

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**AKILLI MALZEME HİDROJELLERİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
MİKROREOLOJİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Gizem Büşra GÖK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2025

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**AKILLI MALZEME HİDROJELLERİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
MİKROREOLOJİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

GİZEM BÜŞRA GÖK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2025

ANTALYA

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

**AKILLI MALZEME HİDROJELLERİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
MİKROREOLOJİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

GİZEM BÜŞRA GÖK

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu Tez YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile
desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2025

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKILLI MALZEME HİDROJELLERİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
MİKROREOLOJİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

GİZEM BÜŞRA GÖK
FİZİK
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 04/02/2025 tarihinde jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Orhan BAYRAK (Danışman)
Prof. Dr. Murat CANPOLAT
Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA
Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL
Dr. Öğr. Üyesi Turgut TUT

ÖZET

AKILLI MALZEME HİDROJELLERİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN MİKROREOLOJİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

GİZEM BÜŞRA GÖK

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan BAYRAK

Şubat 2025; 105 sayfa

Bu tezde, akıllı malzeme hidrojellerinin viskoelastik özellikleri pasif video mikrореoloji yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Mikrореoloji, mikroskobik boyuttaki koloit parçacıklarının rastgele hareketlerini analiz ederek viskoelastik ortamların özelliklerini belirlemeyi sağlayan yenilikçi bir tekniktir. Bu yöntem, reolojik ölçümler için geleneksel makroskobik tekniklere kıyasla malzemenin yerel mekanik özelliklerini mikroskobik ölçekte değerlendirme imkanı sunar. Viskoelastik ortamın özellikleri, koloit parçacıklarının Brownian hareketini etkilediğinden, bu teknikle ortamın elastik ve viskoz davranışları hassas bir şekilde analiz edilmiştir.

Çalışmada, sıcaklığa duyarlı iki farklı hidrojel türü olan PNIPAM (Poly(N-isopropil akrilamit)) ve PEGMA (Poly(etilen glikol metil eter metakrilat)) polimerleri kullanılmıştır. Bu hidrojellerin viskoelastik modüllerinin sıcaklık değişimleriyle nasıl farklılaştığı incelenmiştir. PEGMA'nın yüksek biyouyumluluğu ve elastik özellikleri ile PNIPAM'ın kritik çözünme sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature, LCST) özelliği, bu malzemelerin sıcaklık duyarlılığına bağlı mekanik davranışlarını incelemek için güçlü bir temel sağlamıştır. Video mikrореoloji yöntemi, malzeme içine gömülen koloit parçacıklarının rastlantısal hareketlerinden yararlanarak ortamın viskoelastik modüllerini hassas bir şekilde ölçmektedir. Deneysel çalışmalar, farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiş ve PEGMA ile PNIPAM hidrojellerinin elastik ve viskoz özelliklerindeki değişimler ayrıntılı olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, koloit parçacıklarının hareketlerini izlemek ve analiz etmek amacıyla video mikroskopisi ve görüntü işleme tekniklerinden faydalanılmıştır.

Bu tez çalışması, viskoelastik özelliklerin sıcaklıkla değişimini anlamada mikrореoloji yönteminin potansiyelini vurgulamakta ve literatürdeki önemli bir boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. PEGMA hidrojellerine ait mikrореolojik ölçümler, sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir sol-jel geçişi sergilediğini ortaya koymuştur. Yapılan analizler, 0.1 rad/s ile 10 rad/s arasındaki frekans aralığında PEGMA'nın viskoelastik yanıtında önemli değişimler meydana geldiğini göstermiştir. Düşük frekanslarda ($\omega < 0.1$ rad/s) viskoz modülü (G'') elastik modülünden (G') büyük olup, hidrojin baskın olarak akışkan özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklığın artmasıyla birlikte PEGMA numunelerinde sıcaklığa bağlı olarak kademeli bir geçiş süreci gözlenmiş, yaklaşık 36°C'de elastik modülün (G') viskoz modülü (G'') aşarak ağ sertleşmesi meydana getirdiği belirlenmiştir.

Bu faz geçiş sürecinin değerlendirilmesinde, hidrojel matrisi içine gömülen 1 μm çapındaki amin ve karboksil kaplı floresan parçacıkların hareketleri analiz edilmiş ve parçacık yüzey kimyasının ortamın viskoelastik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Amin kaplı parçacıklar, hidrojel ağı ile daha güçlü etkileşimler sergileyerek düşük sıcaklıklarda bile daha sınırlı hareketlilik göstermiş, bu durum kısıtlanmış difüzyon (caged motion) rejiminin daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olmuştur. Buna karşılık, karboksil kaplı parçacıklar, hidrojel matrisi ile daha zayıf etkileşim göstermiş ve özellikle düşük sıcaklıklarda daha yüksek hareketlilik sergileyerek serbest difüzyon rejiminde daha uzun süre kalmıştır. MSD (Mean Squared Displacement) analizleri, bu farklı yüzey kimyalarının PEGMA hidrojellerindeki viskoelastik geçiş sürecine etkisini açıkça ortaya koymuş, amin kaplı partiküllerin PEGMA içindeki hareketliliğinin daha sınırlı olduğu ve viskoelastik modüllerin belirgin şekilde daha yüksek değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler, PEGMA'nın faz geçişinin yaklaşık 36°C'de gerçekleştiğini ve viskoelastik modüllerde kademeli bir değişim gözlendiğini ortaya koymuştur. PEGMA'nın daha yüksek sıcaklıkta faz geçişi gerçekleştirmesi, biyomedikal uygulamalarda vücut sıcaklığına duyarlı sistemler için önemli bir avantaj sunmaktadır. Amin ve karboksil kaplı parçacıklarla yapılan analizler, farklı yüzey kimyalarının hidrojel ağ yapılarıyla etkileşimini etkileyerek viskoelastik geçiş mekanizmasını değiştirebileceğini ve mikrореolojik ölçümlerle bu etkilerin hassas bir şekilde ortaya konulabileceğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Akıllı malzeme hidrojelleri, Dijital video mikroskopi, Görüntü analizi, Mikrореoloji, Viskoelastik zellikler

JÜRİ: Prof. Dr. Orhan BAYRAK

Prof. Dr. Murat CANPOLAT

Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Turgut TUT

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF SMART HYDROGEL MATERIALS USING MICRORHEOLOGY METHOD

GİZEM BÜŞRA GÖK

PhD Thesis in Physics

Supervisor: Prof. Dr. Orhan BAYRAK

February 2025; 105 pages

This thesis investigates the viscoelastic properties of smart material hydrogels using the passive video microrheology method. Microrheology is an innovative technique that analyzes the random motion of microscopic colloidal particles to determine the properties of viscoelastic environments. Compared to conventional macroscopic techniques for rheological measurements, this method provides the opportunity to evaluate the local mechanical properties of the material at a microscopic scale. Since the characteristics of a viscoelastic medium influence the Brownian motion of colloidal particles, this technique enables a precise analysis of the elastic and viscous behavior of the system.

