüzyon parametresi olmak üzere, sistemi karakterize eden büyüklükler cinsinden şu şekilde ifade edilir:

$$D = \frac{k_B T}{\alpha} \quad (2.14)$$

Langevin modelinden bulunan MSD eşitliği (**Eşitlik (2.13)**) ile **Eşitlik (2.14)** birleştirilerek, **Eşitlik (2.15)** elde edilir (Mason vd. 1996):

$$\langle x^2(t) \rangle = 2dDt \quad (2.15)$$

Burada d boyut ve $\alpha = 6\pi\eta r$ olmak üzere $t \gg \frac{m}{\alpha}$ için parçacığın tek boyutta MSD ifadesi şu şekilde yazılır:

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta} t \quad (2.16)$$

Buradan da ortam ile parçacık arasında ilişki kuran Stokes-Einstein ilişkisini elde ederiz (Kubo 1966; Squire ve Mason 2010):

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D r} \quad (2.17)$$

2.3.4. Lindemann teoremi

Birinci mertebeden faz geçişlerinin araştırılmasında teori ve deneysel sonuçlar arasında boşluklar vardır. Bu boşluklar kısmen fenomenolojik teoriler veya modeller tarafından doldurulur. Erime modeli sağlayan ilk fenomenolojik kuramlardan biri, 1910'da Frederick Lindemann tarafından önerilmiştir (Dash 1999; Dash 1995). Bu teori yığın erime mekanizmasını açıklayan ilk teoridir ve erime geçişini açıklamak için kristalde atomların titreşimini kullanır (Lindemann 1910). Bu model normal faz dengesinden daha basittir.

Katı maddenin sıcaklığı arttığında ortalama titreşim genliği de artar. Bir noktada titreşimin genliği o kadar büyük olur ki, atomlar en yakın komşularının alanını istila etmeye ve onları rahatsız etmeye başlar ve bu şekilde erime süreci başlamış olur. Modele dayalı niceliksel hesaplamalarda Lindemann teori kullanılacaktır. Ortalama titreşim genliğinin karekökü $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ belirli bir eşik değerini aştığında erime gerçekleşir (genlik en yakın komşu mesafesi δ 'nin %15 – 20' sine ulaştığı zaman). Bu eşitlik, yüksek sıcaklıkta titreşim genliğini etkileyen harmonik olmayan faktörler hakkında bilgi eksikliği nedeniyle doğrulamak zordur.

1907' de Einstein, düşük sıcaklıktaki özgül ısı kapasitesini açıkladığında atomların harmonik salıncı gibi titreştiğini öne sürdü ve Lindemann Einstein'ın önerisini kullandı. Harmonik yaklaşımda, atomik yer değiştirme vektörünün (Δr) olasılık dağılımı, aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi kafes bölgesine göre doğrudan yazılabilir (Alasayed 2006).

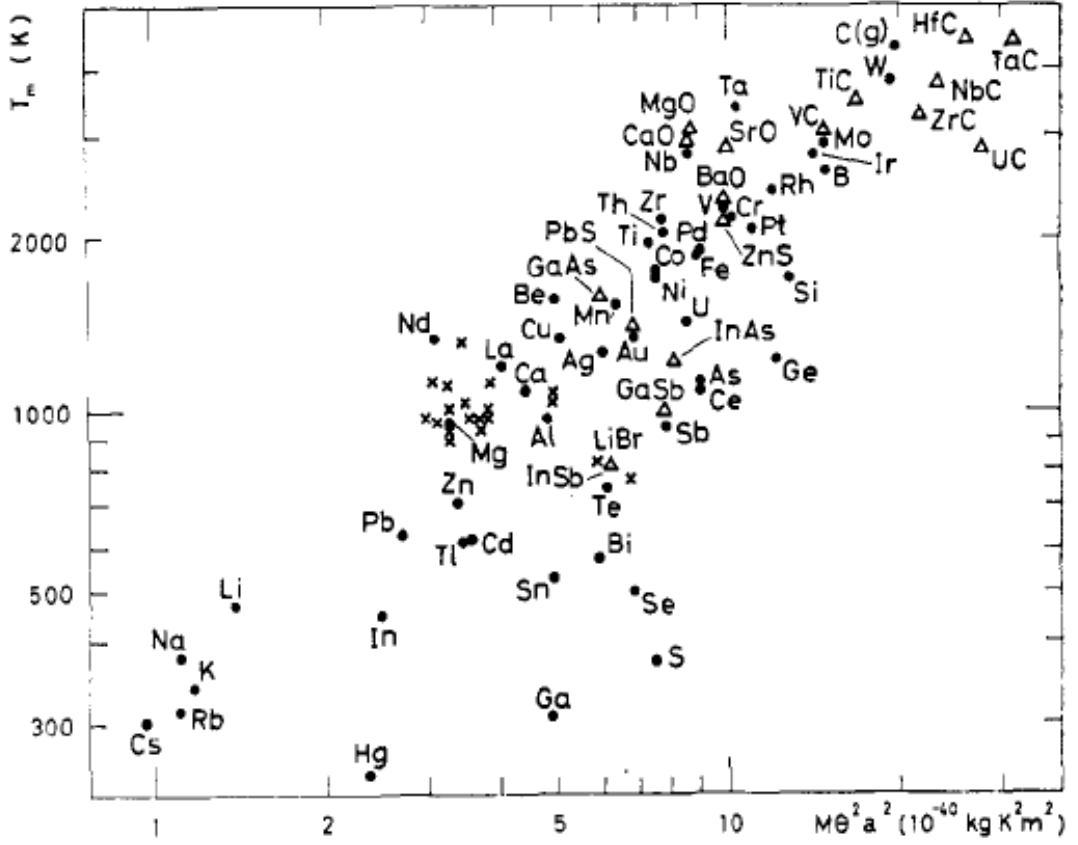
$$f(\Delta r) = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\left(\frac{m\omega^2}{2k_B T}\right)(\Delta r)^2\right] \quad (2.18)$$

Burada $f(\Delta r)$, atomun denge konumundan Δr mesafesinde bulma yoğunluğu olmak üzere m atomun kütlesi, ω salıncık frekansı, T mutlak sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. $\Delta r, \langle (\Delta r(\omega))^2 \rangle$ 'in dağılımı, yukarıdaki ilişki kullanılarak hesaplanabilir. Tüm frekanslar üzerinden ortalama alınarak, Debye frekans dağılımı fonksiyonu $D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$ kullanılır. Burada ω_D Debye frekansıdır ve Debye sıcaklığı θ ile ilişkisi $\hbar\omega_D = k_B\theta$ şeklinde tanımlanır. Atomların termal titreşim nedeniyle denge konumlarından hesaplanan MSD'nin son şekli şu şekilde verilir (Alasayed 2006):

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \theta^2} \quad (2.19)$$

Eşitlik (2.19) kullanarak Lindemann parametresi şu şekilde bulunur:

$$\delta = \sqrt{\frac{9\hbar^2 T_m}{mk_B \theta^2 a^2}} \quad (2.20)$$



Şekil 2.6. Ölçülen erime sıcaklığı, Lindemann kuralı kullanılarak tahmin edilen erime sıcaklığına karşı (Grimvall 1974).

Lindemann erime kriterleri sadece teorik olarak kalmayıp, amorf malzemeler ve kristal malzemelerin deneysel verilerine göre de desteklenmektedir. Sistemin Lindeman kriteri, bütün atomların Lindeman kriterlerinin ortalaması alınarak elde edilir. Grimvall 1974'de Lindeman parametresini kullanarak elde ettiği sıcaklık değerleri **Şekil 2.4.**'da gösterilmiştir.

2.3.5. $g(r)$ Çift korelasyon fonksiyonu

Çift korelasyon fonksiyonu $g(r)$, en yakın birinci komşu, en yakın ikinci komşu, en yakın üçüncü komşu ve daha yüksek mertebedeki komşu mesafelerinin ve parçacık yoğunluklarının hesaplandığı bir fonksiyondur. Çift korelasyon fonksiyonu **Eşitlik (2.21)** ile verilir:

$$g(r) = \frac{A}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.21)$$

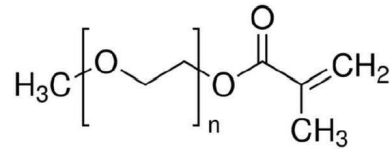
Bu denklemde A alan, r parçacık konumu, N parçacık sayısı, i ve j farklı parçacıklara ait indisleri temsil eder. Çift korelasyon fonksiyonu gaz, sıvı ve katı hallerin karakterizasyonunda kullanılır (Hansen ve Barrat 1986). $g(r)$ aynı zamanda $r = 0$ 'da bulunan bir parçacığa, başka bir parçacığın r kadar uzaklıkta bulunma olasılığıdır. $g(r)$ sistemin konumsal düzenliliğini de verir. Bu tez çalışmasında, $g(r)$ değerleri kristal yapısındaki kristalleşme seviyesinin belirlenmesinde ve farklı sıcaklıklardaki kristallerin elastiklik özelliğini belirleyen dinamik değerlerin ortaya çıkartılmasında kullanılmıştır.

50 mL ultra temiz suda çözülmüş toplam ~ 0.9 g (Poli(N-izopropilakrilamid)) (PNIPAM) ve akrilamid (AAm) monomerleri (yukarıdaki belirtilen oranlarda), 0.08g çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ve 0.08 g başlatıcı (2.2-azobis (2-metilpropionamidin) hidroklorit (AMPDH)) 100 mL'lik reaksiyon balonuna eklenmiştir. Reaksiyon balonu $70^{\circ}C$ 'de ısıtılmış suyun içine daldırılarak azot ortamında polimerizasyon 2 saat süresince $70^{\circ}C$ 'de karıştırılmıştır. 2 saat sonunda reaksiyon balonu sıcak su banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonunda PNIPAM parçacıklar santrifüj edilip su ile 2 defa yıkanarak saflaştırılmıştır.

Tablo 3.1. PNIPAM-1 (1 mikrometre) ve PNIPAM-2 (2 mikrometre) çaplarında sentezlenen PNIPAM parçacıklarının elde etmede kullanılan bileşikler ve oranları

LCST= $35^{\circ}C$	PNIPAM	AAm	MBA	AMPDH	Su
PNIPAM-1 mikron	0.5 g	16 mg	80 mg	80 mg	50 mL
PNIPAM-2 mikron	0.9 g	28 mg	80 mg	80 mg	50 mL

3.1.2. PEGMA sentezi



Şekil 3.2. Poli(Etilen Glikol) metil eter metakrilat (PEGMA) polimeri.

Farklı LCST değerlerine sahip PEGMA (**Şekil 3.2.**) parçacıkları için kullanılacak monomer karışımlarındaki mol yüzdeleri: LCST = $32^{\circ}C$ için DEGMA (%97.5) ve PEGMA (%2.5) ; LCST= $35^{\circ}C$ için DEGMA (%95) ve PEGMA (%5); LCST = $39^{\circ}C$ için DEGMA (%90) ve PEGMA (%10).

Sürfaktansız emülsiyon polimerizasyon metodu ile ısıya duyarlı 1 mikrometre boyutunda PEGMA parçacıkların sentezi:

50 mL ultra temiz suda çözülmüş 0.5 g di(etilen glikol) metil eter metakrilat (DEGMA) ($M_n \sim 188$) ve 0.0125 g poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PEGMA) ($M_n \sim 475$) monomerleri, 0.08g çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ve 0.10 g başlatıcı (2,2-azobis (2-metilpropionamidin) hidroklorit (AMPDH)) 100 mL'lik reaksiyon balonuna eklenmiştir. Reaksiyon balonu $70^{\circ}C$ 'de ısıtılmış suyun içine daldırılarak azot

ortamında polimerizasyon 2 saat süresince $70^{\circ}C$ 'de karıştırılmıştır. 2 saat sonunda reaksiyon balonu sıcak su banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonunda PEGMA parçacıklar santrifüj edilip su ile 2 defa yıkanarak saflaştırılmıştır.

Sümfaktansız emülsiyon polimerizasyon metodu ile ısıya duyarlı 2 mikrometre boyutunda PEGMA parçacıkların sentezi:

50 mL ultra temiz suda çözülmüş 1.0 g di(etilen glikol) metil eter metakrilat (DEGMA) ($M_n \sim 188$) ve 0.025 g poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PEGMA) ($M_n \sim 475$) monomerleri, 0.08g çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ve 0.10 g başlatıcı (2,2-azobis (2-metilpropionamidin) hidroklorit (AMPDH)) 100 mL'lik reaksiyon balonuna eklenmiştir. Reaksiyon balonu $70^{\circ}C$ 'de ısıtılmış suyun içine daldırılarak azot ortamında polimerizasyon 2 saat süresince $70^{\circ}C$ 'de karıştırılmıştır. 2 saat sonunda reaksiyon balonu sıcak su banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonunda PEGMA parçacıklar santrifüj edilip su ile 2 defa yıkanarak saflaştırılmıştır.

Tablo 3.2. PEGMA-1 (1 mikrometre) ve PEGMA-2 (2 mikrometre) çaplarında sentezlenen PEGMA parçacıklarının elde etmede kullanılan bileşikler ve mol oranları verilir.

LCST= $32^{\circ}C$	DEGMA	DEGMA	MBA	AMPDH	Su
PEGMA-1 mikron	0.5 g	12.5 mg	80 mg	100 mg	50 mL
PEGMA-2 mikron	1 g	25 mg	80 mg	100 mg	50 mL

3.2. DLS Analizi



Şekil 3.3. Malvern Instruments Zetasizer NanoSZ Dinamik Işık Saçılımı aleti.

DLS metodu, bir kaç nanometreden bir kaç mikrometreye kadar olan makromolekül ve benzeri yapıların sıvı içerisindeki büyüklüklerini ölçmek amacı ile kullanılır. Makro-

molekülün hidrodinamik çapı R_h , Stokes-Einstein denkleminde bulunur. **Eşitlik (3.22)**.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\Pi\eta D} \quad (3.22)$$

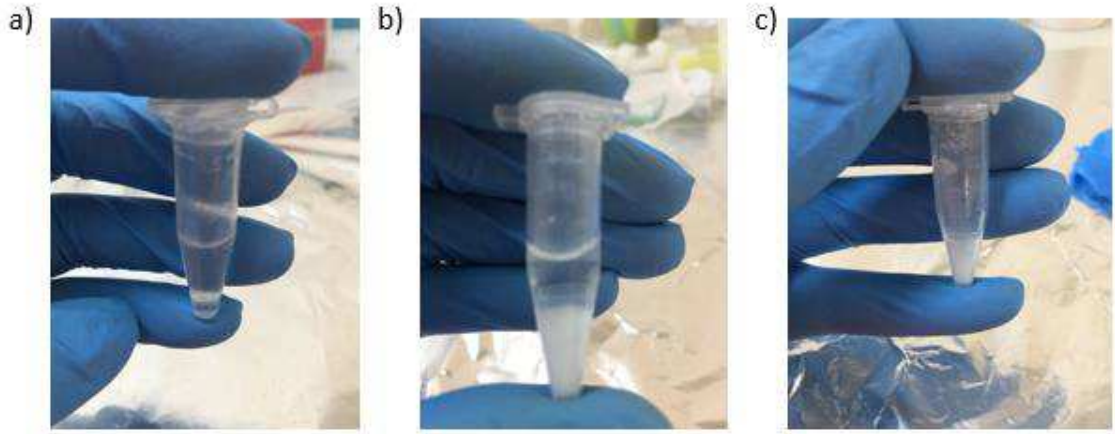
Burada k_B Boltzmann sabitidir, T Kelvin sıcaklık derecesi, D Difüzyon sabiti, η so-lüsyonun viskozitesidir.

Dinamik Işık Saçılım metodu Fen Fakültesine bağlı Kimya bölümünde bulunan Mal-vern Instrument Şirketinin Zetasizer NanoSZ aleti kullanılarak elde edildi. Bu alet örnek haznesi için açılan bir kapağı bulunan ve geri kalanı kapalı bir sistemdir. Bu kapalı sis-temde 4mW gücünde 633 nm dalga boyunda kırmızı lazer, optik elemanlar, fotomultipler ve örnek için ısı kontrol düzeneği bulunmaktadır. Örnek tüpü 4ml hacminde, dikdörtgen prizma seklindedir, cam veya plastik olabilir. Çalışmada polistiren plastik tüpleri kulla-nıldı.(**Şekil 3.3**.)