In this study, two temperature-responsive hydrogel types, PNIPAM (Poly(N-isopropylacrylamide)) and PEGMA (Poly(ethylene glycol methyl ether methacrylate)), were used. The changes in the viscoelastic moduli of these hydrogels as a function of temperature were examined. The high biocompatibility and elastic properties of PEGMA, along with the lower critical solution temperature (LCST) behavior of PNIPAM, provided a strong basis for investigating the mechanical responses of these materials to temperature variations. The video microrheology method enables precise measurement of the viscoelastic moduli of the medium by utilizing the random movements of embedded colloidal particles. Experimental studies were conducted over different temperature ranges, and the variations in the elastic and viscous properties of PEGMA and PNIPAM hydrogels were thoroughly analyzed and evaluated. Additionally, video microscopy and image processing techniques were employed to track and analyze the motion of colloidal particles.

This thesis highlights the potential of the microrheology method in understanding the temperature-dependent changes in viscoelastic properties and aims to address a significant gap in the literature. The microrheological measurements of PEGMA hydrogels have demonstrated a distinct sol-gel transition in response to temperature. The analyses revealed significant changes in the viscoelastic response of PEGMA within the frequency range of 0.1 rad/s to 10 rad/s. At low frequencies ($\omega < 0.1$ rad/s), the loss modulus (G'') was greater than the storage modulus (G'), indicating that the hydrogel predominantly exhibited fluid-like properties. However, with increasing temperature, a gradual transition process was observed in PEGMA samples, and at approximately 36°C, the G' modulus exceeded the G'' modulus, marking the onset of network stiffening.

In the evaluation of this phase transition process, the movement of 1 μm -diameter aminated and carboxylated fluorescent particles embedded in the hydrogel matrix was analyzed, and the effect of particle surface chemistry on the viscoelastic properties of the environment was investigated. Aminated particles exhibited stronger interactions with the hydrogel network, leading to more restricted mobility even at lower temperatures. This resulted in the caged motion regime beginning at earlier temperatures. In contrast, carboxylated particles exhibited weaker interactions with the hydrogel matrix and showed higher mobility at lower temperatures, remaining in the free diffusion regime for a longer duration. Mean squared displacement (MSD) analyses clearly demonstrated the influence of different surface chemistries on the viscoelastic transition process in PEGMA hydrogels, indicating that aminated particles exhibited more restricted motion within PEGMA and that the viscoelastic moduli reached significantly higher values.

The findings of this thesis confirm that PEGMA undergoes a gradual viscoelastic transition at approximately 36°C, with progressive changes observed in the viscoelastic moduli. The fact that PEGMA exhibits a phase transition at a higher temperature suggests a significant advantage for biomedical applications, particularly for temperature-sensitive systems that respond to body temperature. The analyses conducted with aminated and carboxylated particles indicate that different surface chemistries can influence interactions with the hydrogel network, thereby altering the viscoelastic transition mechanism. These results also demonstrate that microrheological measurements can precisely reveal these effects, contributing to a deeper understanding of the thermoresponsive behavior of PEGMA hydrogels.

KEYWORDS: Digital video microscopy, Image analysis, Microrheology, Smart material hydrogels, Viscoelastic properties

COMMITTEE: Prof. Dr. Orhan BAYRAK

Prof. Dr. Murat CANPOLAT

Asst. Prof. Dr. Deniz KAYA

Asst. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL

Asst. Prof. Dr. Turgut TUT

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca bana her konuda sabırla yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak akademik ve insani açıdan örnek bir kişilik sergileyen, birlikte çalışmaktan büyük onur duyduğum Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Deniz Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin hazırlanmasında rehberliği ve değerli katkılarıyla bana her zaman destek olan danışman hocam Prof. Dr. Orhan Bayrak'a ve tez çalışmam sürecinde değerli önerileriyle yol gösteren jüri üyem Prof. Dr. Murat Canpolat'a teşekkür ederim.

Doktora süresince yanımda olamamasalar da desteklerini her zaman hissettiren kıymetli arkadaşlarım Dr. Kübra Bayrak ve Dr. Ramazan Dağtaş'a, lisansüstü eğitimime başladığım ilk günden itibaren hem ekip arkadaşı hem de dost olarak her zaman yanımda olan sevgili Dr. Aslı Gençaslan'a ve MSc. Sinan Hazar'a teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan, bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan kıymetli annem Sündüs Keller ve babam Mehmet Keller'e, değerli kardeşlerime ve her anımda yanımda olarak bana destek veren sevgili eşim Vahit Gök'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu tez çalışmasına sağladıkları katkılar için Yükseköğretim Kurulu (YÖK) tarafından sunulan 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu Programı kapsamında verilen destekten dolayı YÖK yönetimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Akıllı Malzemelerin Genel Tanımı ve Kullanım Alanları	5
2.2. Viskoelastik Özelliklerin Önemi ve Tanımı.....	6
2.2.1. Boltzmann prensibi ve kompleks kesme modülü ilişkisi	8
2.3. Hidrojellerin Yapısı ve Özellikleri	9
2.4. Polimer Jellerde Yapısal İnhomojenlik	10
2.4.1. Yapısal jel inhomojenliğini etkileyen faktörler.....	12
2.5. Reoloji	14
2.6. Mikroreoloji.....	15
2.6.1. Reoloji ve mikroreoloji	16
2.6.2. Brownian hareketi	17
2.6.3. Tek parçacıklı mikroreoloji	18
2.6.4. İki parçacıklı mikroreoloji.....	20
2.6.5. Mikroreolojik teknikler	21
2.6.6. Pasif mikroreoloji	22
2.7. Parçacık İzleme Yöntemi ve Dijital Video Mikroskopi	26
2.7.1. İzleme algoritması	27
2.8. Floresan Mikroproblar.....	29
2.8.1. Maksimum izlenebilir parçacık boyutu	30
2.8.2. İzleyici parçacıklarının yüzey kimyası.....	30
2.9. PNIPAM ve PEGMA Hidrojelleri	31
2.10. Karboksil Kaplı Floresan Parçacık.....	32
2.11. Amin Kaplı Floresan Parçacık	33