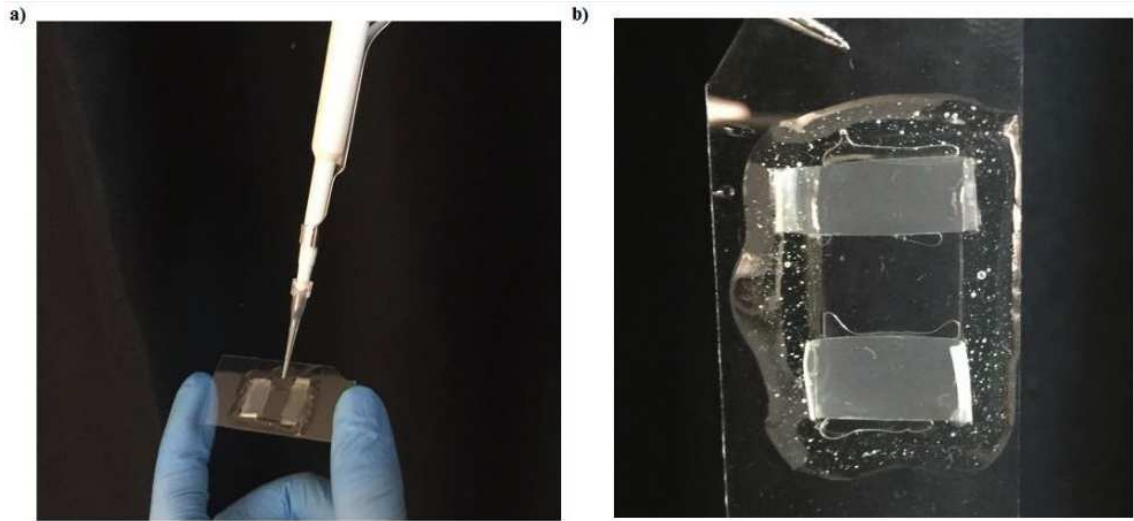
3.3. Koloit Kristal Elde Etme Adımları

PNIPAAM parçacıklarından kristal oluşturmak için $\sim 23^\circ C$ olan laboratuvar sıcaklı-ğında 0.5 mililitre PNIPAAM örneği eppendorf tüpüne koyuldu (**Şekil 3.4.a**). Numune 40 dakika boyunca saniyede 6000 devir yapan cihazda santrifüj edildi. 40. dakika sonunda **Şekil 3.4.b**'de görüldüğü gibi oluşan süpernatant kısmı mikro pipet aracılığı ile alındı. Ge-riye kalan pelet kısmını da iki eppendorf tüpüne ayrı ayrı koyularak, 60 dakika boyunca santrifüje bırakıldı. 60 dakika sonunda numunelerde oluşan süpernatant kısmını mikro pi-pet yardımıyla alındı. İşlemler sonrasında **Şekil 3.4.c**'deki gibi geriye kalan pelet numune, kristal oluşturmak için pipetlenebilir ve kristalleşebilecek yoğunluğa gelmiş oldu.

24x50 mm uzunluk ölçeklerindeki lameli $60^\circ C$ sıcaklık değerindeki ısıtıcı üzerine yaklaşık 10-15 saniye bırakıldı. Ardından üzerine birbirlerine paralel ve aralarında yak-laşık 12 mm olacak şekilde yaklaşık kalınlığı 100 – 150 μ olan parafilmli yerleştirildi. Birbirine paralel haldeki parafilmli üzerine ebatları 12x24mm olan lamel yerleştirile-rek, numunenin pipetleneceği hücre hazırlanmış oldu. Yaklaşık hacmi 10 mikro litre olan PNIPAAM parçacıkları mikro pipet yardımıyla numune haznesine koyuldu (**Şekil 3.5.a**). Sıvı buharlaşması olmaması için numune haznesinin etrafını epoksi yapıştırıcıyla hava almayacak şekilde kapatıldı (**Şekil 3.5.b**).



Şekil 3.4. PNIPAM'dan kristal elde etme süreci: **a)** sentezlenme sonucu elde edilen PNIPAM çözeltisi; **b)** santrifüj sonucunda pelte ve süpernatant; **c)** süpernatant kısmı alınmış PNIPAM çözeltisi.



Şekil 3.5. **a)** Örnek haznesine pipetlenme aşaması; **b)** Örnek haznesinin son hali.

3.4. Işık Mikroskobu İle Görüntü Alma

Örnek hazinesindeki numune, ışık mikroskobu, kamera ve sıcaklık kontrol setleri kullanılarak incelendi. Görüntüler Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında bulunan Leica DMI8 marka ışık mikroskopuna takılı Basler Aca 1920 – 155 μ marka 1920x1200 piksel çözünürlüğe sahip kamera ile kaydedildi. Mikrojellerin farklı sıcaklıklar altında 8-bit görüntü kaydedebilen ve saniyede maksimum 164 görüntü yakalama hızına sahip kamera kullanılarak, her bir deney için 30 fps hızında 1 μ pozlama zamanı ile her bir sıcaklık değeri için yaklaşık 10.000 görüntü kaydedildi. Kameranın 2x2 binleme durumunda çözünürlüğü 960x600 piksel olup 100x yağ daldırmalı objektif

altında, bir pikselin büyüklüğü 114 nm 'ye denk gelmektedir. Mikrojel parçacıkları **Şekil 3.6.**'de şematik gösterimi verilen süreçten geçirilerek gözlenmeye hazır hale getirildi.



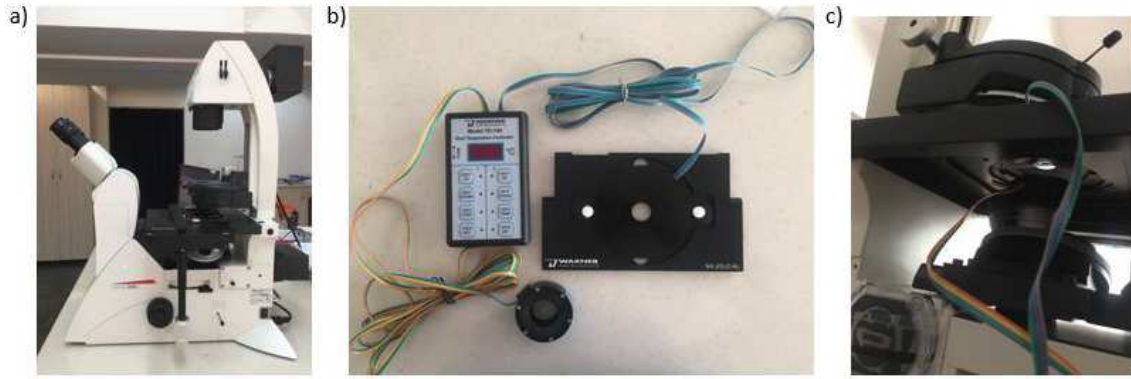
Şekil 3.6. Mikrojel parçacıklarını görüntülemeye hazır hale getirme süreci (Gençaslan 2017).

3.4.1. Işık mikroskobu ve sıcaklık kontrol ünitesi

Şekil 3.7.a'da gösterilen Leica DMI8 marka ve modele sahip ışık mikroskobu ve Leica marka N Plan PH3 1.25NA 100x yağlı objektif kullanarak veriler alındı. Faz geçişini gözlemleyebilmek için Warner Instruments TC-144 marka ve modele sahip objektif ve tabla ısıtmalı, sıcaklık kontrol ünitesini kullanıldı (**Şekil 3.7.b**, **Şekil 3.7.c**). Kontrol ünitesinin sıcaklık geçişi minimum $0.20^{\circ}C$ ve maksimum $0.50^{\circ}C$ sıcaklık atlamalarına sahiptir. Verileri alırken hem objektifte hem de tablada minimum sıcaklık geçişi $0.30^{\circ}C$ olan atlama ayarı kullanıldı.

Veri alındığında laboratuvar sıcaklığının $\sim 24-25^{\circ}C$ civarında olmasına dikkat edildi. Sıcaklık kontrol ünitesiyle numunenden alınan sıcaklık verileri **Tablo 3.3.**'deki gibidir.

Sıcaklık kontrol ünitesinde hem objektif hem de tabla ayarlanan sıcaklık değeri ile numunenin eş zamanlı olarak ölçülen sıcaklık değerleri farklılık göstermektedir. Bu fark ortam koşullarına göre de değişebilir. Yapılan bu çalışma sonrasında sıcaklık kontrol ünitesinde gösterilen veriye göre numunenin $\sim 36^{\circ}C$ civarında hücrenin her bölgesinde olmasa da birçok bölgesinde erimiş durumda olduğu ve $\sim 31-32^{\circ}C$ civarında ise bölgesel



Şekil 3.7. a) Işık mikroskobu; b) Sıcaklık kontrol ünitesi; c) Objektif ısıtıcısı.

Tablo 3.3. Sıcaklık kontrol ünitesiyle numunenden alınan, numune, tabla ve objektif sıcaklık verileri.

Laboratuvar T ($^{\circ}C$)	Tabla T ($^{\circ}C$)	Objektif T ($^{\circ}C$)	Numune T ($^{\circ}C$)
~ 25	37.8	37.8	29.7
~ 25	38.6	38.6	30.0
~ 25	39.3	39.3	30.7

olarak düzenli kristal yapıya geçme durumunda olduğu sonuçlarına varabiliriz.

Sentezlenen PNIPAM parçacıklarından en az yapışan ve ortalama büyüklükleri 800 nm olan sentez grubundan koloit kristal büyütme başarılıdır. **Şekil 4.6.a'** da çoklu kristal yapıların 20x objektif altında görüntüsü verilmiştir. Parlak ve koyu kısımların her biri aynı yönelimli kristalleri belirtmekte ve her bir yönelim aynı renge sahiptir. Kullanılan kamera renkli olmadığından renkli görselleri gösterilemedi. Bu çoklu kristal yapıların ortalama büyüklüğü 100μ civarında idi. İncelenen kristal yapı 100x objektif altındaki görüntüsü (**Şekil 4.6.b**) olabildiğince diğer kristal sınırlarından, alt ve üst lamel yüzeylerinden en az 30μ uzakta bir konum seçildi. Kristal, yüzey merkezli kübik (FCC) kristalinin [111] yüzeyindeki üçgen simetriye sahiptir. Alt katmanlarda solüsyon içindeki yapışık durumdaki amorf parçacıklardan oluşan jel yapılar bulunmaktadır. Bu yapıların üzerinde kristal oluşturulabilmiştir.

3.5. Parçacık İzleme

Parçacık izleme deneylerinin temel prensibi Brownian hareketine dayanmaktadır. Malzeme içine gömülen mikron boyutlu parçacıkların Brownian hareketinden difüzyon davranış, taşınım özellikleri, koloit kristallerdeki faz geçişi, çökelme hızı, akışkan hızını ölçme, jelleşme süreci ve viskoelastik özellik sergileyen malzemelerin yapısal özellikleri ince-

lenmektedir. Brownian hareketini izlemek ve takip etmek için lazer sapmalı parçacık izleme (LDPT), difüzyon dalga spektroskopisi (DWS), nanosight, atomik kuvvet mikroskop (AFM) ve dijital video mikroskop gibi farklı metodolojiler mevcuttur (Crocker vd. 2000; Mason vd. 1997; Slopek vd. 2006). Parçacık yerlerini izleme metotları arasında mekânsal çözünürlük ve ilgili frekans aralıkları arasında önemli ölçüde farklılıklar vardır. Ayrıca bu tekniklerin Brownian hareketi yapan parçacıklar üzerinden alınan ortalama değerlerin istatistiksel olarak doğruluklarını sağlama özellikleri de değişiklik göstermektedir.

Bu tez çalışmasında uygun koşullarda kristal yapıları oluşturan mikrojel parçacıklarının Brownian hareketi, ışık mikroskopu altında dijital video mikroskop tekniği kullanılarak incelenmiştir.

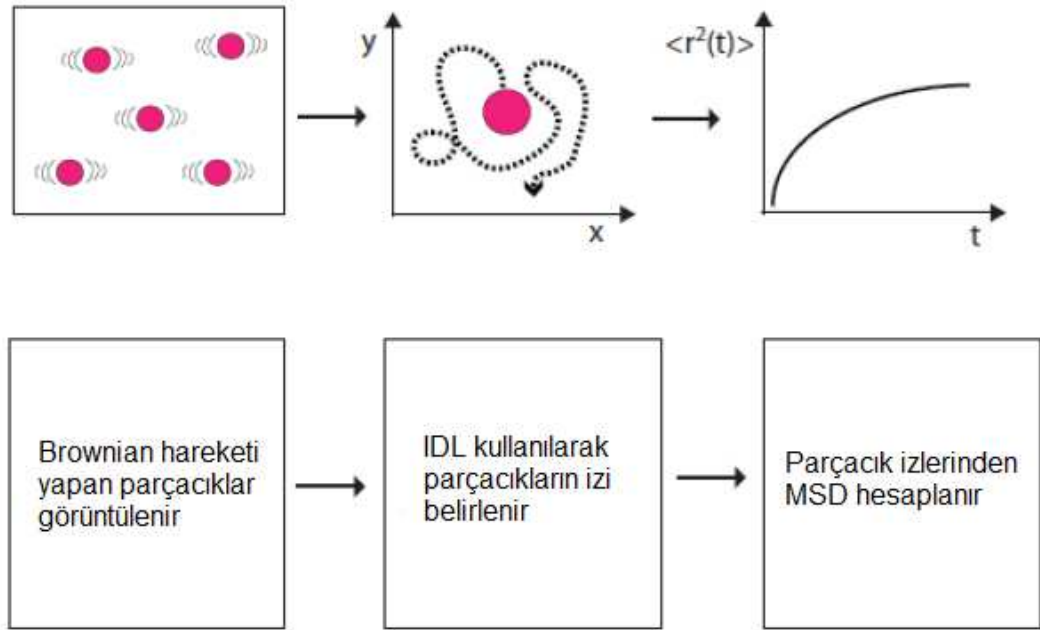
3.5.1. Dijital video mikroskop yöntemi

Kristal yapısını inceleme ve yapıyı oluşturan mikrojel parçacıklarının farklı sıcaklıklar altındaki davranışını izleyip sistem hakkında bilgi edinmek önemli noktalardan birisidir. Brownian hareketinin takibini gerçekleştirmek için mikrojel parçacıkları yüksek çözünürlüklü görüntüleme kapasitesine sahip ışık mikroskopu altında eş zamanlı olarak takip edilmiştir. Analog olarak gözlenen Brownian hareketi dijital ortama aktarılır ve gerekli görüntü işleme algoritmalarıyla analizleri gerçekleştirilir.

Dijital video mikroskop kristallerdeki iki ve üç boyutlu faz geçişi gibi önemli dinamik süreçlerde kullanılan bir tekniktir. Tipik bir video tabanlı deneyde zamanın bir dizisi olarak mikroskoptan alınan görüntüler CCD (Charge Coupled Device) veya CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) çipli kamera aracılığıyla görüntülenir ve görüntüler kaydedilir. Video görüntüleri görüntü tutucu (frame grabber) ile donatılmış bilgisayar yardımıyla dijitalleştirilir. Dijitalleştirilmiş görüntüler daha sonra her bir karedeki mikrojel parçacıkların konumlarını tespit etmek için analiz edilir.

Aynı anda çok sayıda birkaç mikron büyüklüğündeki parçacıkları izlemeye olanak tanıyan bu teknik J. C. Crocker ve D. G. Grier (1996) tarafından karmaşık yapıli sistemlerin dinamik süreçlerini incelemek amacıyla geliştirildi (Crocker ve Grier 1994). Dijital video mikroskopde parçacıkların hareketleri doğrudan kaydedilir ve bu hareketler görüntü işleme programları kullanılarak analiz edilip ortalama kare yer değiştirmeye (MSD) dönüştürülür. Parçacıkların takibi konusunda değerli bir kaynak sunan E. R. Weeks, J. C. Crocker ve grubunun parçacık izleme yöntemlerinden yararlanılacak olup sistemimiz için yeni algoritmalar geliştirilecektir (Crocker vd 2000). Parçacık izleme ile ilgili geliştirilen kodlar IDL (Interactive Data Language) yazılım dilinde yazılmıştır.

Dijital video mikroskopun ilgili frekans aralığı 100 Hz 'den düşük olup bu frekans aralığı videonun hızıyla sınırlandırılmıştır. Bu teknikle eş zamanlı olarak çok sayıda mikrojel parçacığının takibinden her bir parçacığın tek tek izi korunarak ayrı ayrı MSD değerinin elde edilmesinin yanı sıra bütün bir topluluk üzerinden alınan ortalama ile ortalama MSD değeri de elde edilebilir. Elde edilen bu değerler mikrojel parçacıklarının içinde bulunduğu ortamın özellikleri hakkında bilgiler içermektedir. **Şekil 3.8.**'de dijital video mikroskopta yer alan tipik bir parçacık izleme aşaması verilmiştir.



Şekil 3.8. Parçacık izleme deneyinin şematik gösterimi (Chen 2010).

Görüntü analiz tekniği olarak dijital video mikroskop tek başına koloit sistemler hakkında bazı bilgileri ortaya çıkarır ve koloit kristallerin görüntüleri yapısal düzenlemeleri anlamak adına yararlıdır (Habdas ve Weeks 2002). Özellikle koloit parçacıklarının içinde buldukları ortamda yaptıkları Brownian hareketinin analizi, sistemin faz geçiş dinamiği ve parçacıkların aralarındaki etkileşimler hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Dijital video mikroskopta ortamdaki parçacıkların merkezleri parlaklık ağırlıklı olarak hesaplanmaktadır. Parçacıkların konumları orijinal görüntüdeki gürültü ve parçacık başına düşen piksel sayısı ile sınırlandırılır ve parlaklık ağırlıklı merkezleri yaklaşık 10-30 nm kadar doğrulukla tespit edilebilmektedir (Habdas ve Weeks 2002).