3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. PNIPAM Hidrojel Sentezi	35
3.1.1 PNIPAM hidrojel sentez süreci	36
3.2. PEGMA Hidrojel Sentezi	38
3.2.1. PEGMA hidrojel sentez süreci	39
3.3. Floresan Parçacıkların Hazırlanması	40
3.4. Parçacık İzleme Yöntemi ve Dijital Video Mikroskopi Metodu	41
3.4.1. Sıcaklık değişimi altında floresan parçacıkların izlenmesi	42
3.5. Floresan Parçacıkların İzlenmesi	43
3.5.1. Dijital video mikroskopi yöntemi ve IDL görüntü analizi	44
3.5.2. Görüntülerin filtrelenmesi	45
3.5.3. Parçacıkların hareket analizi ve MSD hesabı	48
4. BULGULAR	51
4.1. Numune Haznesinin İç Sıcaklık Değerinin Elde Edilmesi	51
4.2. Farklı Çap, Konsantrasyon ve Renge Sahip Floresan Parçacıkların Eklendiği PEGMA ve PNIPAM Hidrojeli ve Sıcaklık ile Değişimleri	54
4.2.1. PEGMA içerisine amin kaplı floresan parçacık gömme (V3-A-A)	54
4.2.2. PEGMA içerisine karboksil kaplı floresan parçacık gömme (V3-K-K) ...	56
4.2.3. PNIPAM içerisine amin kaplı floresan parçacık gömme (N-A-A)	57
4.2.4. PNIPAM içerisine karboksil kaplı floresan parçacık gömme (N-K-K)	59
4.6. Mikröreolojik Bulgular	60
4.6.1. N-A-A numunesine ait MSD eğrileri	60
4.6.2. N-A-A numunesine ait viskoelastik bulgular	62
4.6.3. N-K-K numunesine ait MSD eğrileri	65
4.6.4. N-K-K numunesine ait viskoelastik bulgular	67
4.6.5. V3-A-A numunesine ait MSD verileri	71
4.6.6. V3-A-A numunesine ait viskoelastik bulgular	72
4.6.7. V3-K-K numunesine ait MSD eğrileri	74
4.6.8. V3-K-K numunesine ait viskoelastik bulgular	76
5. TARTIŞMA	83
5.1. PNIPAM Hidrojeli	83
5.2. PEGMA Hidrojeli	87

6. SONUÇLAR	92
6.1. Kullanılan Yöntemlerin Güçlü Yönleri ve Sınırlamaları	93
6.2. Gelecekteki Çalışmalara Katkılar ve Öneriler.....	93
7. KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Akıllı malzeme hidrojellerin viskoelastik özelliklerinin mikrorheoloji yöntemi ile incelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

04/02/2025

Gizem Büşra GÖK

İmzası

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$J(t)$	: Akma fonksiyonu
ω	: Açısal frekans
ξ	: Ağın gözenek boyutu
σ	: Anlık gerilme
$\varepsilon(t)$	: Anlık deformasyon
k_B	: Boltzman sabiti
$v(0)$	: Başlangıç hızı
G'	: Depolama (elastik) modülü
D	: Difüzyon katsayısı
α	: Difüzyon üssü (Kuvvet kanunu üssü)
ω_B	: Frekans kayması
Γ	: Gamma fonksiyonu
τ	: Gecikme zamanı
$\langle \cdot \rangle_\tau$	: Gecikmeli zaman ortalaması
k_i	: Gelen ışığın dalga vektörü
$G(t)$	: Gerilme gevşemesi
G	: Gürültüsü azaltılmış görüntü
$\xi(t)$	: Hafıza fonksiyonu
M	: Hidrodinamik hareketlilik
λ_i	: Işık dalga boyu
G''	: Kayıp (viskoz) modül
n	: Kırılma indisi
$\tilde{G}$	: Kompleks kesme (viskoelastik, hacim) modülü
s	: Laplace frekansı

V	: Malzemedeki akustik dalga hızı
$\xi^*(\omega)$	: Mikroskopik viskoelastik hafıza fonksiyonu
$\hat{A}$	: Nihai görüntü
d	: Parçacık boyutu
$v(t)$	: Parçacığın hızı
N	: Parçacık sayısı
σ	: Pozlama süresi
F_R	: Rastgele kuvvet
q	: Saçılmada değiş-tokuş edilen momentum
Θ	: Saçılma açısı
ϵ^2	: Sistemin statik hatası
$k_B T$	: Termal enerji
T	: Termodinamik sıcaklık
$\langle \cdot \rangle$	: Topluluk ortalaması
λ_{ex}	: Uyarılma dalga boyu
ϵ_0	: Uygulanan deformasyon
η	: Viskozite
a	: Yarıçap
λ_{em}	: Yayılma dalga boyu
r	: Yer değiştirme
t	: Zaman

Kısaltmalar

AAC	: Akrilik asit
Aam	: Akrilamid
AFM	: Atomik kütle mikroskobu (Atomic force microscope)
AMPDH	: 2,2'-Azobis (2-metilpropionamidin) dihidroklorür (2,2'-Azobis(2-

	Methylpropionamidine) dihydrochloride)
CCD	: Yk bağdaşımlı cihaz (Charged-coupled device)
DEGMA	: Dietilen glikol metil eter metakrilat (Diethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate)
DLS	: Dinamik ışık saılımı (Dynamic light scattering)
DVM	: Dijital video mikroskopi
DWS	: Dağılma dalga spektroskopisi (Diffusing wave spectroscopy)
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat (Ethylene glycol dimethacrylate)
GSER	: Genelleştirilmiş Stokes-Einstein ilişkisi (Generalized Stokes-Einstein relation)
IDL	: Etkileşimli veri dili (Interactive data language)
LCST	: Alt kritik çözelti sıcaklığı (Lower critical solution temperature)
LDPT	: Lazer sapmalı parıacık izleme (Laser Deflection Particle Tracking)
LED	: Işık yayan diyot (Light-emitting diode)
MBA	: Metilenbisakrilamid (N,N'-Methylenebisacrylamide)
MPT	: Çoklu parıacık izleme (Multiple particle tracking)
MSD	: Ortalama kare yerdeğiştirme (Mean squared displacement)
NMR	: Nkleer manyetik rezonans (Nuclear magnetic resonance)
NIPAM	: N-isopropil akrilamid (N-isopropylacrylamide)
PEG	: Polietilen glikol (Polyethylene glycol)
PEGMA	: Polietilen glikol metil eter metakrilat (Polyethylene glycol methyl ether methacrylate)
PLAM	: Polilaktik asit diakrilat (Polylactic acid diacrylate)
PNIPAM	: Poli(N-isopropilakrilamid) (PolyN-isopropylacrylamide)
SANS	: Küçük aılılı nötron saılması (Small angle neutron scattering)
SAXS	: Küçük aılılı x-ışını saılması (Small angle x-ray scattering)

SLS : Statik ışık saçılması (Static Light Scattering)
SPT : Tek parçacık izleme (Single particle tracking)
SPS : Sodyum persülfat



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sulu çözeltilerde şişen çözünmeyen polimer zincirleri ağı. Çizgiler polimer zincirlerini gösterir. Daireler çapraz bağ bölgelerini gösterir	9
Şekil 2.2. a) İdeal ve b) gerçek (inhomojen şekilde çapraz bağlanmış) bir jelin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.3. Monovinil bir monomer ile divinil bir monomerin serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu sırasında a) çevrimleşme; b) çapraz bağlanma; c) çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi	13
Şekil 2.4. Polimer çözeltisine yerleştirilen izleyici parçacıkların gösterimi (OpenAI 2025).....	16
Şekil 2.5. Ortamdaki farklı parçacık hareket tiplerini gösteren zamanın fonksiyonu olarak MSD grafiği (Mao vd. 2022).....	19
Şekil 2.6. İki parçacıklı mikröreoloji prensibi (Mukhopadhyay vd. 2001)	21
Şekil 2.7. Yarıçapı a olan bir izleyici parçacığının ağ boyutu ξ olan bir polimer ağında bulunması durumları a) $a \ll \xi$; b) $a \sim \xi$; c) $a \gg \xi$	23
Şekil 2.8. a) Bir ışık kaynağı ve bir CCD kamerayla bağlantılı ters (inverter) mikroskopu içeren video mikroskopi kurulumunun şeması. Bu kurulum, video kaydı ve görüntü analizi için bir bilgisayar kullanmaktadır; b) Bilgisayar ekranının da görüntülenen malzemedeki floresan parçacıklarının örnek bir görüntüsü.....	26
Şekil 2.9. Ters mikroskopta gelen uyarıcı ışığın ve çıkan floresan görüntüsünün yolları.....	27
Şekil 2.10. a) Orijinal bir görüntü; b) Gaussian filtresi ve doğrusal filtre ile işlenmiş filtrelenen bir görüntü	28
Şekil 3.1. PNIPAM kimyasal formülü (Anonim 2025b).....	35
Şekil 3.2. PEGMA kimyasal formülü (Anonim 2025a)	38
Şekil 3.3. PEGMA veya PNIPAM hidrojel içersine gömülen floresan koloit parçacıkların, mikroskop altında görüntülerinin alınması için yapılan çalışma süreci	42
Şekil 3.4. Objektif ısıtıcı, tabla ısıtıcı ve sıcaklık kontrol ünitesi	43
Şekil 3.5. PEGMA içersine gömülen amin kaplı $1 \mu\text{m}$ parçacı byuna sahip floresan parçacıklardan, a) tek bir parçacığın filtrelenmemiş; b) filtrelenmiş parçacık merkezi görüntüleri; c) eksenlere karşılık gelen aydınlık alan grafiği.....	46

Şekil 3.6. PEGMA içerine gömülen a) parçacıkların maskelenmiş görüntüsü; b) tek bir parçacığın görüntüsü; c) maskelenmiş parçacığın görüntüsü	47
Şekil 3.7. Parlaklık-eksensel oran grafiği (V3-K-K numunesi 26.9°C)	48
Şekil 3.8. PEGMA jeline eklenen $1\mu m$ parçacık boyutlu floresan koloit parçacıkların bireysel MSD eğrileri (kırmızı çizgiler bireysel parçacıklara ait MSD değerlerini ve siyah çizgi de ortalama MSD değerini ifade etmektedir).....	49
Şekil 4.1. Objektif ve tabla ayar sıcaklık değişimine karşılık gelen içersinde yağ bulunan numune haznesi içi sıcaklık değişimi	52
Şekil 4.2. Objektif ve tabla ayar sıcaklığına karşılık gelen tabla yüzeyi sıcaklık değişimi	53
Şekil 4.3. İçerisinde yağ bulunan numune haznesi içi ve tabla yüzey sıcaklığına göre değişim grafiği.....	53
Şekil 4.4. Tabla & Objektif ayar sıcaklığına karşı V3-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık karşılıkları	55
Şekil 4.5. Tabla ile objektif ayar sıcaklığına karşı V3-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri.....	57
Şekil 4.6. Tabla & objektif ayar sıcaklığına karşı N-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri.....	58
Şekil 4.7. Tabla ile objektif ayar sıcaklığına karşı N-K-K numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri.....	60
Şekil 4.8. N-A-A numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki MSD değişimi.....	61
Şekil 4.9. N-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi.....	61
Şekil 4.10. N-A-A numunesine 24.8°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	63
Şekil 4.11. N-A-A numunesine 28.6°C ve 29.3°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	63
Şekil 4.12. N-A-A numunesine 30.6°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	64
Şekil 4.13. N-A-A numunesine 31.6°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	64
Şekil 4.14. N-A-A numunesine 32.8°C, 33.5°C, 34.1°C, 34.9°C ve 35.6°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	65

Şekil 4.15. N-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi.....	66
Şekil 4.16. N-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi	67
Şekil 4.17. N-K-K numunesine 25.2°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	68
Şekil 4.18. N-K-K numunesine 26.8°C ve 28.1°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	68
Şekil 4.19. N-K-K numunesine 28.9°C ve 29.6°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	69
Şekil 4.20. N-K-K numunesine 31.2°C, 32.1°C, 33.0°C ve 33.7°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	69
Şekil 4.21. N-K-K numunesine 34.3°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	70
Şekil 4.22. N-K-K numunesine 35.0°C ve 35.9°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	70
Şekil 4.23. V3-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi.....	71
Şekil 4.24. V3-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi	72
Şekil 4.25. V3-A-A numunesine 25.0°C, 27.4°C, 28.4°C, 29.3°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	73
Şekil 4.26. V3-A-A numunesine 30.0°C, 30.7°C, 31.2°C, 32.2°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	73
Şekil 4.27. V3-A-A numunesine 33.7°C, 35.0°C, 35.8°C, 36.4°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	74
Şekil 4. 28. V3-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi.....	75
Şekil 4.29. V3-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi	76
Şekil 4.30. V3-K-K numunesine 25.0°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	77
Şekil 4.31. V3-K-K numunesine 27.0°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	77
Şekil 4.32. V3-K-K numunesine 28.0°C, 28.90°C ve 29.8°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	78
Şekil 4.33. V3-K-K numunesine 30.5°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	79

Şekil 4.34. V3-K-K numunesine 31.4°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	79
Şekil 4.35. V3-K-K numunesine 32.4°C, 33.4°C, 34.1°C ve 34.9°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri	80
Şekil 4.36. V3-K-K numunesine 35.5°C ve 36.4°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	81
Şekil 4.37. V3-K-K numunesine 37.4°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri.....	81