3.5.2. Görüntü analizi

Işık mikroskopi kullanılarak alınan görüntüler dizini analog ortamdaki dijital ortama aktarılırken görüntülerde ortam ve kamera kaynaklı gürültüler bulunabilmektedir. Sistem hakkında sağlıklı bilgiler edinmek adına görüntüler bütünü söz konusu gürültülerden arındırılmalıdır. Gürültülerden arındırma işlemleri, görüntü analizi ve sistemin analizi için yapılan hesaplamalar IDL yazılım dili ile gerçekleştirilmiştir.

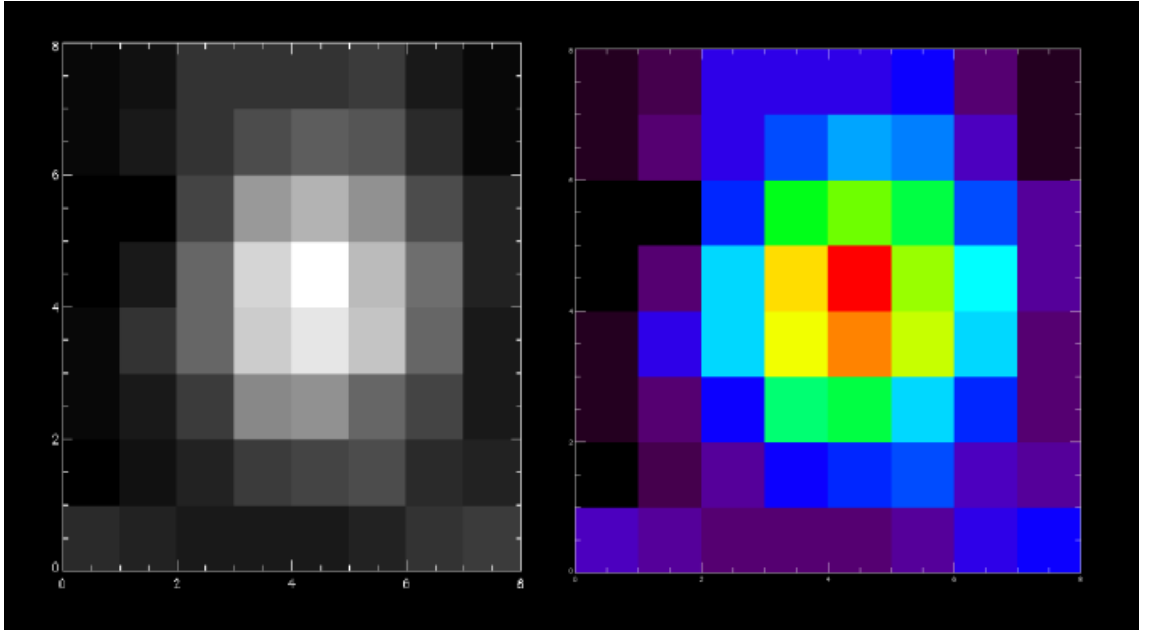
Şekil 3.6.'deki süreçten geçirilerek gözlenen mikrojel parçacıklarının ışık mikroskopi altındaki yerel dizimleri de **Şekil 4.11.**'deki gibidir. Işığın dalga boyuyla sınırlı uzaysal çözünürlüğe sahip binlerce mikrojel parçacığı yakalanmıştır. Bu çalışmada tek bir video görüntü karesinin kullanılabilir kısmı dikeyde 960 piksel, yatayda 600 pikselden oluşmaktadır. IDL kullanılarak gerçekleştirilen görüntü analiz süreci aşağıdaki gibi üç adımdan oluşur:

- I. Görüntü kusurlarını düzeltme
- II. Parçacıkların konumunu bulma
- III. Konum bilgisinden parçacık izlerini elde etme

Görüntü Kusurlarını Filtreleme:

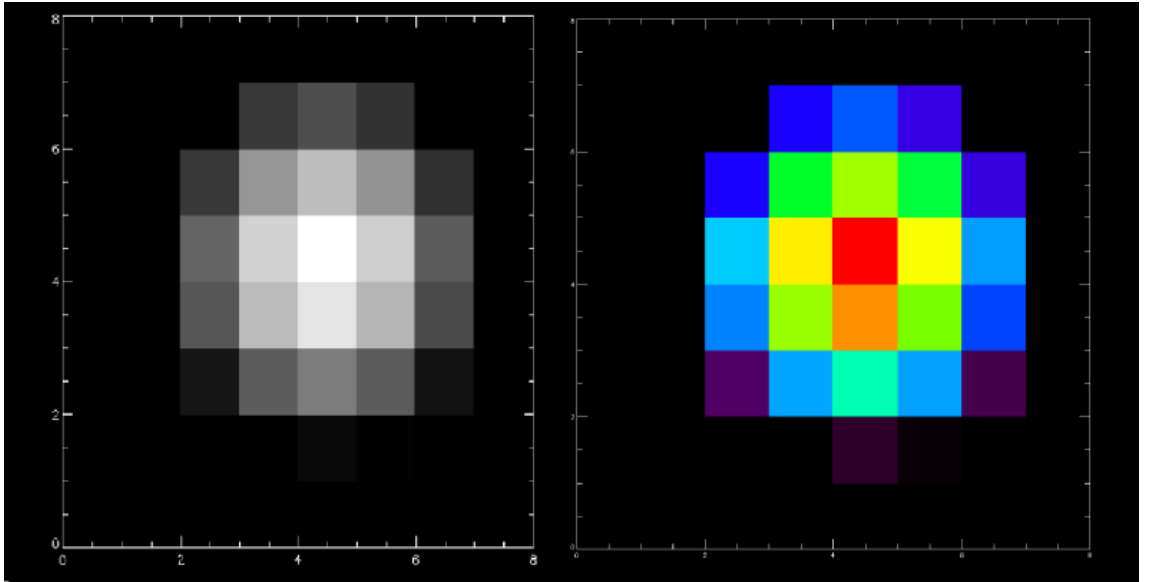
37.2°C'de bulunan mikrojel parçacıklar kamera yardımıyla saniyede 30 görüntü yakalayarak toplamda 10000 görüntü karesi olacak şekilde 'tiff' formatında kaydedilmiştir. **Şekil 4.11.**'de herhangi bir şekilde işlem görmemiş orijinal görüntü karesi yer almaktadır. Yüksek görüntü kalitesine sahip bu görüntü arka planda kademeli olarak değişen karlı bir görüntüye sahip olması gibi bir dizi gürültü içermektedir. Tiff görüntüsündeki gürültülerden arınmak için filtreleme işlemi yapılır (Crocker ve Grier 1996).

Görüntüyü gürültülerden arındırmak için **Şekil 4.11.**'e uygulanan filtreleme işlemiyle ortalama arka plan yoğunluğu ön plana çıkarılmıştır. Böylelikle orijinalde mikrojel parçacıklarının olduğu bölgeler keskin tepe noktalı dairesel parlaklıklar ile düşük yoğunluklu arka plan elde edilmiştir (**Şekil ??**). **Şekil 3.9.**'da tek bir mikrojel parçacığının hem siyah-beyaz hem de sonradan renklendirilmiş halde işlenmemiş görüntüsü bulunmaktadır. Yaklaşık 5 piksellik çapa sahip olan mikrojel parçacığının görüntüsünü gürültülerden arındırmak için kendisinden 2 piksel daha büyük olan 7 piksel çapında Gauss maskesi ile çarpılmıştır. Arka plandaki gürültüden arındırılan görüntünün siyah-beyaz ve sonradan renklendirilmiş haldeki görüntüsü **Şekil 3.10.**'de verilmiştir.



Şekil 3.9. İşlenmemiş halde bulunan tek bir mikro jel parçacığının siyah beyaz ve sonradan renklendirilmiş görüntüsü.

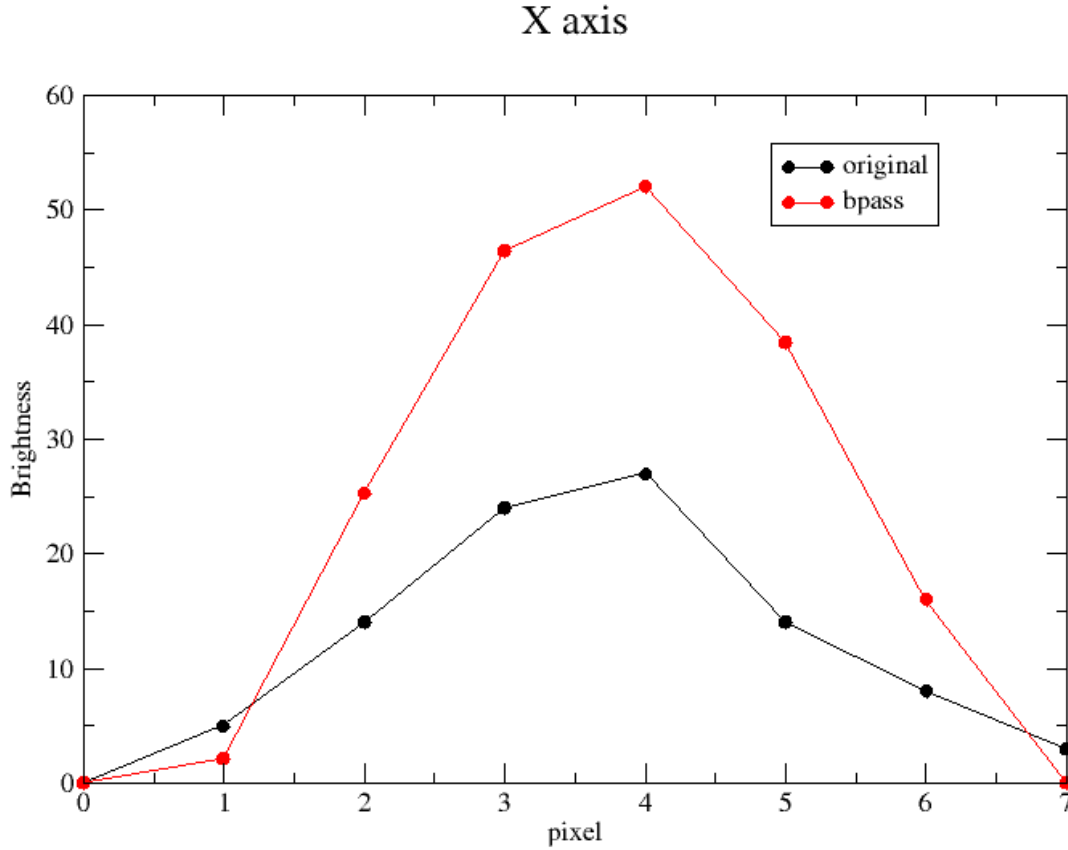
Gürültülü görüntü Gauss maskesi ile çarpılarak karanlık bir arka plan elde edilerek, parçacık merkezleri daha parlak hale getirilmiştir.



Şekil 3.10. 7 piksel büyüklüğündeki Gauss maskesi ile çarpılarak arka plandaki gürültüden arındırılan tek bir mikrojel parçacığı **a)** Siyah-beyaz; **b)** Sonradan renklendirilmiş.

Gauss maskesi ile çarpılarak elde edilen filtreli görüntüdeki en yüksek parlaklık seviyesi işlenmemiş görüntüdeki en yüksek parlaklık seviyesinden daha fazladır. **Şekil 3.9.**

ve **Şekil 3.10.** ile verilen tek bir mikrojel parçacığının işlenmemiş görüntüsünde x eksenine karşılık gelen piksel değerlerinin aydınlık seviyesi (siyah noktalı çizgi) ile işlenmiş görüntünün piksel değerlerine karşılık gelen aydınlık seviyesi (kırmızı noktalı çizgi) gösterilmiştir (**Şekil 3.11.**).



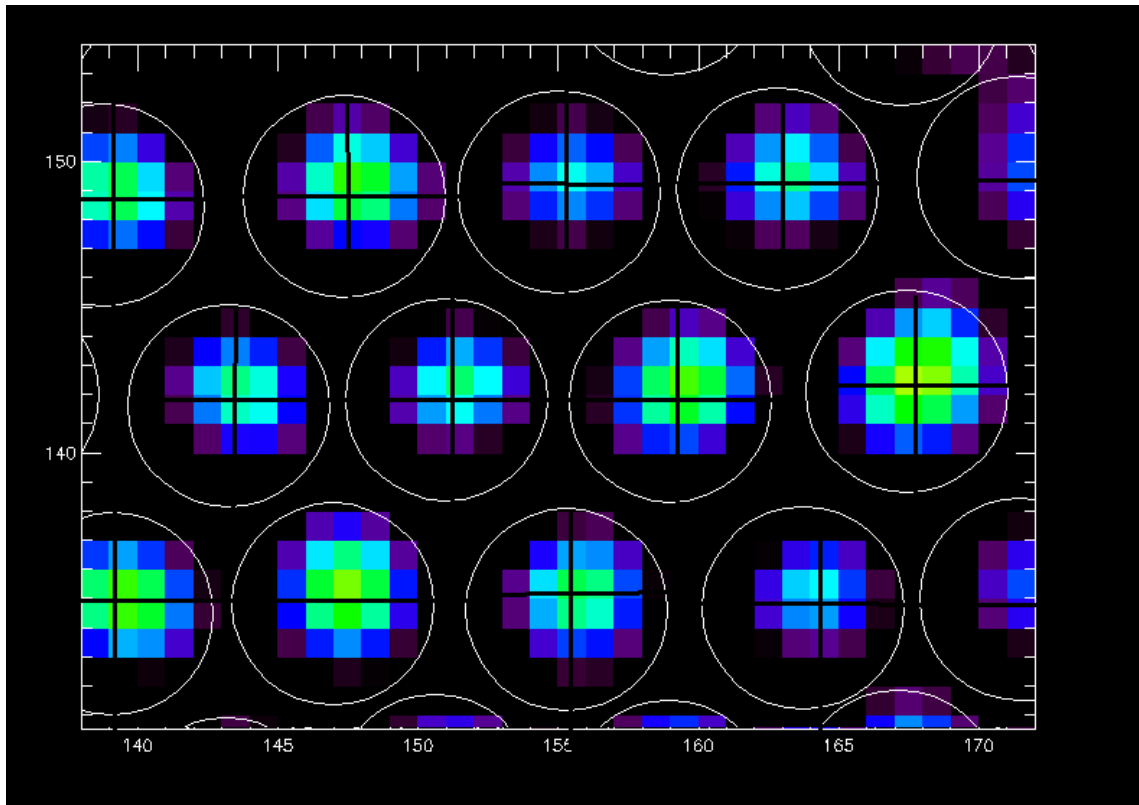
Şekil 3.11. X eksenlerinde piksellere karşılık gelen işlenmemiş (siyah noktalı çizgi) ve işlenmiş görüntünün (kırmızı noktalı çizgi) aydınlık seviyeleri.

Filtreleme işlemi bir sonraki aşamada parçacık konumlarını piksel altı hassasiyetle bulmak için önemli bir adımdır.

3.5.3. Parçacık konumlarının bulunması

Filtreleme işlemi kullanılarak tek bir parçacık için yapılan işlemler tüm görüntü üzerine uygulanarak gürültünün en aza indiği karanlık bir arka plan üzerinde daha parlak piksel değerleri olan görüntü elde edildi. Bir önceki aşamada parçacığa geçirilen maskenin merkezi dışında kalan alanlar parçacık konumunu en hassas şekilde tespit etmek için kullanılmaktadır (Crocker ve Grier 1996). Mikrojel parçacıklarının konumları tespit edilirken işlenmemiş görüntüdeki parçacıklara uygulanan Gauss maskesinin merkez parlak-

lık konumu her bir parçacık için hesaplanır. Aynı parçacık üzerinden birden fazla merkez bulmaktan kaçınmak ve parçacık konumlarını bulurken hatayı en aza indirmek için bu aşamada kullanılan maskenin boyutu ya filtreleme adımında kullanılan Gauss maskesinin çapı kadar ya da maskenin bir kaç piksel büyüğünde oluşturulmalıdır. Örneğin 7 ya da 9 piksellik bir alanı kaplayan parçacık için kullanılacak maske boyutunun 11 piksel seçilmesi konum bulmadaki hatayı minimuma indirmeye yardımcı olur (Crocker ve Hoffman 2007). **Şekil 3.12.**'de x eksenini 138-172 piksel ile y eksenini 130-154 piksel arasında kalan mikro jel parçacıklarının konumlarını bulmak için 7 piksel çapında maske kullanıldı.



Şekil 3.12. Konumları belli olan mikrojel parçacıklarının merkezi parlaklık konumlarının tespit edilmesi.

Örneklendirme amaçlı belirli piksel aralığında merkezleri bulunup daire içine alma işlemi **Şekil 3.12.**'deki bütün mikrojel parçacıkları için yapılmıştır. Parçacıkların parlaklık merkez konumları tespit edilirken Gauss maskesi uygulanan bölgede bulunan parçacıkların parlaklık merkezli konumlarının yanı sıra parçacıkların merkez parlaklık değerleri, yarıçapları ve eksantrisite değerleri de bir sonraki aşamada kullanılmak üzere hesaplandı.