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. PNIPAM hidrojelinde kullanılan kimyasalların oranları	38
Çizelge 3.2. PEGMA hidrojelinde kullanılan kimyasal malzemelerin oranları	38
Çizelge 3.3. Floresan parçacık boyutu, kaplama modifiyesi ve renk tablosu.....	41
Çizelge 4.1. Objektif ve tabla ısıtıldığında yağ bulunan numune haznesi içerisindeki sıcaklık değerleri ve değişimi.....	52
Çizelge 4.2. Numunelere eklenen floresan parçacık kodu, rengi ve miktarı	54
Çizelge 4.3. V3-A-A örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri	55
Çizelge 4.4. V3-K-K örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri	56
Çizelge 4.5. N-A-A örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri	58
Çizelge 4.6. N-K-K örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri	59

1. GİRİŞ

Akıllı malzeme sınıfında yer alan hidrojeller, üç boyutlu çapraz bağlı polimer ağ yapıları sayesinde hem sıvı hem de katı özellikleri bir arada sergileyebilen viskoelastik sistemlerdir. Bu özellikler hidrojelleri, biyomedikal uygulamalardan mühendisliğe kadar geniş bir yelpazede ideal bir seçenek haline getirmektedir. Özellikle biyoyumlu ve çevresel uyumluluk gerektiren uygulamalarda bu tür malzemelerin esneklik, şişme davranışı ve mekanik dayanıklılık gibi özellikleri büyük önem taşımaktadır (Peppas vd. 2000). Akıllı hidrojellerin arasında PNIPAM (Poly(n-isopropyl acrylamide)) ve PEGMA (Poly(ethylene glycol methyl ether methacrylate)) gibi sıcaklığa duyarlı polimerler, çevresel sıcaklık değişimlerine gösterdikleri tepkilerle dikkat çekmektedir.

PNIPAM, alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) olarak bilinen bir sıcaklıkta hidrofilik durumdan hidrofobik duruma geçiş yaparak faz değişimi sergilemektedir. Bu davranış, malzemenin çeşitli uygulamalarda hassas kontrol imkânı sunmasını sağlamaktadır (Hoffman 2001). Öte yandan, PEGMA polimeri, biyoyumlu yapısı ve esneklik sağlayan özellikleri ile öne çıkmaktadır. PEGMA'nın sıcaklığa bağlı viskoelastik özellikleri özellikle ilaç salımı, biyosensörler ve doku mühendisliği gibi alanlarda geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Bu tür malzemelerin sıcaklık artışı ile viskoelastik davranışlarında gözlemlenen değişimler, biyomedikal mühendislikten çevresel uygulamalara kadar geniş bir alanda yenilikçi çözümler sunmaktadır (Peppas vd. 2000).

Akıllı malzeme olan hidrojellerin viskoelastik özelliklerinin incelenmesi, bu malzemelerin çevresel koşullara karşı nasıl tepki verdiğini anlamada kritik bir öneme sahiptir. Geleneksel reoloji yöntemleri genellikle bu malzemelerin makroskobik özelliklerini ölçmekle sınırlıdır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin ölçüm için dış kuvvetlere ihtiyaç duyması, hassas yapıya sahip hidrojellerin fiziksel deformasyona uğramasıyla sonuçlanabilecek önemli riskleri de beraberinde getirir (Waigh 2005). Hidrojellerin yapısal bütünlüğünü koruyarak daha hassas ölçümler yapmak için mikröreoloji yöntemleri önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntemler arasında pasif video mikröreoloji yöntemi, hidrojeller gibi kompleks yumuşak malzemelerin mekanik özelliklerini incelemede kullanılan yenilikçi bir tekniktir. Üstelik pasif mikröreoloji tekniği geleneksel reometrelerin neden olduğu yapısal bozulmaların üstesinden gelerek tahribatsız ölçüm yapar. Bu yöntem, hidrojellerin içine gömülen floresan koloit parçacıkların rastgele hareketlerini analiz ederek malzemenin viskoelastik özelliklerini belirlemektedir (Mason ve Weitz 1995).

Literatürde, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin reolojik özelliklerini anlamaya yönelik çalışmalar giderek artmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemelerin yerel viskoelastik davranışlarını inceleyen mikröreolojik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Özellikle PEGMA gibi malzemelerde mikröreoloji yönteminin uygulanmasına dair eksikliklerin olması, bu polimerin sıcaklığa bağlı viskoelastik özelliklerine dair bilgilerin yetersiz olduğunu göstermektedir (Bordbar-Khiabani ve Gasik 2022). Mevcut çalışmalar genellikle PNIPAM gibi daha yaygın olarak incelenen sistemlere odaklanırken, PEGMA'nın sıcaklıkla değişen viskoelastik davranışlarının literatürde yeterince ele alınmamış olması önemli bir boşluk yaratmaktadır. Bu sebeple, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin tam potansiyelinin anlaşılması için detaylı araştırmalar yapılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında, akıllı malzeme hidrojenlerin yerel viskoelastik özelliklerini incelemek amacıyla pasif video mikroeoloji yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, hidrojenlerin yapısal bütünlüğünü koruyarak daha doğal koşullarda analiz yapılmasını sağlamaktadır. PNIPAM ve PEGMA hidrojenlerine gömülü karboksil ve amin kaplı floresan parçacıkların hareketleri analiz edilmiş ve bu malzemelerin sıcaklığa bağlı viskoelastik modüllerindeki değişimler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca, parçacıkların hidrojel matrisi ile olan etkileşimleri ve dinamik davranışları kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Karboksil kaplı parçacıklar, negatif yüzey yükleri sayesinde hidrojel matrisi ile elektrostatik etkileşimler sergilerken, pozitif yüklü amin kaplı parçacıklar daha farklı bir dinamik sunmaktadır. Bu farklı kaplamalar, hidrojenlerin yerel mikro yapılarını ve viskoelastik özelliklerini anlamada önemli bilgiler sağlamaktadır. Elde edilen bulgular, bu parçacıkların sıcaklıkla değişen hareket dinamiklerinin hidrojenlerin viskoelastik özellikleri üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğunu detaylandırmaktadır.