3.5.4. Konumlardan parçacık izlerinin elde edilmesi

Mikrojel parçacıklarının görüntüsü 2x2 binleme ile saniyede yaklaşık 30 görüntü karesi yakalanarak toplamda yaklaşık 10000 görüntü karesi olacak şekilde 6 dakikalık video kaydı alınmıştır. Tek bir görüntü karesine uygulanan aşamaların her biri 10.000 görüntü karesine uygulanarak, her bir görüntü karesi içinde bulunan mikrojel parçacıklarının parlaklık merkezlerinden konumları hassas bir şekilde hesaplandı. Elde edilen konum bilgileri kullanılarak her bir görüntüdeki parçacık konumu, bir görüntü karesi sonrasındaki parçacık konumu ile birleştirilerek **Şekil 4.14.a**'daki gibi izler oluşturuldu. 10.000 görüntü karesinde bulunan ve konumları bilinip izi oluşturulan her bir parçacığa özgü kimlik numarası oluşturuldu. Örneğin z eksenini mikroskopun odaklama derinliğini temsil etmek üzere 21177 numaralı parçacığa ait x ve y eksenlerindeki konum bilgisi **Şekil 4.14.b** 'deki gibi oluşturulmuştur.

Kamera gürültüsündeki rastgele dalgalanmaların görüntü kareleri içinde parçacıkmiş gibi algılanan parlaklıklara yol açması gibi karşılaşılan belirli durumlar vardır. Ancak parçacıkmiş gibi algılanan parlaklık merkezleri, kendisinden sonraki merkezle eşleştirildiklerinde ortaya çıkan ya iz çok küçüktür ya da hiç oluşmaz. Kısacası gürültüden kaynaklı parlaklık merkezleri çok az sayıda karelerde görünse dahi ortaya çıkan küçük izlerden kolayca fark edilip geliştirilen kod yardımıyla elemek mümkündür.

Şekil 4.15.'da aynı parçacığın görüntü kaymasının düzeltilmiş hali bulunmaktadır. Bu düzenleme bütün parçacıklar için yapılmıştır. X ve Y eksenindeki konumu sinüsoidal gürültüden arındırılmış ve izler daha izotropik hale gelmiştir.

3.6. MSD Hesaplama

Optik sistemdeki kameranın piksel büyüklüğü 114 nm olduğu için ve parçacık konumları piksel altı hassasiyet ile belirlendiğinden dolayı görüntülerde, gözle fark edilmeyen 3 boyutta kaymalar meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla belli bir süre sonra görüntü karesini x, y (mikroskop tabla koordinatları) ve z (mikroskop objektifin kristal katmanına olan uzaklığı) doğrultularını el ile ayarlamak gerekmektedir. Bu sebepten dolayı elde edilen veriler her 30 saniyede 1000 görüntü karesi olarak ve bu adım 10 kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Böylelikle her bir sıcaklık için 10000 görüntü karesi alınmıştır.

Kristaldeki bölgesel düzensizlikten dolayı kusurlar oluşmaktadır. Bazı parçacıklar odak katmanından uzaklaşarak komşu parçacıkların ışık şiddeti seviyelerinden daha düşük ışık şiddetine sahip olmaktadır. Bundan dolayı görüntülerdeki çoğu parçacığın ko-

numlarını bulmak için kullanılan bandpass filtre parametreleri bu parçacıkların konumlarını tespit etmek için uygun olmamaktadır. Bir görüntü karesinde yaklaşık 10000 adet parçacık bulunmakta ve bunun %60 civarı tamamen 1000 görüntü karesi boyunca takip edilebilmekte diğerleri en az 1 veya daha fazla karede gözden kaybolmaktadır.

3.6.1. Farklı sıcakıklarda elde edilen MSD ve elastik değerler

Lindemann Kriteri: Yığın erime mekanizmasını açıklayan ilk teori, erime geçişini açıklamak için kristalde atomların titreşimini kullanan Lindemann tarafından önerilmiştir (Lindeman 1910). Katı maddenin sıcaklığı arttığında ortalama termal titreşim genliği de artar. Bir noktada titreşimin genliği o kadar büyük olur ki, atomlar en yakın komşularının alanlarını istila etmeye başlar bu şekilde de erime süreci başlamış olur. Modele dayalı niceliksel hesaplamalar kolay değildir, bu nedenle Lindemann basit bir kriter önermiştir, ortalama titreşim genliğinin karekökü $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ belirli bir eşik değerini aştığında erime beklenebilir. Tüm atomların, aynı frekans ile denge pozisyonları etrafında titreştiğini varsayarak, ortalama termal titreşim enerjisi, **Eşitlik (3.23)**'e dayanarak hesaplanabilir:

$$E = m4\Pi^2V^2 \langle \Delta r^2 \rangle = k_B T \quad (3.23)$$

Eşitlik (3.23)'de m atomik kütle, V , Einstein frekansıdır, $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ termal titreşim genliğinin kare ortalamasının karekökü ve T mutlak sıcaklıktır. Lindemann kriteri kullanılarak, $\langle \Delta r^2 \rangle = \delta a^2$ ifadesinde δ 'nin Lindemann sabiti olarak alınması ile erime sıcaklık değeri tahmin edebilir:

$$T_m = \frac{4\Pi^2 m \delta a^2}{k_B} \quad (3.24)$$

Eşitlik (3.24)'de Lindemann sabiti δ 'nin, benzer yapıya sahip kristaller için aynı olduğu varsayılmıştır, dolayısıyla bu sabit belirli bir kristalin erime sıcaklığından hesaplanabilir. **Şekil 2.6.**'de gösterildiği gibi Grimval ve Sjodin'in yaptığı çalışma sonucunda δ 'nin sabit olmadığı gösterilmiştir (Grimval ve Sjodin 1974).

Kristallerde kullanılan Lindemann parametresi, L , MSD verilerinden de elde edilebilir (**Eşitlik (3.25)**). Burada $\langle \Delta r^2(\tau \rightarrow \infty) \rangle$ ifadesi MSD değerinin sabit bir değere

ulaştığı değerdir. r_{nn} parametresi komşu parçacıklar arası mesafe olan örgü sabitidir. Sistemimiz için örgü sabiti $a = 0.92\mu m$ olarak ölçülmüştür.

$$\mathbf{L} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{3}{4} \langle \Delta r^2(\tau \rightarrow \infty) \rangle} \quad (3.25)$$

3.7. $g(r)$ Çift Korelasyon Fonksiyonu

Faz geçişleri, $g(r)$ çift korelasyon fonksiyonunun sıcaklığa göre değişimi incelenerek incelenebilir. Deneysel çalışmalarda teorik kusursuz kristalden sapmalar $g(r)$ dağılımlarının genişliğini artırır. $g(r)$ fonksiyonunu detaylı bir şekilde incelenmesi ile kristal yapının erimeye doğru değişimi ölçülebilir. (Raveche vd 1974; Hansen ve Verlet 1969). Merkezde yer alan parçacığın birinci komşu yoğunluğunun, yani ilk tepenin maksimum değerinin ikinci ve üçüncü komşu arasındaki mesafedeki yoğunluğa oranı sıcaklığa göre değişmektedir.

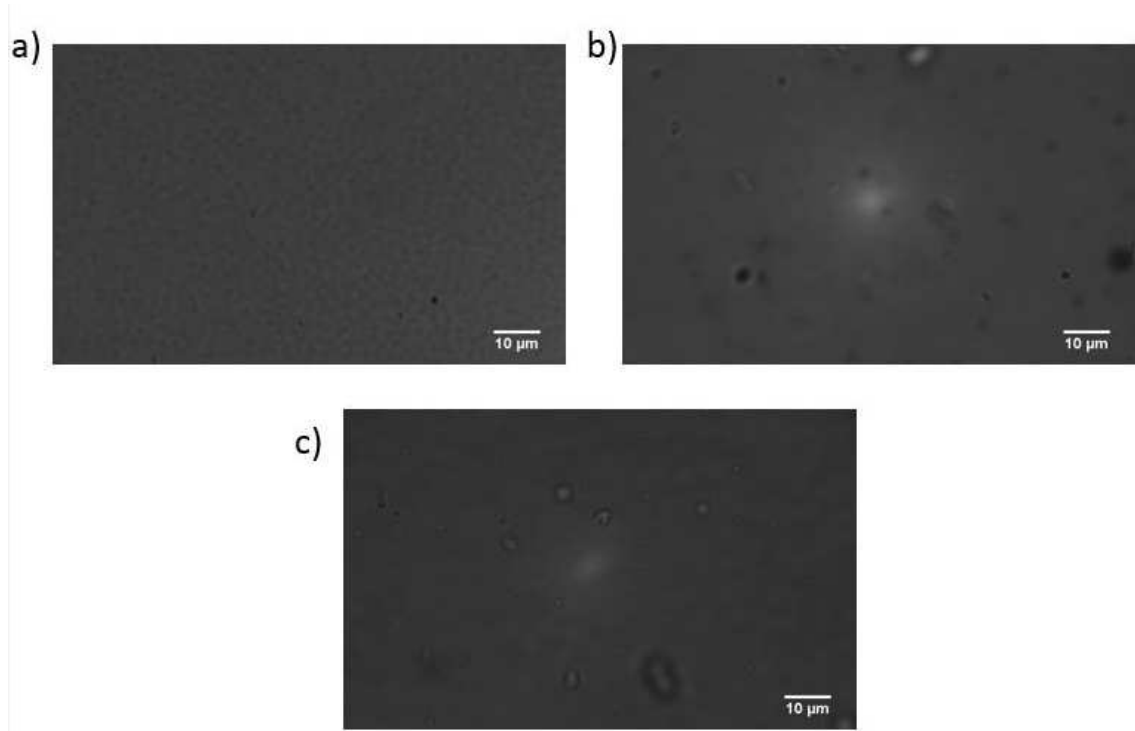
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Parçacık Sentezi

4.1.1. PNIPAM ve PEGMA sentezi

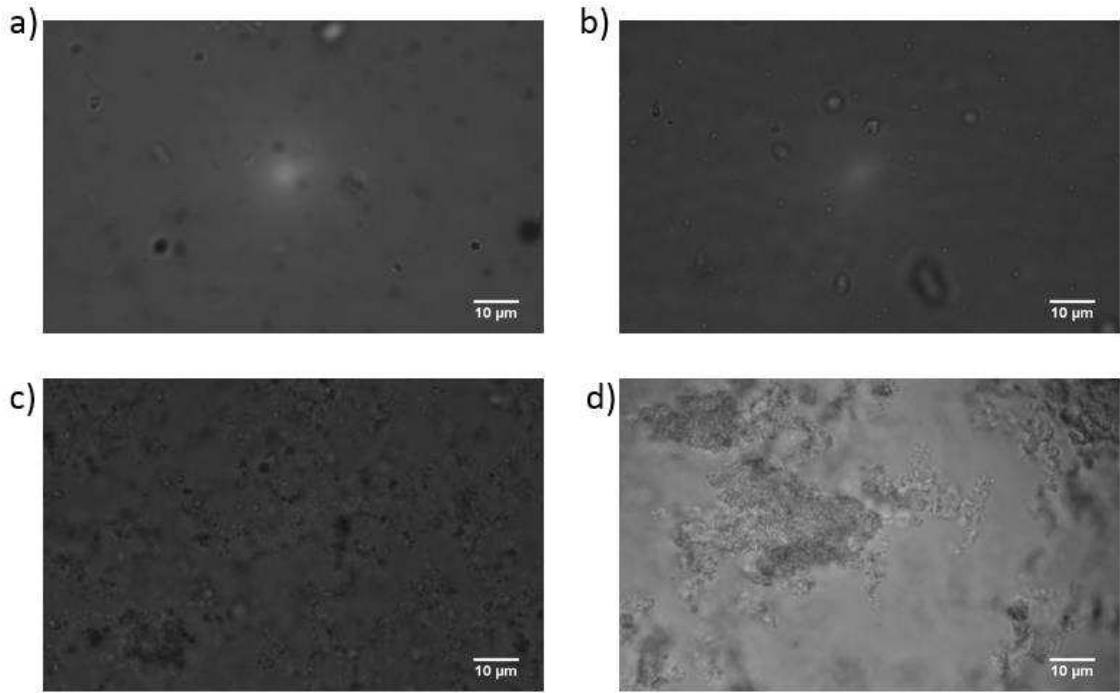
Sezntezlenen PNIPAM ve PEGMA mikrojel parçacıklarından yalnızca PNIPAM grubu ile kristal yapı oluşturulabilmiş fakat PEGMA grubu ile kristal yapı oluşturulamamıştır. PEGMA mikrojel parçacıkları ile kristal yapı oluşturamamızın en büyük nedeni PEGMA mikrojeli içindeki birbirlerine çok fazla yapışmış durumda olan polimer gruplarının temizlenememiş olmasıdır. PNIPAM mikrojel parçacıkları ile oluşturduğumuz kristal yapıyı eş zamanlı olarak sıcaklığını değiştirerek katı-sıvı faz geçişleri video mikroskop yöntemi ile gözlemlenmiştir. Bu gözlem sonucunda numunenin yaklaşık olarak $36^{\circ}C$ 'de hücrenin her bölgesinde olmasa da bir çok bölgesinde erime gerçekleştiğini ve yaklaşık $31 - 32^{\circ}C$ 'de bölgesel olarak düzenli kristal yapıya geçme durumunu gözlemlenmiştir.

1.ve 2. Grup sentezlenen PNIPAM'ların mikroskop altındaki görüntüleri **Şekil 4.1.**'de verilmiştir.



Şekil 4.1. a) PNIPAM (1.grup); b) PNIPAM 1mikron (2.grup); c) PNIPAM 2 mikron (2.grup).

Sentezlenen PNIPAM parçacıklarının kararlılığı PEGMA parçacıklarına göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (**Şekil 4.2.**). 1 mikron çaplı PNIPAM parçacıklarında ge-

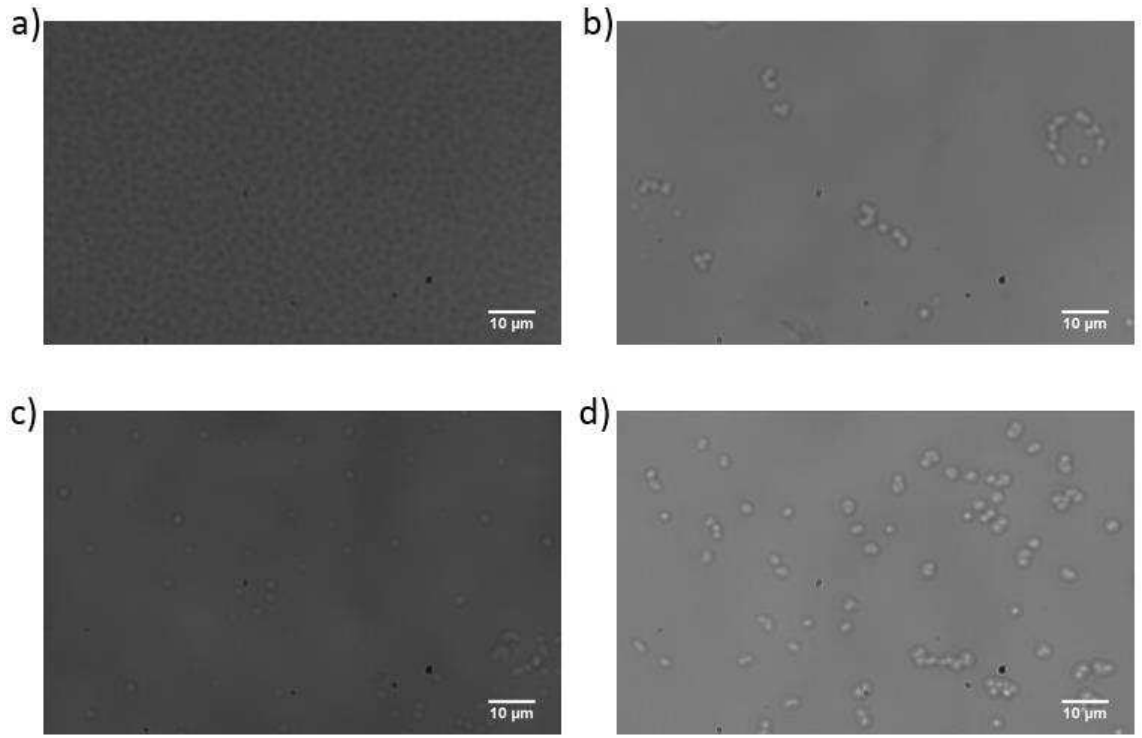


Şekil 4.2. a) PNIPAM 1 mikron; b) PNIPAM 2 mikron; c) PEGMA 1 mikron; d) PEGMA 2 mikron.

nel sorun parçacıkların mikroskop altında gözlenememesidir (Şekil 4.1.b,c). Gözlenebilen parçacıkların cam yüzeye de yapıştığı gözlemlenmiştir. Cam yüzeyleri hidrofilik ve hidrofobik özellik taşıyacak şekilde farklı temizleme prosedürlerinden geçirilmiş fakat yapışma sorunu tamamen aşılammıştır. Sentezlenen 2 mikronluk parçacıkların da birbirlerine ve cam yüzeye yapıştığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1.a). Sentezlenen 1 mikronluk PNIPAM parçacıklarından en az yapışan gruptan kristal oluşturulabilmiştir ve bu tez çalışmasında bu kristale ait ölçümler çalışılmıştır.