PEGMA ve PNIPAM hidrojenleri, geniş bir teknolojik uygulama yelpazesi sunmaktadır. PEGMA, biyouyumlu yapısı sayesinde ilaç salınımı ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Özellikle, PEGMA'nın elastik özellikleri ve sıcaklık hassasiyeti, kontrollü ilaç salınımı sistemlerinde güvenilir bir platform sunmaktadır. Bu malzeme, aynı zamanda biyosensörlerde çevresel toksinlerin tespiti ve biyolojik sinyallerin algılanmasında önemli bir rol oynamaktadır (Peppas vd. 2000). Ayrıca, PEGMA'nın esneklik özellikleri, yumuşak robotik sistemlerde aktüatör ve sensör materyali olarak kullanımını mümkün kılmakta ve yeni nesil mühendislik uygulamalarında işlevsel bir yapı malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Bu özellikler, PEGMA'nın biyomedikal ve mühendislik alanlarında çok yönlü bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

PNIPAM hidrojenleri, sıcaklık değişimlerine duyarlı yapıları sayesinde çeşitli uygulamalarda hassas tepki verebilme özellikleriyle dikkat çekmektedir. Özellikle PNIPAM'ın alt eşik çözünme sıcaklığı (lower critical solution temperature, LCST) özelliği, belirli bir sıcaklık eşğinde suyu seven (hidrofilik) ve suyu iten (hidrofobik) özellikler arasında geçiş yapmasını sağlamaktadır. Bu ısıya duyarlı özellik, çevresel değişimlere tepki veren akıllı filtreleme mekanizmaları ve mikro sıvı akışkan düzenekleri gibi uygulamalarda PNIPAM tabanlı hidrojenlerin tercih edilmesine olanak tanır. LCST, bu malzemenin sıcaklık değişimlerine tepki olarak mevcut maddesel halini veya genişleme düzeyini dinamik bir şekilde değiştirebilmesini mümkün kılar. Bu malzemenin çevresel sıcaklık değişimlerine karşı duyarlılığı, su arıtma düzeneklerinde ve ortam mühendisliği uygulamalarında etkili bir çözüm sunmaktadır. Özellikle PNIPAM hidrojenleri, su içerisindeki organik ve inorganik kirleticilerin ayrıştırılmasında termal denetimli emilim ve salım süreçleri için ideal bir yapı oluşturmaktadır. Ayrıca, bu özellikler malzemenin yalnızca çevre dostu bir yaklaşım sağlamasını değil, aynı zamanda enerji verimliliği açısından da avantajlar sunmasını mümkün kılmaktadır (Fan vd. 2022). Ayrıca, PNIPAM hidrojenleri biyolojik uygulamalarda da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu hidrojenler, hücre kültürü ortamlarında sıcaklık ile kontrol edilebilen yüzeyler sağlayarak hücrelerin birbirine yapışma ve birbirinden ayrışma süreçlerini düzenleme imkânı sunmaktadır (Hoffman 2001).

Bu teknolojik uygulamalar, PEGMA ve PNIPAM hidrojenlerinin esnek yapılarının farklı alanlardaki potansiyelini vurgulamaktadır. Özellikle, bu malzemelerin

biyomedikal uygulamalardan çevresel çözümlere kadar geniş bir yelpazede kullanımı, gelecekteki yenilikçi tasarımların geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır.

Çevresel duyarlı hidrojel­ler üzerinde ticari reometreler ile yapılan ölçümlerin yapısal bozulmalara yol açtığı bilinmektedir. Mikroreoloji yöntemi bu problemi çözmek için ideal bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu doktora tez çalışmasında PNIPAM ve PEGMA hidrojellerinin sıcaklığa bağlı yerel viskoelastik davranışlarını amin ve karboksil kaplı floresan özellikli polistiren koloit parçacıklar kullanılarak pasif mikroreoloji yöntemiyle incelenmesini içermektedir. Elde edilen bulgular, akıllı malzeme hidrojellerin biyomedikal ve mühendislik alanlarındaki tasarım süreçlerine yön verecek önemli bilgiler sağlamaktadır.



2. KAYNAK TARAMASI

Akıllı malzeme hidrojel, özellikle biyomedikal uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadır. Bu malzemelerin özellikleri, fonksiyonel kullanım alanlarında doğrudan etkili olan viskoelastik davranışları ile belirlenmektedir. Viskoelastik özelliklerin incelenmesi malzemenin iç yapısı hakkında ve dış faktörlere verdiği tepkiyi anlamada kritik rol oynamaktadır. Son yıllarda, hidrojel materyallerinin mikroeolojik özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesi, bu malzemelerin biyomedikal mühendislik ve diğer uygulamalarda kullanımını optimize etmek amacıyla önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

PNIPAM, sıcaklığa duyarlı özellikleriyle tanınan bir polimerdir. Yaklaşık 32 °C’de LCST sahip olan PNIPAM, LCST değerinin altında suda çözünürken, LCST değerinin yukarıdaki değerlerde çözünmez hale gelir. Bu termal duyarlılığa sahip PNIPAM, biyomedikal uygulamalardan mikroeolojik uygulamalara kadar geniş bir uygulama alanında kendisine yer bulur. PNIPAM’ın sıcaklığa duyarlı faz geçişi, kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılmasını sağlar. Belirli bir sıcaklıkta çözünürlüğünün değişmesi, ilacın hedef bölgeye kontrollü bir şekilde iletilmesine yardımcı olur (Guan ve Zhang 2011). PNIPAM kaplı yüzeyler, hücrelerin yüzeye yapışmasını ve sıcaklık değişimiyle tahribatsız bir şekilde hücrelerin birbirinden ayrılmasını sağlar. Bu özellik, hücre tabakası mühendisliğinde önemli bir kolaylık sağlar (Nakayama vd. 2025).

PEGMA, biyosistemlerle uyumlu bir yapıya sahip olması nedeniyle hidrojel formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerin hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimleri, bu malzemenin viskoelastik davranışlarını doğrudan etkileyen temel faktörlerdir. PEGMA hidrojellerinin mikroeolojik analizlerinde floresan özellikli parçacıkların hidrojellerin içerisine gömülmesi yaygın bir yaklaşımdır (Battista, Causa, ve Netti 2017; Mazzarotta vd. 2021).

Floresan özellikli parçacıklar kullanılarak yapılan mikroeolojik incelemelerde, floresan kaynaklı ışık mikroskobu kritik bir rol oynamaktadır. Bu yöntem, hidrojel içerisinde gömülü parçacıkların hareketlerinin zaman ve mekân içindeki değişimini ayrıntılı bir şekilde takip etmeyi mümkün kılar. Özellikle, bu tür gözlemler sayesinde hidrojin iç yapısı, parçacık hareketleri ve viskozite ile elastikiyet arasındaki etkileşimler hakkında detaylı bilgi elde edilebilir. Floresan kaynaklı bu teknik, PEGMA hidrojellerinin dinamik özelliklerinin anlaşılmasında ve bu malzemenin biyomedikal veya teknolojik uygulamalara uygunluğunun değerlendirilmesinde etkili bir araçtır (Guan ve Zhang 2011). Bu yaklaşımla, PEGMA hidrojellerinin moleküler yapısına bağlı mekanizmalar ve çevresel uyaranlara karşı verdikleri tepkiler daha iyi analiz edilebilir ve anlamlandırılabilir.