1. Grup, 2. Grup ve 3. Grup sentezlenen numuneler sırasıyla Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. Şekil 4.4.'de ise sentezlenen tüm grup PEGMA'ların birlikte gösterimi verilmektedir.

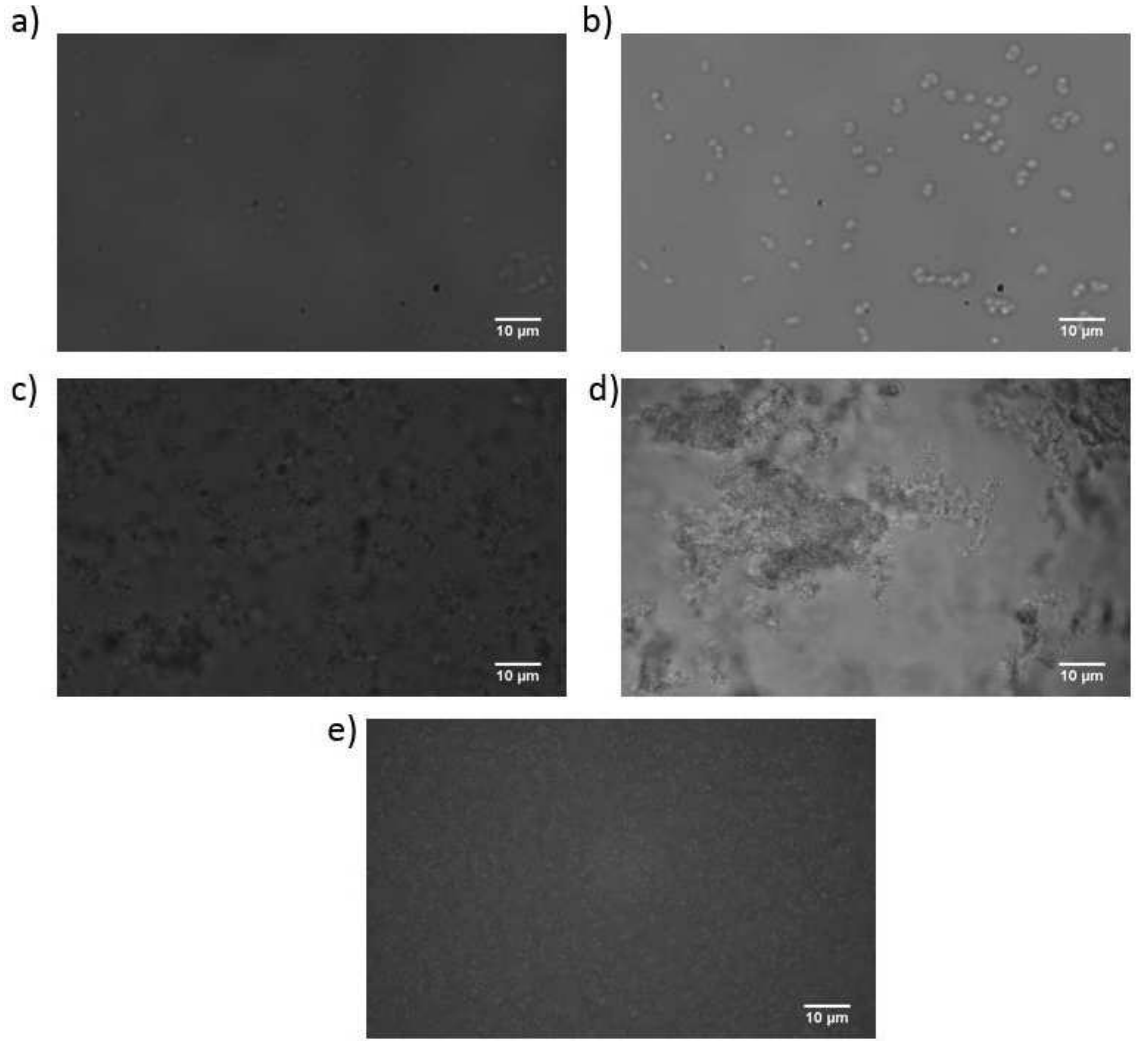
Sentezlenen PEGMA parçacıklarının kararlılığı PNIPAM parçacıklarından daha azdır (Şekil 4.2.). Dolayısıyla PEGMA parçacıkları kullanılarak kristal oluşturmak mümkün olmamıştır. 1 mikron parçacıklar hem kendilerine hem de cam lamel yüzeyine yapışmaktadır (Şekil 4.3.b,c,d ve Şekil 4.2.c,d). Sentezlenen 3. numunede de aynı sonuç açığa çıkmaktadır (Şekil 4.4.). İki saatten az olmamak üzere farklı sürelerde sonikasyon banyosunda bekletilen numunelerde bölgesel olarak ayrışmalar meydana gelmiş ama sonikasyondan hemen sonra ayrı olan parçacıklar zamanla yine birbirine yapışmaya başlamıştır



Şekil 4.3. a) PNIPAM; b) PEGMA 2 mikron süpernatant; c) PEGMA 1 mikron pelte; d) PEGMA 1 mikron süpernatant.

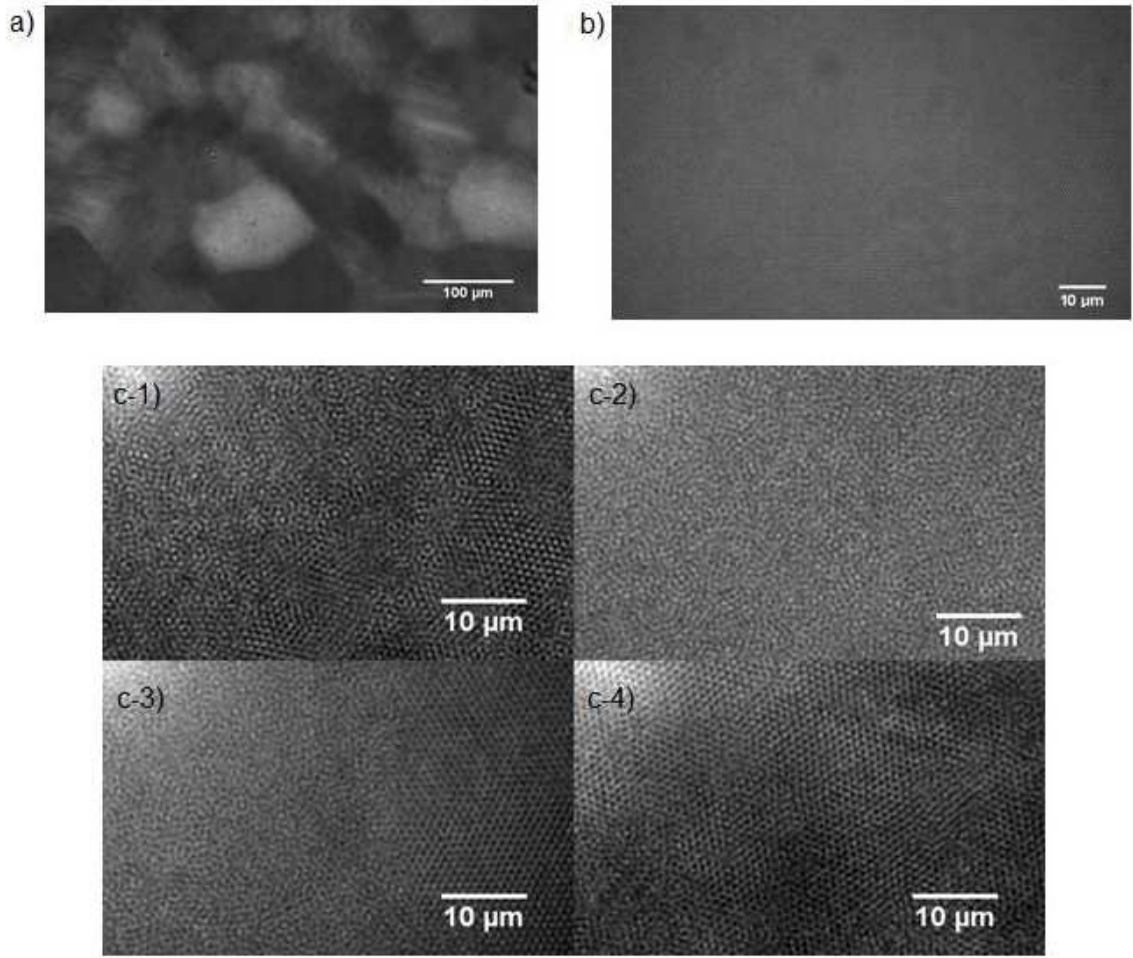


Şekil 4.4. PEGMA 2 mikron



Şekil 4.5. a) PEGMA 1 mikron (1.grup); b) PEGMA 2 mikron(1.grup); c) PEGMA 1 mikron (2.grup); d) PEGMA 2 mikron(2.grup); e) PEGMA 2 mikron (3.grup).

(Şekil 4.5.d,e). Isıya duyarlı PEGMA mikrojel parçacıkların yapışma veya topaklaşma probleminin nedeni parçacıkların yeterince kararlı olmamasıdır. Polietilen glikol zincirlerinin elektriksel nötralizasyon özellikleri nedeniyle sonuç parçacıkların zeta potansiyel değerleri düşer (Buyukserin vd. 2011). Bu durum da parçacıkların birbirlerine yapışmasına neden olabilmektedir.

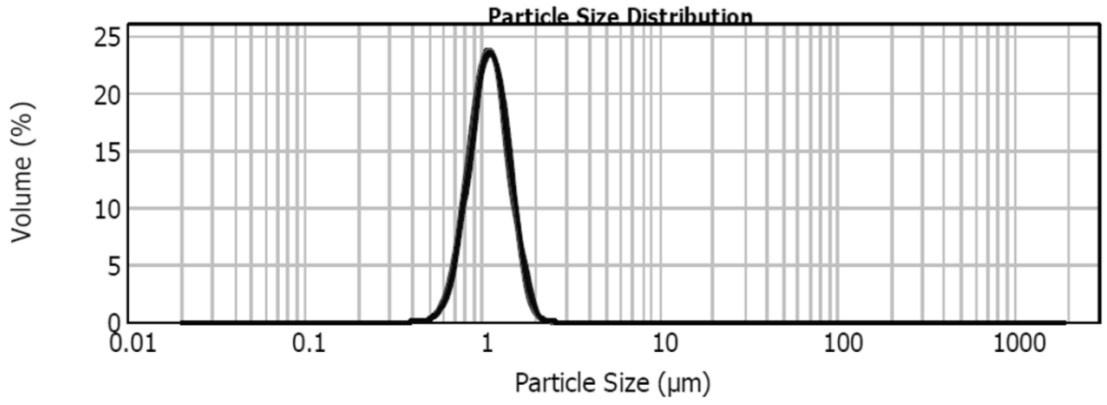


Şekil 4.6. PNIPAM kristallerinin a) 20x objektifteki; b) 100x yağ daldırmalı objektifteki görüntüsü c-1-2-3-4 ısıtma ve soğutma adımları ile amorf ve sıvı fazlar kristallere dönüşüyor.

Şekil 4.6.a ve **Şekil 4.6.b**'deki kristali elde etmek için örnek haznesi, mikroskop altında sıcaklık tavlama aşamalarına tabi tutulmuştur. Öncelikle amorf olan numune (**Şekil 4.6.c1**) ısıtılarak eriyik hale getirilmiş (**Şekil 4.6.c2**), daha sonra küçük sıcaklık adımları ile soğutularak kristalleşme tetiklenmiş (**Şekil 4.6.c3**) ve bu sıcaklıkta sabit tutularak kristal büyütülmüştür (**Şekil 4.6.c4**). Örnek haznesinin z yönündeki kalınlığı yani kısıtlanma mesafesi 100μ 'dir. Söz konusu kristal yığın kristal özelliklerini taşıyabilir. Bu tez çalışması ile hali hazırda devam eden kısıtlanma geometrileri ile karşılaştırma açısından önemli bir veri tabanı oluşturmak öngörülmüştür.

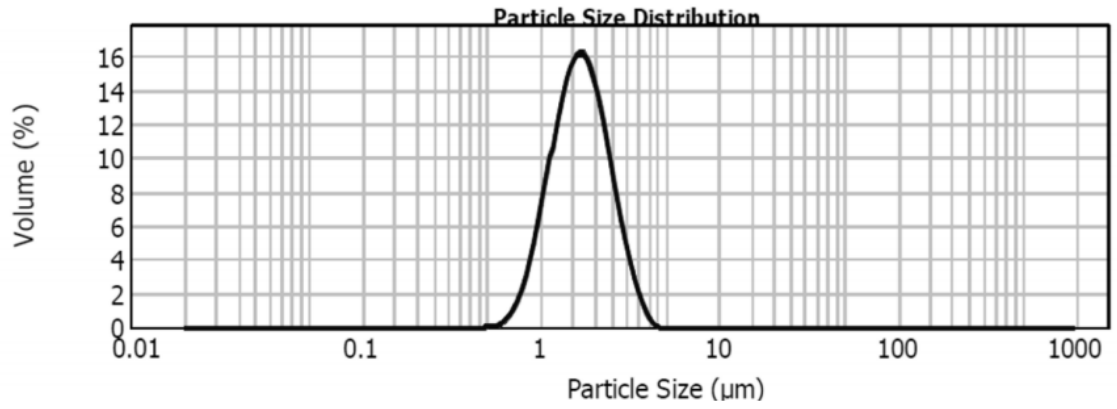
4.2. DLS Analizi

2 grup numunede bulunan PNIPAM parçacıkları, Mastersizer 2000 cihazı ile boyutları analiz edilerek ilk grupta bulunan PNIPAM'ın 1 mikron boyutunda olduğu görülmüştür.



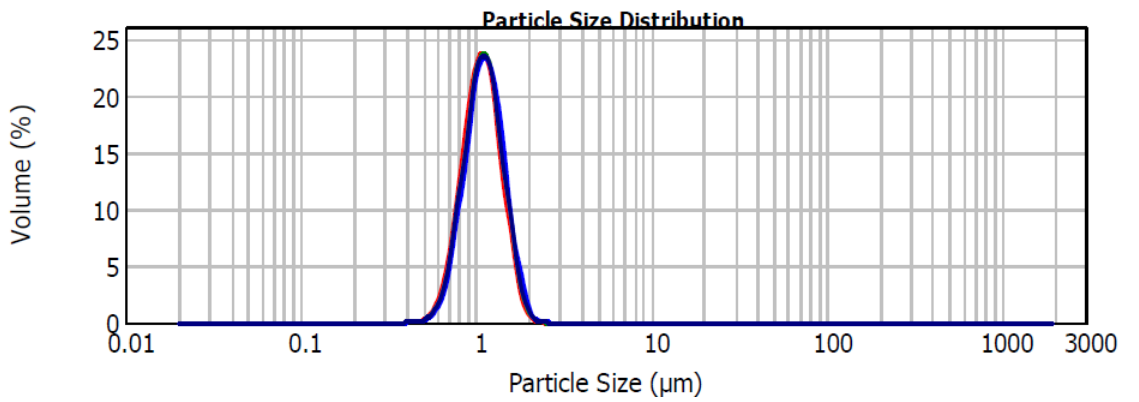
Şekil 4.7. Ortalama 1 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PNIPAM parçacıkları analizi.

İkinci grupda bulunan PNIPAM'ın ise 2 mikron boyutunda olduğu görülmüştür.



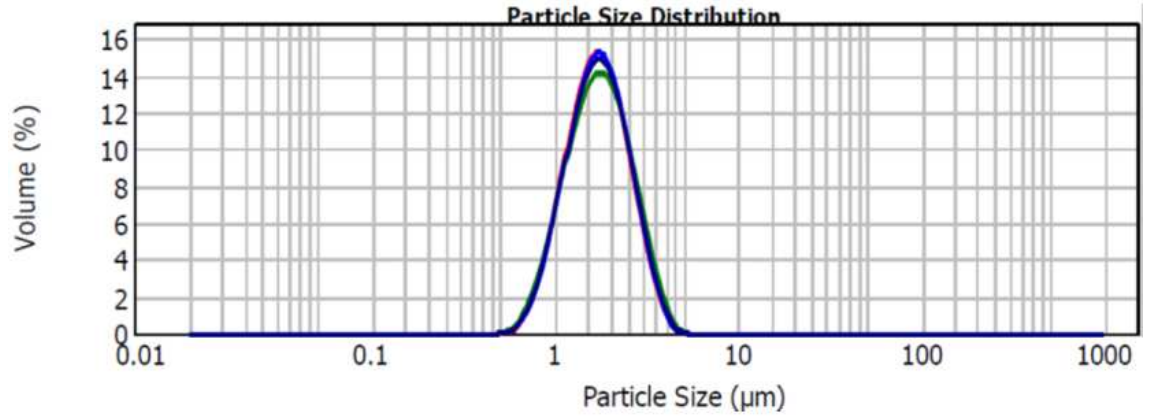
Şekil 4.8. Ortalama 2 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PNIPAM parçacıkları analizi.