Ayrıca, mikroeolojik testler ve görüntü analiz teknikleri geleneksel viskoelastik testlerin ötesine geçerek, hidrojin mikro düzeydeki davranışlarını daha hassas bir şekilde gözlemlemeyi mümkün kılmaktadır. Bu tür analizlerin yanı sıra, PEGMA’nın viskoelastik özelliklerini etkileyebilecek diğer faktörler de araştırılmaktadır. Örneğin, sıcaklık, iyonik kuvvetler ve pH değişiklikleri hidrojin mikroskobik yapısını ve dolayısıyla viskoelastik davranışını etkileyebilir. Yalnızca malzemenin makroskobik özellikleri değil, aynı zamanda mikro düzeydeki viskozite ve elastikiyet analizleri de

malzemenin biyomühendislik ve diğer uygulama alanlarındaki başarısını belirleyici faktörler arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, PEGMA ve PNIPAM'ın mikroeolojik analizine odaklanılmakta ve floresan kaynaklı ışık mikroskobu ile yapılan görüntüleme ve analiz tekniklerinin bu malzemenin viskoelastik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına olanak sağladığı gösterilmektedir.

2.1. Akıllı Malzemelerin Genel Tanımı ve Kullanım Alanları

Akıllı malzemeler, dış uyaranlara tepki verebilme kapasitesine sahip olan malzemelerdir. Bu uyaranlar, malzemenin belirli işlevlerini aktif hale getirir ve bu işlevler, uyaranın türüne bağlı olarak değişir. Akıllı malzemelerin davranışlarını harekete geçiren dış etkenler arasında çevre sıcaklığındaki değişimler, elektriksel ya da manyetik alanların uygulanması, ortamın bağıl nem düzeyindeki değişiklikler ve pH seviyesindeki farklılıklar gibi fiziksel ve kimyasal parametreler yer alır. Bu tür uyaranlar malzemenin yapısal, mekanik veya optik özelliklerinde belirgin değişimlere yol açarak, malzemenin çevresel koşullara dinamik bir şekilde yanıt / tepki vermesini sağlar. Bu malzemeler, söz konusu uyaranlara gerçek zamanlı olarak tepki verebilme yeteneğine sahip olup, günümüzde daha gelişmiş işlevler sergileyen yeni malzemeler ve bileşimler üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir (Akhras 2000).

Akıllı malzeme çeşitliliği geniş olmakla birlikte, en yaygın türleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Piezoelektrik Malzemeler: Mekanik gerilimin uygulanmasıyla elektriksel gerilim üreten malzemelerdir.

Elektroaktif Polimerler: Elektriksel uyaranlara karşı şekil değiştiren polimerlerdir.

Termoelektrik Malzemeler: Sıcaklık farkları ile elektrik üretme kapasitesine sahip malzemelerdir.

Fotovoltaik Malzemeler: Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren malzemelerdir.

Manyetostriktif Malzemeler: Manyetik alan etkisiyle boyut değiştiren malzemelerdir.

Ferroelektrik Malzemeler: Elektriksel alan ile polarizasyon gösteren malzemelerdir.

Magneto-reolojik ve Elektro-reolojik Sıvılar: Manyetik ve elektriksel alanların etkisiyle viskozite değişimi gösteren sıvılardır.

Termokromik ve Fotokromik Malzemeler: Sıcaklık ve ışık etkisiyle renk değiştirebilen malzemelerdir.

Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Polimerler: Dış uyaranlara tepki olarak şekil değiştiren malzemelerdir.

Akıllı malzemeler, temel özellikleri ve geniş uygulama alanlarıyla sadece mühendislik ve teknoloji disiplinlerinde değil, aynı zamanda fen bilimleri, biyomedikal, malzeme bilimi ve enerji gibi birçok alanda yenilikçi çözümler sunmaktadır. Bu malzemelerin mevcut ve gelecekteki bilimsel ve teknolojik sistemlerde sahip olduğu önemli potansiyel, sistemlerin daha verimli, sürdürülebilir ve dayanıklı olmasına katkıda bulunurken, aynı zamanda çevresel etkilerin azaltılması ve enerji tasarrufu gibi küresel sorunların çözümüne de destek sağlamaktadır. Akıllı malzemelerin bu çok yönlü özellikleri, disiplinler arası araştırmalarda ve uygulamalarda yeni ufuklar açmaktadır.

2.2. Viskoelastik Özelliklerin Önemi ve Tanımı

Viskozite, bir malzemenin uygulanan kesme gerilmesine karşı akmaya gösterdiği direnci ifade eden temel bir fiziksel özelliktir. Kesme gerilmesi, birim alana etki eden ortalama kuvvet olarak tanımlanır. Öte yandan, elastikiyet, bir katı malzemenin uygulanan gerilme veya deformasyona tepki olarak şekil değiştirme kapasitesini ve bu değişimin ölçüsünü tanımlar.

Newtonyen sıvılar, uygulanan kayma gerilimi ile oluşan kayma hızı (deformasyon hızı) arasında doğrusal bir ilişki gösteren ve belirli bir sıcaklıkta sabit viskoziteye sahip akışkanlardır. Ayrıca uygulanan gerilme altında enerji kaybeder ve bu enerjiyi viskoz akış yoluyla dağıtır. Bu tür sıvılarda, akış hızı kesme gerilimiyle orantılı olarak artar. Newtonyen akışkanların viskozitesi, moleküller arası etkileşimler ve moleküler momentum transferi gibi faktörlere bağlıdır. Su, bitkisel yağlar ve gliserin gibi maddeler Newtonyen sıvılara örnek olarak verilebilir (Süren 2010). Bu akışkanlar, Newton'un viskozite yasasına uyar ve viskoziteleri kayma hızından bağımsızdır. Buna karşılık, Newtonyen olmayan akışkanlar, uygulanan kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığı ve viskozitelerinin kayma hızına bağlı olarak değiştiği akışkanlardır, viskozite akış sırasında sabit kalmaz ve akış koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Kan, polimer çözeltileri ve domates salçası gibi Newtonyen olmayan akışkanlar, kesme hızına bağlı olarak viskozite değişimi gösterir. Bazı durumlarda viskozite artarken, bazı durumlarda ise azalabilir (Gardel, Valentine, ve Weitz 2005).