2 grup numunede bulunan PEGMA parçacıkları, Mastersizer 2000 cihazı ile boyutları analiz edilerek ilk grupta bulunan PEGMA'ın 1 mikron boyutunda olduğu görülmüştür.



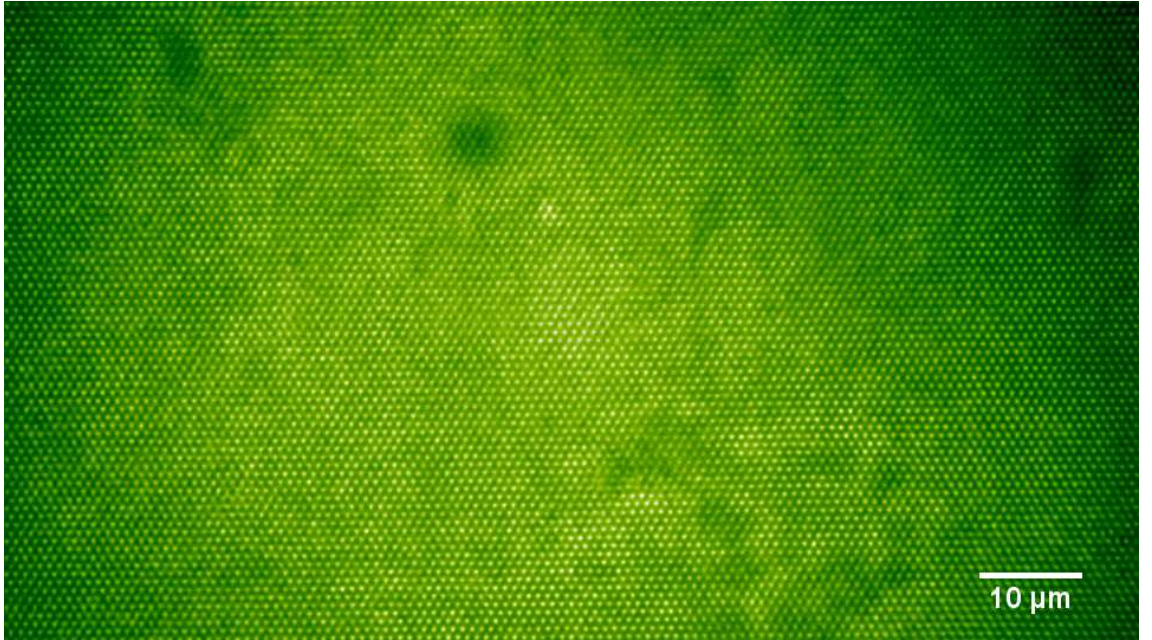
Şekil 4.9. Ortalama 1 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PEGMA polimer parçacıkları analizi.

İkinci grupta bulunan PEGMA'nın 2 mikron boyutunda olduğu görülmüştür.



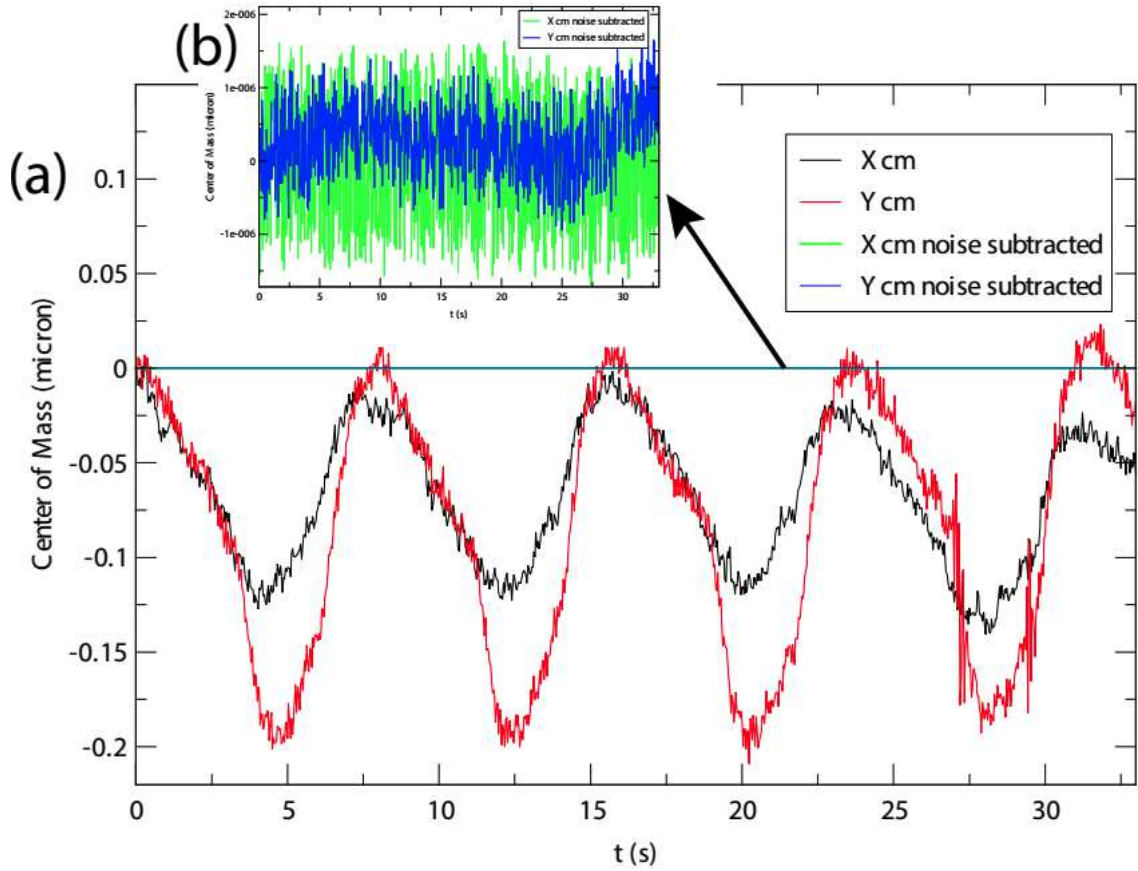
Şekil 4.10. Ortalama 2 mikron boyutlarında ısıya duyarlı PEGMA polimer parçacıkları analizi.

4.3. Görüntü Analizi



Şekil 4.11. Işık mikroskopu altında $29.7^{\circ}C$ 'de bulunan mikrojel parçacıklarının konumları.

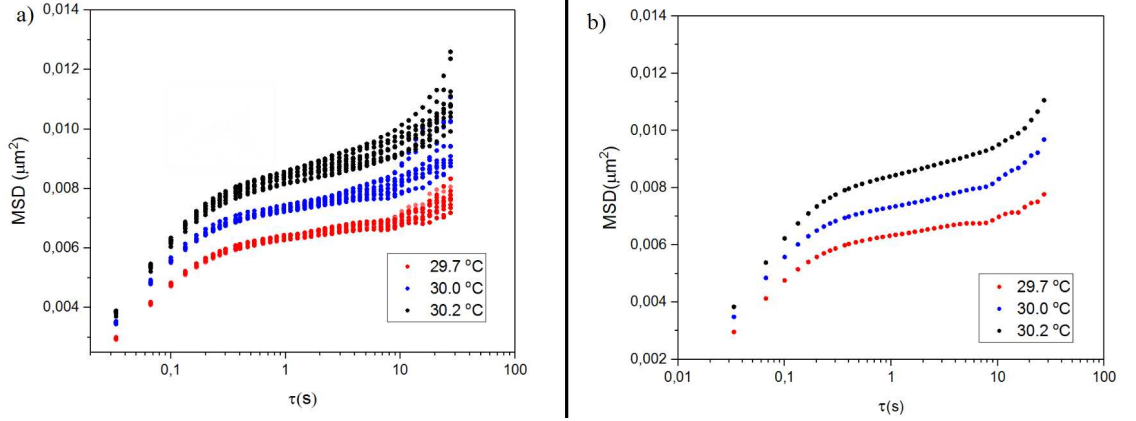
4.4. MSD Hesaplama, MSD elastisitesi ve Lindemann Parametresi



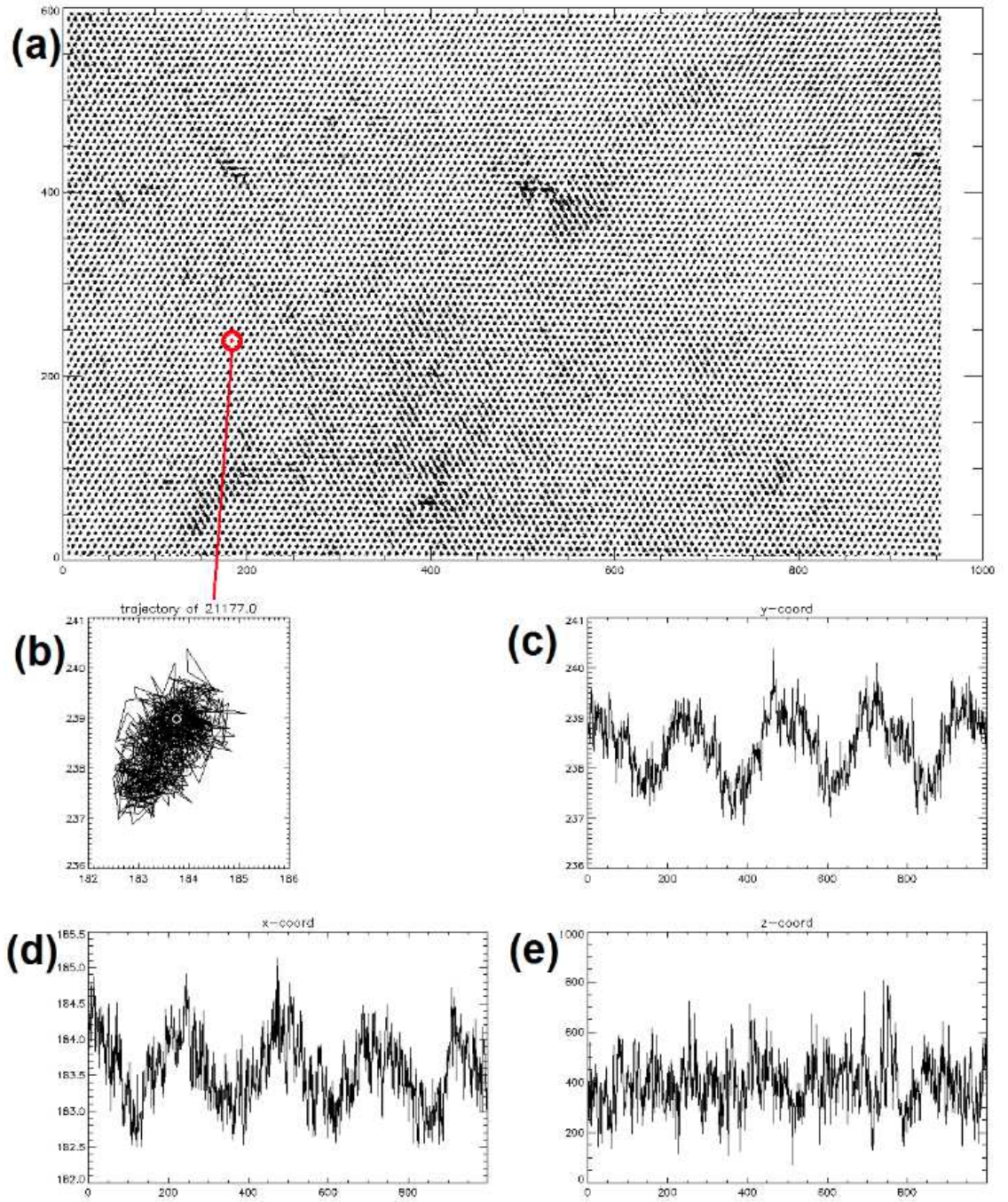
Şekil 4.12. a) Görüntünün kütle merkezinin X cm (siyah), Y cm (kırmızı) zamana göre değişimi. Görüntü kaymalardan arındırılıp düzelttikten sonra X cm (yeşil), Y cm (mavi); **b)** Görüntü kaymaları düzeltildikten sonra görüntünün kütle merkezinin büyütülmüş hali.

Parçacıkların konumları sistematik hataları da barındırabilmektedir. **Şekil 4.12.a** 'da yer alan bütün parçacıkların x ve y eksenindeki konumlarından ortalama bir değer hesaplanmış ve bu değerlere “görüntünün kütle merkezi” adı verilmiştir. X cm (siyah) x eksenindeki kütle merkezi, Y cm (kırmızı) y eksenindeki kütle merkezidir. Kütle merkezlerinin zaman göre değişiminden, x ve y eksenlerinde sırasıyla maksimum 0.1μ ve 0.2μ kadar kütle merkezlerinin kaydığı bulunmuştur. Ayrıca bu kaymanın sinüsoidal bir değişim olduğu da gözlenmiştir. Aynı durum tek bir parçacık için **Şekil 4.14.c** ve **Şekil 4.14.d**'de gözlenebilmektedir. Daha sonra her görüntünün kütle merkezi birbirine eşitlenerek, her bir parçacığın konum verilerinden bu fark çıkartılmıştır. Görüntü kaymaları düzeltildikten sonra tekrar kütle merkezleri hesaplanmış sifıra çok yakın değerler elde edilmiştir, X cm düzeltilmiş (yeşil) ve Y cm düzeltilmiş (mavi) olarak gösterilmektedir. **Şekil 4.12.b**'de ise bu düzeltilen kütle merkezlerinin zamana göre değişimi büyütülerek grafiği çizilmiştir, kayma değerleri $10^{-6}\mu$ civarındadır ve bu değer sifır olarak kabul edilebilir. Kapalı örnek

haznesinde bulunan kristalde parçacıkların konumlarında kaymalar meydana gelmez ve hesaplanan kütle merkezi konumlarının zamana göre sabit olması gerekmektedir. Dolayısıyla herhangi bir sapma, örnek haznesinin kaymasından kaynaklanmaktadır. Bu kaymanın sebebi mikroskobun tablasının sistematik olarak kayması, mikroskobun bulunduğu zeminin titreşimi, ısıtıcı tablanın genişleşip, küçülmesi veya başka bir elektronik sebepten kaynaklı olabilir.

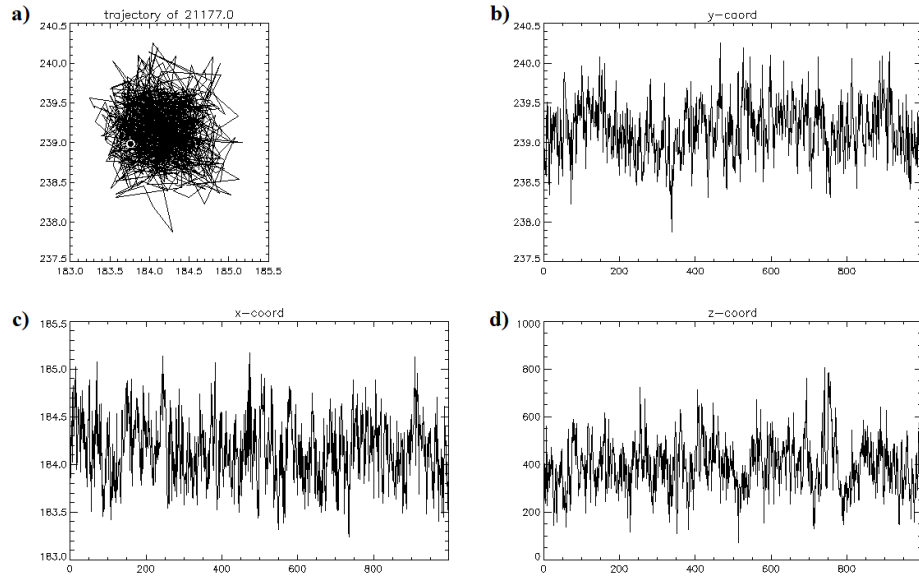


Şekil 4.13. a)Üç farklı sıcaklıktaki kristalin 10000 görüntünün MSD değerleri ;**b)**Üç farklı sıcaklıktaki kristalin ortalama MSD değerleri .

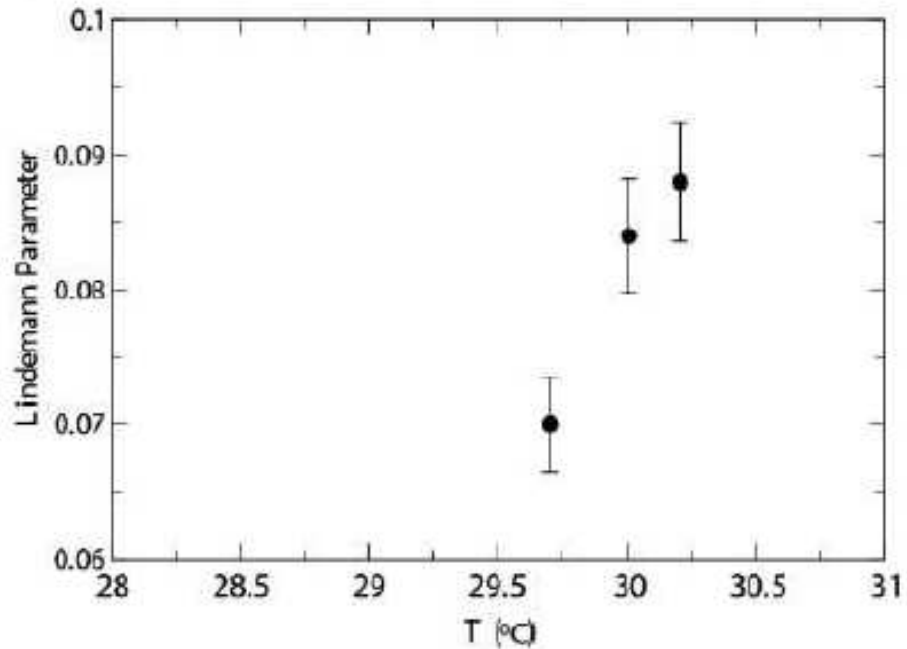


Şekil 4.14. a) Görüntü karesi içinde yer alan mikrojel parçacıkların izi; b) Kimlik numarası 21177 olan mikrojel parçacığının iki boyuttaki izi; c) Parçacığın Y konumunun zamana göre değişimi; d) Parçacığın X konumunun zamana göre değişimi; e) Parçacığın parlaklık seviyesinin zamana göre değişimi.

Görüntü kayması düzeltilmesinden sonra parçacıkların izleri tekrar düzenlenmiş ve MSD değerleri düzeltilmiş veriler kullanılarak yeniden elde edilmiştir.



Şekil 4.15. Görüntü karesi içinde yer alan mikrojel parçacıklarının görüntü kaymasından arındırıldıktan sonra. **a)** Kimlik numarası 21177 olan mikrojel parçacığının iki boyuttaki izi; **b)** Parçacığın Y konumunun zamana göre değişimi; **c)** Parçacığın X konumunun zamana göre değişimi; **d)** Parçacığın parlaklık seviyesinin zamana göre değişimi.



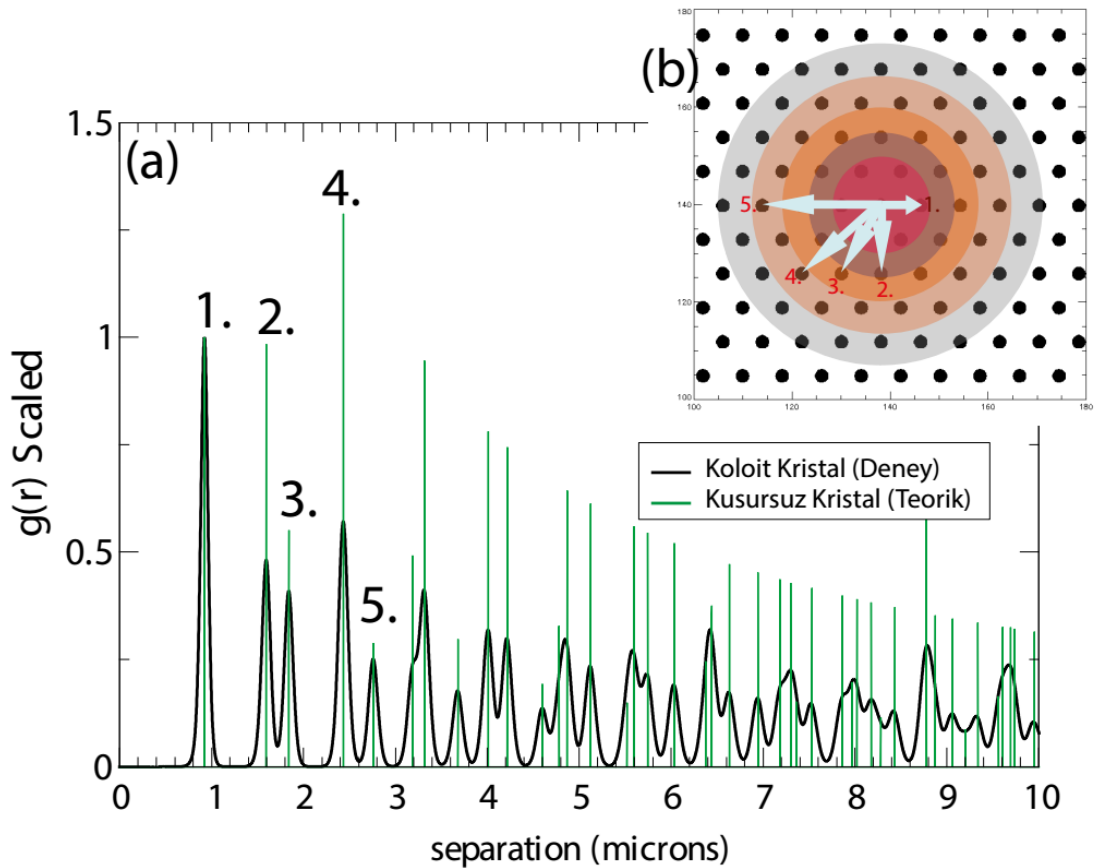
Şekil 4.16. Üç farklı sıcaklıktaki kristalin Lindemann parametresi değerleri.

Kristali oluşturan parçacıkların Brownian hareketleri komşu parçacıklar tarafından k1-

sıtlanır, böylece MSD eğrileri uzun zaman gecikmelerinde sabit bir değere doğru yakınsamaya başlar. Yakınsayan değerler $29.7^{\circ}C$ de $0.0056\mu m^2$, $30.0^{\circ}C$ derecede $0.0079\mu m^2$ ve $30.2^{\circ}C$ derecede $0.0088\mu m^2$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.13.a). Bu değerler ile aynı kristal için Lindemann parametreleri de hesaplanmıştır (Şekil 4.16.). Lindemann formülündeki ölçülen örgü parametresi $0.92\mu m$ değeri alınarak, Lindemann parametreleri $29.7^{\circ}C$ de %7, $30.0^{\circ}C$ de %8.4 ve $30.2^{\circ}C$ de %8.8 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.16.).

4.5. Çift Korelasyon Fonksiyonu

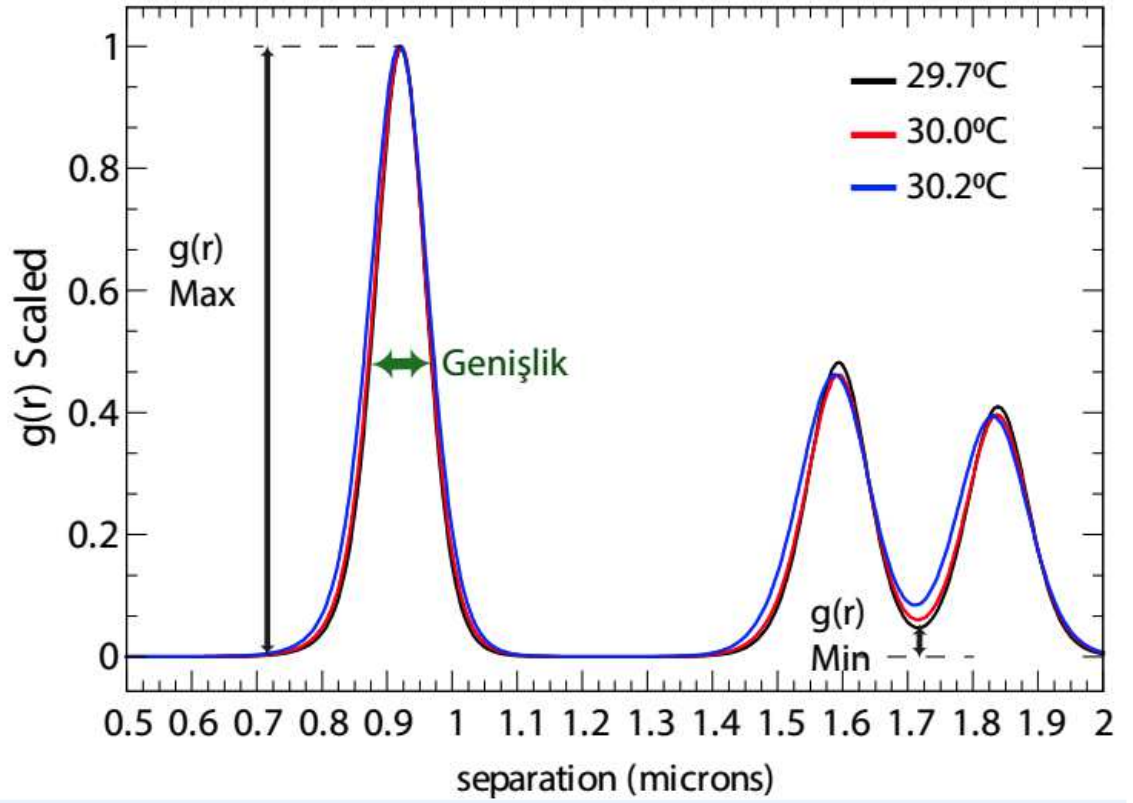
$g(r)$ fonksiyonlarından elde edilecek bir başka veri de kristalin yapısında meydana gelen değişikliklerdir. Şekil 4.18.'de verilen ilk tepe noktasının büyüklüğü ve ikinci üçüncü komşu arasındaki $g(r)$ fonksiyonunun minimum olduğu değerler arasındaki orandır. Kristalin erimeye doğru faz geçişine nicelik olarak açığa çıkan bu oran da Şekil 4.19.'de verilmiştir. Bu verilere göre maksimum ve minimum oranları sıcaklık arttıkça giderek azalmaktadır.



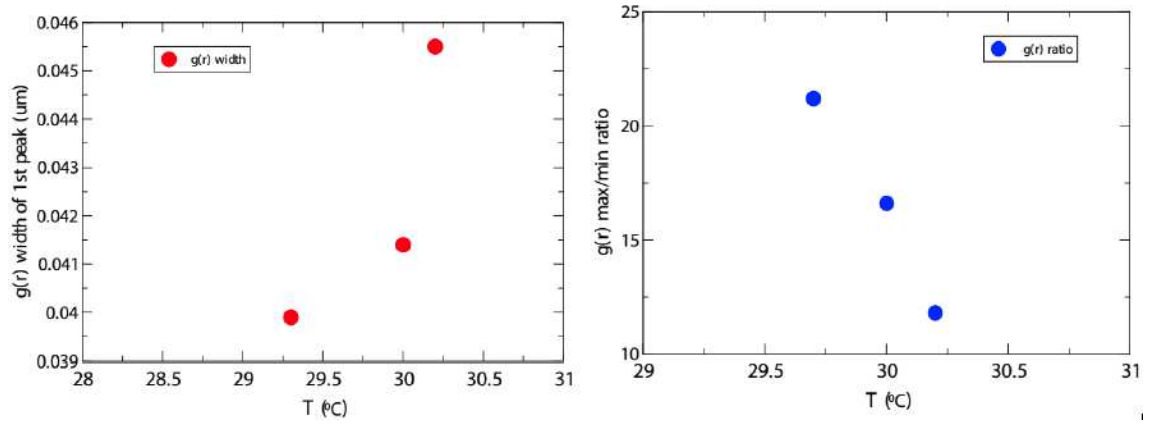
Şekil 4.17. a) Koloit kristallerden (siyah) ve aynı örgü parametresine sahip teorik kusursuz kristalden (yeşil) elde edilen çift korelasyon fonksiyonu; b) FCC kristalin 111 yüzeyi ve merkezdeki parçacığın en yakın ilk 5 komşu parçacıkları.

Şekil 4.17.'da en düşük sıcaklıkta elde edilen koloit kristalin $g(r)$ fonksiyonu siyah çizgi ile gösterilmiştir. Y eksenini, en yakın komşu parçacık yoğunluğu 1.0 değerine eşit olacak şekilde normalize edilmiştir. Bu verilerden en yakın komşu uzunluğu (**Şekil 4.17.a**'da 1. ile gösterilen), yani kristalin örgü parametresi, 8.07 piksel (0.92) olarak ölçülmüştür. **Şekil 4.17.a**'da sayılar ilk 5 yakın komşu parçacığa denk gelmektedir. $g(r)$ değerlerini doğru hesapladığımızı kontrol etmek için aynı örgü parametresine sahip teorik kristal oluşturulmuş, bu kusursuz kristale ait $g(r)$ fonksiyonu hesaplanmış ve deneysel verilerle daha kolay karşılaştırmak için en yakın komşu parçacıkların yoğunlukları (Y eksenini değeri) 1.0 değerine eşitlenmiştir. Bu kusursuz kristal verisi **Şekil 4.17.a**'da yeşil ile gösterilmiştir. Kusursuz bir kristalde parçacık konumları ince çizgiler halinde olması beklenmekteydi ve bu çıktı ile $g(r)$ hesaplama metodu doğrulanmış oldu. Koloit kristalde parçacıklar arası mesafeler, Brownian hareketi sonucu titreştiklerinden ve parçacık büyüklüklerinin farklı olmasından dolayı ortalama bir değer etrafında dağılım göstermektedir.

$g(r)$ fonksiyonu parçacıklar arası mesafeye bağlıdır. **Şekil 4.18.**'de $r = 0$ da bulunan parçacığın en yakın üç komşusu gösterilmiş ve farklı sıcaklıklardaki değerler sırası ile $29.7^{\circ}C$, siyah, $30.0^{\circ}C$, kırmızı, $30.2^{\circ}C$ mavi renklerde gösterilmiştir. İlk tepe noktasındaki $g(r)$ değerleri 1.0 eşitlenerek, sıcaklıklar arasındaki farklar incelenmiştir. En yakın komşu uzaklığı verileri Gauss fonksiyonuna fit edilerek, dağılımın merkezi ve genişliği bulunmuştur. Buradaki dağılımın merkezi, en yakın komşu mesafesi ve aynı zamanda kristalin örgü parametresidir. Örgü parametresi tüm sıcaklıklar için aynı değerlerde çıkmıştır; $29.7^{\circ}C$ ve $30.0^{\circ}C$ derecelerde, 0.920μ olarak, $30.2^{\circ}C$ derecede ise 0.916μ olarak hesaplanmıştır. Yine aynı verinin Gauss fonksiyonuna fit edilerek hesaplanan genişlik değerleri ise $29.7^{\circ}C$ için 0.0399μ , $30.0^{\circ}C$ için 0.414μ ve $30.2^{\circ}C$ için ise 0.455μ olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça genişlik artmıştır. Bu genişlik değerleri kristalin elastisite değerleri ile ters orantılıdır.



Şekil 4.18. $g(r)$ fonksiyonunun parçacıklar arası mesafeye bağlı değişimi 29.7°C (siyah), 30.0°C (kırmızı) 30.2°C (mavi) olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.19. a) $g(r)$ ilk tepe verisi genişlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi;
b) $g(r)\text{Max}/g(r)\text{Min}$ oranının sıcaklık ile değişimi.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında sentezlenen 1 mikron PNIPAM parçacıkları ile kristal oluşturulabilmiştir. Bu kristal cam lamel yüzeye paralel şekilde fcc kafesin (111) yüzeyindeki düzen ile oluşur. Birbirine yapışmayan parçacıklardan oluşan örnekteki amorf ve bölgesel kristeller mikroskop tablasının ve objektifinin sıcaklık değişimi ile kontrol edilerek kristaller büyütülmüştür. Görüş alanı boyunca ($100 \times 100 \mu m^2$) alan kesitinde 3 boyutlu kristal yapı elde edilmiştir. Tavlama işleminden sonra büyütülmüş kristalin farklı sıcaklıklar altında elastik özellikleri parçacık konumlarının zamana göre değişimlerinden elde edilmiştir. Parçacık konumları piksel altı hassasiyet ile hesaplanmış ve ~ 5 nm hassasiyet ile elde edilmiştir.

Kristalin esnekliği sıcaklık ile azalmış, Lindemann parametresi $\%7 \sim \%8.8$ arasında değişmiştir. Deneylemizde kristal, erime fazına geçerken z ekseninde parçacık dalgalanmaları çok artmış ve odak düzleminde kaymalar gözlemlenmiştir. Dolayısıyla eriyik faza yakın sıcaklıklarda yeterli veri alınamamıştır. Alınan verilerde kristal esnekliği literatürdeki veriler ile uyum içindedir (Alsayed 2005).

Bu tez çalışmasından yola çıkarak bu tip kristallerde bulunan kusurları zamana bağlı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiği incelenebilir. Faz geçişlerinin bu tip kusurlardan nasıl etkilendiği araştırma konusu olabilir. Daha homojen büyüklük dağılımına sahip olan parçacıklar ile daha büyük ve daha az kusurlu kristaller büyütme mümkün olabilir.

Bundan sonraki çalışmalarda bu kristaller kısıtlanmış ortamlarda büyütülerek esneklikleri incelenebilir. Kısıtlanmış sistemler gerçekte nanokristal yapıların temsili olarak kullanılır. Bu sebeple de nanokristal yapıların dinamik özelliklerini incelemek için en yakın model sistemi olarak kullanılabilir. Söz konusu kısıtlanmalar iki lam arası mesafe azaltılarak veya yağ ortamında emülsiyon damlacıkları içinde kristal büyütülerek gerçekleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Alsayed, A.M., Dogic, Z., and Yodh, A.G. 2004. Melting of lamellar phases in temperature sensitive colloid-polymer suspensions. *Physical Review Letters*, 93 (057801): 1-4.
- Alsayed, A. M. 2006. Melting in temperature sensitive suspensions. *Doctoral Thesis*, University of Pennsylvania, Pennsylvania, USD.
- Alsayed, A.M., Islam, M.F., Zhang, J., Collings, P.J. and Yodh, A.G. 2005. Premelting at Defects Within Bulk Colloidal Crystals. *Science*, 309: 1207-1210.
- Arora A. K. and Tata B.V.R. 1995. Interactions, structural ordering and phase transitions in colloidal dispersions. *Elsevier*, 78: 49-97.
- Baker, J.R. 1949. Quarterly Journal Of Microscopical Science. *Microscopical Society of London*, 90: 293-307.
- Becker, A., Katzen, F., Pühler, A. and Ielpi, L. 1998. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. *Appl. Micro. Biotech.*, 50: 145-152.
- Bradna, P., Stern, P., Quadret, O. and Snuparek, J. 1995. Thickening effect of dispersions of ethyl acrylate-methacrylic acid copolymer prepared by different polymerization routes. *Colloid and Polymer Sci.*, 273(4): 324-330.
- Bromberg, L., Temchenko, M. and Hatton, T. 2003. Ion exchange polyelectrolyte and drug-absorbing properties of microgels from polyether-modified poly(acrylic acid). *Langmuir*, 19(86): 75-84.
- Buyukserin F., Camli S.T., Yavuz M. S., Budak G.G. 2011. Novel antifouling oligo(ethylene glycol) methacrylate particles via surfactant-free emulsion polymerization. *Journal of Colloid And Interface Science*, 355: 76-80.
- Carothers, W.H. 1929. studies on polymerization and ring formation I. An introduction to the general theory of condensation polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 51(8): 2548-2559.
- Chaikin, P.M. and Lubensky, T.C. 2000. Principles of Condensed Matter Physics. *Cambridge Uni.* Cambridge Press. United Kingdom.
- Chen, D.T.N., Wen, Q., Janmey, P.A., Crocker, J.C. and Yodh, A.G. 2010. Video microscopy of Colloidal suspensions and colloidal crystals. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1: 301-322.

- Choi, C., Chae, S.Y. and Nah, J.W. 2006. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(ϵ -caprolactone) nanoparticles for efficient drug delivery system. *Polymer*, 47(13): 4571-4580.
- Crespy, D. and Rossi, R.M. 2007. Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles. *Polym. Int.*, 56: 461-1468.
- Crocker, J.C. and Grier, D.G. 1994. Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid. *Phys. Rev. Letters*, 73(2): 352-355.
- Crocker, J.C. and Grier, D.G. 1996. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Colloid and Inter. Sci.*, 179: 298-310.
- Crocker, J.C., Valentine, M.T., Weeks, E.R., Gisler, T., Kaplan, P.D., Yodh, A.G. and Weitz, D.A. 2000. Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials. *Phys. Rev. Lett.*, 85(4): 888-891.
- Crocker, J.C. and Hoffman, B.D. 2007. Multiple particle tracking and two point microrheology in cells. *Methods in Cell Bio.*, 83: 141-178.
- Dash, J.G., Fu, H. and Wettlaufer, J.S. 1995. The premelting of ice and its environmental consequences. *Rep. Prog. Phys.*, 58(1): 115-167.
- Dash, J.G. 1999. History of the search for continuous melting. *Rev. Modern Phys.*, 71: 1737-1743.
- Deng, Y., and Pelton, R.H. 1995. The Synthesis and Solution Properties of Poly(Nisopropylacrylamide- co-diallyldimethylammonium Chloride). *Macromolecules*, 28(13): 4617-4621.
- Dikici, M. 1993. Katıhal fiziği, Seçkin Yayınları: 12416, Ders Kitabı, Ankara, pp. 25-26
- ElamKssari, A. and Bourrel, V. 2001. Thermosensitive magnetic latex particles for controlling protein adsorption and desorption. *J. Magn. Magn. Mater.*, 225: 151-155.
- Fernandez, B. A., Suarez, I. J., Sierra-Martin, B., Nieves, F. A., Nieves, J. F., Fu, H. and Kobayashi, T. 2010. Self-assembly functionalized membranes with chitosan microsphere/polyacrylic acid layers and its application for metal ion removal. *Jour. Mater. Sci.*, 45: 6694-6700.
- Galaev, I.Y. and Mattiasson, B. 2007. Smart Polymers: Applications in biotechnology and biomedicine. *Yüksek Lisans Tezi*.

- Gençaslan, A. 2017. Peptit jellerin viskoelastik özelliklerinin pasif mikreoloji yöntemi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Grimvall, G. and Sjödin, S. 1974. Correlation of Properties of Materials to Debye and Melting Temperatures. *Physica Scripta*, 10(6): 340-352.
- Gorti S., Konnert J., Forsythe E. and Pusey M. 2004. Effects of Kinetic Roughening and Liquid-Liquid Phase Transition on Lysozyme Crystal Growth Velocities. *Crystal Growth and Design*, 5: 2.
- Guo, Z., Sautereau, H. and Kranbuehl, D. 2005. Structural evolution and heterogeneities studied by frequency-dependent dielectric sensing in a styrene/dimethacrylate network. *Macromolecules*, 38: 7992–99.
- Habdas, P. and Weeks, E.R. 2002. Video microscopy of colloidal suspensions and colloidal crystals. *Colloid and Inter. Sci.*, 7: 196-203.
- Hansen J.P. and Verlet L. 1969. Phase Transitions of the Lennard-Jones System. *Physical Review*, 184: 151-161.
- Barrat J. L. and Hansen J. P. 1986. On the stability of polydisperse colloidal crystals. *Physique* 47:1547-1553 .
- Huang J., Huang Z., Yongzhong B. and Zhixue W. 2006. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylonitrile). *Chinese J. Chem. Eng.*, 14(1): 87-92.
- Jeon, H., Dixit, P.S. and Yim, H. 2002. Interfacial structure and properties in polystyrene/epoxy bilayer films. *Jour. of Polymer Sci.*, 40: 2653-2660.
- Jain K., Vedarajan R., Watanabe M., Ishikiriyama M. and Matsumi N. 2015. Interfacial structure and properties in polystyrene/epoxy bilayer films. *Jour. The Royal Society of Polymer Chemistry* 20xx, 00: 1-3.
- Kabra, B.G., Gehrke, S.H. and Spontak, R.J. 1998. Microporous, responsive hydroxypropyl cellulose gels. 1. synthesis and microstructure. *Macromolecules*, 31: 2166-2173.
- Kaya D., Green N.L., Maloney C.E. and Islam M. F. 2010. Normal Modes and Density of States of Disordered Colloidal Solids. *Science*, 329 (5992): 656-658.
- Keim P., Maret G., Herz U. and H. H. von Grünberg 2004. Harmonic Lattice Behavior of Two-Dimensional Colloidal Crystals. *Physical Review Letters*, 92(21): 215504.

- Kubo, G. 1966. The fluctuation-dissipation theorem. Vol. 29. *Reports on Progress in Physics*, New York, pp. 255-284.
- Li, X., Wu, W. and Liu, W. 2008. Synthesis and properties of thermo-responsive guar gum/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 71: 394-402.
- Lindemann, F.A.Z. 1910. *Phys.*, 11: 609-615.
- Lutz J.-F., Weichenhan K., Akdemir Ö. and Hoth A. 2007. About the Phase Transitions in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Copolymers and Hydrogels Based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate. *Macromolecules*, 40: 2503–2508.
- Lopez, V., Castro, H. and Snowden, M. 2005. The use of colloidal microgels as a transdermal drug delivery system. *Int. J. Pharmaceut.*, 292: 137–147.
- Lyon, L., Kong, S., Eustis, S. and Debord, J. 2002. Responsive microgel photonic crystals. *Polym. Prepr.*, 43: 24–25.
- Lyon, L., Debord, J., Debord, S., Jones, C., Mcgrath, J. and Serpe, M. 2004. Microgel colloidal crystals. *J. Phys. Chem.*, 108: 19099–19108.
- Mason, T.G., Gang, H. and Weitz, D.A. 1996. Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering. *J. Mol. Struct.*, 383: 81-90.
- Mason T. G., Ganesan K., Zanten J. H. van ,Wirtz D. and Kuo S. C. Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids. *physical review letters*, 79: 17.
- Mason, T.G., Gisler, T., Kroy, K., Frey, E. and Weitz, D.A. 2000. Rheology of F-actin solutions determined from thermally driven tracer motion. *Jour. of Rheo.*, 44: 917-928.
- Mergen, Ö.B. 2012. UV tekniği kullanılarak agarose biojellerin faz geçişlerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Edirne.
- Murthy, N., Xu, M., Schuck, S., Kunisawa, J., Shastri, N. and Frechet, J.M.J. 2003. A macromolecular delivery vehicle for proteinbased vaccines: acid-degradable proteinloaded microgels. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 100: 4995–5000.
- Myers, D. 1999. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Germany, pp. 214–252.

- Nayak, S. and Lyon L.A. 2004. Photoinduced phase transitions in Poly(N-isopropylacrylamide) microgels. *Chem. Mater.*, 16: 2623-2627.
- Nolan, C.M., Reyes, C.D., Debord, J.D., Garcia, A.J. and Lyon, L.A. 2005. Phase transition behavior, protein adsorption, and cell adhesion resistance of poly(ethylene glycol) crosslinked microgel particles. *Biomacromolecules*, 6: 2032–2039.
- Özcan, İ. ve Özer, Ö. 2009. Geleceğin polimerleri: Çevresel faktörlere duyarlı akıllı polimerler. *Türk Farmakoloji Derneği Bülteni*, Sayı 2: 1-5.
- Özkahraman, B. 2009. Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 107s.
- Öztürk, V. and Okay, O. 2002. Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behaviour. *Polymer*, 43: 5017-5026.
- Panayiotou M., Pöhner C., Vandevyver C., Wandrey C., Hilbrig F. and Freitag R. 2006. Synthesis and characterisation of thermo-responsive poly(N,N'-diethylacrylamide) microgels. *Elsevier*, 67: 807-819.
- Pelton, R. 2000. Temperature-sensitive aqueous microgels. *Adv. in Colloid and Inter. Sci.*, 85(1): 1-33.
- Pelton, R.H. and Chibante, P. 1986. Preparation of aqueous lattices with Nisopropylacrylamide. *Colloids and Surfaces*, 20(3): 247-256.
- Petrovic, S.C., Zhang, W. and Ciszowska, M. 2000. Preparation and characterization of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels: studies with electroactive probes. *Analy. Chem.*, 72: 3449-3454.
- Phan S-E. and Russel B.W., Cheng Z., Zhu J. and Chaikin P.M. 2002. Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions. *Physial Review*, 65: 041405.
- Raveche H.J., Mountain R.D., Strett W. B. 1974. Freezing and melting properties of the Lennard-Jones system *J. Chem. Phys.*, 61: 1970.
- Reif, F. 1965. Fundamentals of statistical and thermal physics: Langevin Equation. Waceland, USA.

- Sasa, N. and Yamaoka, T., P. 1994. Thickening effect of dispersions of ethyl acrylate-methacrylic acid copolymer prepared by different polymerization routes. *Adv. Mater.*, 6(5): 417-421.
- Saunders, B.R., Crowther, H.M. and Vincent, B. 1996. Poly((methyl methacrylate) - co-(methacrylic acid)) microgel particles: swelling control using pH, cononsolvency, and osmotic deswelling. *Macromolecules*, 30: 482-487.
- Saunders, B.R. and Vincent, B. 1999. Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 80(1): 1-25.
- Schild H.G. 1992. Poly(n-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Prog. Polym. Sci.*, 17: 163-249.
- Schmidt M. and Löwen H. 1996. Freezing between Two and Three Dimensions. *Physical Review Letters*, 76(24): 4552-4555.
- Shibayama, M. and Tanaka, T. 1973. Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels. *Advan. Poly. Sci.*, 109: 1-69.
- Slopek Ryan P., McKinley Haris K., Henderson Clifford L. and Breedveld Victor 2006. In situ monitoring of mechanical properties during photopolymerization with particle tracking microrheology. *Elsevier Polymer*, 47: 2263-2268.
- Snowden, M.J. and Vincent, B. 1992. The temperature-controlled flocculation of cross-linked latex particles. *J. of the Chem. Soc.*, 16: 1103-1105.
- SooD A.K. 1991. Structural Ordering in Colloidal Suspensions. *Solid State Physics*, 45: 1-73.
- Soni, V.K. and Stein, R.S. 1990. Light scattering studies of poly(dimethylsiloxane) solutions and swollen networks. *Macromolecules*, 23(25): 5257-5265.
- Stayton P. S., Shimoboji T., Long C., Chilkoti A., Ghen G., Harris J. M. and Hoffman A. S. 1995. Control of protein-ligand recognition using a stimuli-responsive polymer. *Nature*, 378: 472-474.
- Staudinger, H. und Husemann, E. 1935. Über hochpolymere Verbindungen, 116. Mitteil.: Über das begrenzt quellbare Poly-styrol. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 68: 1618-1634.
- Squires, T.M. and Mason, T.G. 2010. Fluid Mechanics of Microrheology. *Annual Reviews Fluid Mech.*, 42: 413-438.

- Tam, K.C., Wu, X.Y. and Pelton, R.H.J. 1993. Poly(N-isopropylacrylamide. II. Effect of polymer concentration, temperature, and surfactant on the viscosity of aqueous solutions. *Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31: 963- 969.
- Tanaka, T., Fillmore, D.J., Sun, S.T., Nishio, I., Swislow, G. and Shah, A. 1980. Phase Transition in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.*, 45(20): 1636-1639.
- Tanaka, T. 1981. Gels. *Scientific American*, 244(1): 124-138.
- Tanaka, T. and Hirokawa, Y. 1984. Volume Phase Transition in a Nonionic Gel. *Journ. of Chem. Phys.*, 81(12): 6379-6380.
- Varma, M., Kaushal A. and Garg, S. 2005. Influence of micro-environmental pH on the gel layer behavior and .elease of a basic drug from various hydrophilic matrices. *J. Control. Release*, 103: 499–510.
- Wang, Z., Tan, B., Hussain, I., Schaeffer, N., Wyatt, M.F., Brust, M. and Cooper, A.I. 2007. Design of polymeric stabilizers for size-controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles in water. *Langimur*, 23(2): 885-895.
- Witten, T.A. 1999. Insights from soft condensed matter. *Rev. of Modern Phy.*, 71: 367.
- Wu, X.S., Hoffman, A.S. and Yager, P. 1992. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, 30(10): 2121-2129.
- Wu, X., Pelton, R.H., Hamielec, A.E., Woods, D.R. and McPhee, W. 1994. The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation. *Colloid and Polym. Sci.*, 272(4): 467-477.
- Yi, Y.D., Oh, K.S. and Bae, Y.C. 1997. Phase transition of submicron sized Nalky acrylamide- derivative copolymer particles: applicability of photon correlation spectroscopy. *Polymer*, 38: 3471-3476.
- Yin, J., Dupin D., Li, J., Armes, S.P. and Liu, S. 2008. pH-Induced deswelling kinetics of sterically stabilized poly(2-vinylpyridine) microgels probed by stopped-flow light scattering. *Langmuir*, 24: 9334-9340.
- Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X. 2002. Synthesis and properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) hydrogel with rapid response. *Materials Letters*, 52: 5-9.

Zhang, J., Chu, L., Chery, C., Mi, D., Zhou, M. and Ju, X. 2008. Graft-type poly(N-isopropylacrylamide- co-itaconic acid) microgels exhibiting rapid thermo-and pH responsive properties polymer. *Polymer*, 49: 2595-2603.

Anonim 1: https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure#Classification [Son erişim tarihi: 24.12.2018].

ÖZGEÇMİŞ

Gizem Büşra KELLER
gzmklr@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2015-	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya
Lisans 2010-2014	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Antalya
Pedagojik Formasyon 2014-2015	Akdeniz Üniversitesi , Antalya

ESERLER

- 1- Boztosun İ. vd. 'The Results of the First Photonuclear Reaction Performed in Turkey: The Zinc Example' 'Turkish Journal of Physics, vol.38, no.1, pp.1-9, 2014
- 2- Keller G.B. vd., 'Gamma-ray Spectroscopy' International Workshop on Acceleration and Application of Heavy Ions, Warsaw/Poland, Şubat 23- Mart 10, 2013