Tamamen elastik özellikler gösteren sistemler (lastik bant veya zıplayan bir top gibi basit katılar), uygulanan gerilme altında enerjiyi depolar ve gerilme kaldırıldığında orijinal şekillerine geri dönerek yay etkisi oluştururlar. Ancak bu durum, uygulanan kesme gerilmesinin malzemenin kalıcı şekil değişimine uğramasına neden olacak eşik değeri aşmaması koşuluyla geçerlidir. Öte yandan, sıvı sistemler bu tür bir elastik davranış sergilemez; bunun yerine, akışkanlıkları nedeniyle uygulanan gerilme altında sürekli akış gösterirler (Gardel vd. 2005).

Bazı malzemeler ise hem viskoz hem de elastik özellikler sergileyen viskoelastik sistemler olarak sınıflandırılır. Örneğin, polimer çözeltileri veya biyolojik sıvılar, uygulanan gerilme altında enerji depolayabilirken aynı zamanda enerji kaybına da neden olabilirler. Bu tür malzemeler, elastik katılar ile viskoz sıvılar arasında bir geçiş

davranışı sergiler ve bu nedenle birçok endüstriyel ve biyolojik uygulamada kritik öneme sahiptir (Gardel vd. 2005).

Viskoz ve elastikiyet özelliklerini bir arada sergileyen kompleks malzemeler ise viskoelastik malzemeler olarak adlandırılır. Bu malzemeler, hem sıvıların hem de katıların mekanik davranışlarını bir arada sergiler. Katıların ve sıvıların mekanik özelliklerini inceleyen bilim dalı ise reoloji olarak adlandırılmaktadır. Reoloji, malzemelerin uygulanan gerilme veya deformasyona farklı zaman ölçeklerinde verdiği tepkiyi inceler ve hem basit hem de karmaşık sistemlerin deformasyon ve akış davranışlarını anlamaya yönelik önemli bilgiler sunar (Phan-Thien vd. 2004).

Viskoelastik davranışın daha iyi anlaşılabilmesi için, viskoelastik malzemelere özgü iki temel olgunun incelenmesi gerekmektedir; gerilme gevşemesi ve akma. Bu bağlamda, gerilme gevşemesi fonksiyonu $G(t)$, bir malzemenin zaman içerisindeki gerilme davranışını ifade eden önemli bir parametre olarak tanımlanır. Bu fonksiyon, belirli bir deformasyon (ε_0) altında malzemede meydana gelen anlık gerilme ($\sigma(t)$) ile uygulanan deformasyon arasındaki orana karşılık gelir. Gerilme gevşemesi, viskoelastik malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak ve modellemek için kritik bir öneme sahiptir. Denklem 2.1'de gerilme gevşemesi fonksiyonu ifadesi verilmektedir.

$$G(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 \quad (2.1)$$

Akma fonksiyonu $J(t)$, anlık deformasyon $\varepsilon(t)$ ile uygulanan σ_0 gerilme arasındaki oran olarak tanımlanır. Denklem 2.2'de akma fonksiyonu ifadesi verilmektedir.

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 \quad (2.2)$$

Reoloji alanında gerilme gevşemesi ve akma fonksiyonları, malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak için önemli bir odak noktası oluşturmaktadır. Bu fonksiyonlar, malzemeye uygulanan yük sonucunda oluşan gerilme veya deformasyonun ölçülmesiyle belirlenmektedir.

Viskoelastik davranışın modellenmesi amacıyla geliştirilen ilk modeller arasında Maxwell, Voigt ve Kelvin'in ortaya koyduğu yaklaşımlar yer almaktadır (Costa Cruz Pinto ve dos Santos André 2024). Bu modeller yaylar ve sönümleyiciler kullanılarak geliştirilen blok diyagramlarına dayanmaktadır. Bir malzemenin elastik doğasını yaylar temsil ederken, viskoz özellikler sönümleyiciler ile modellenmektedir. Malzemenin viskoelastik davranışını açıklamak için bu yapıların seri veya paralel düzenlemeleri konusunda başlangıçta bazı görüş ayrılıkları yaşanmış olsa da, bu modeller zamanla daha karmaşık sistemlere dönüşmüş ve matematiksel açıdan çözümü zor hale gelmiştir (Fung 1993; Humphrey ve O'Rourke 2015).

Ludwig Boltzmann, viskoelastik malzemelerin davranışlarını anlamak için temel teşkil eden süperpozisyon prensibini geliştirmiştir. Bu prensip, bir malzemenin zamana bağlı gerilme-tepki ilişkisini tanımlamada kritik bir rol oynar. Boltzmann'ın süperpozisyon prensibi, bir malzemenin toplam gerilmesinin, uygulanan her bir yükün bağımsız etkilerinin toplamına eşit olduğunu ifade eder. Bu prensip, viskoelastik malzemelerin bellek etkisini ve zamana bağlı deformasyonlarını modellemek için

kullanılır (Boltzmann 1876). Matematiksel olarak, uygulanan gerilme ve şekil değiştirme arasındaki ilişkinin integral formu Denklem 2.3'te verilmiştir.

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t - \tau) \frac{d\epsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.3)$$

Burada; $\sigma(t)$ zamana bağlı gerilme, $G(t-\tau)$ gevşeme modülü veya çekirdek fonksiyonu, $\epsilon(\tau)$ zamana bağlı şekil deformasyonu ifade etmektedir. Bu integral, malzemenin geçmiş yükleme tarihçesinin mevcut gerilme durumuna nasıl katkıda bulunduğunu gösterir. Boltzmann'ın bu yaklaşımı, viskoelastik malzemelerin modellenmesinde temel bir yöntem olarak kabul edilir (Boltzmann 1876).

Viskoelastik malzemelerin dinamik davranışlarını analiz etmek için kompleks kesme modülü kullanılır. Bu modül, malzemenin elastik ve viskoz özelliklerini frekans alanında temsil eder ve genel ifadesi Denklem 2.4'teki gibidir.

$$\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.4)$$

Burada; $\tilde{G}(\omega)$ kompleks kesme modülü, $G'(\omega)$ depolama modülü (malzemenin elastik enerji depolama kapasitesi), $G''(\omega)$ kayıp modülü (malzemenin enerji dağıtma kapasitesi), ω açısal frekans, i ise sanal birimi ifade etmektedir. Bu temsil, malzemenin farklı frekanslardaki davranışını anlamak için kullanılır ve dinamik mekanik analizlerde (DMA) yaygın olarak uygulanır (Rudolph ve Riedl 2020). Viskoelastik bir malzeme dinamik yük altında çalıştığında, kayıp enerji viskoz bileşenin etkisiyle malzemenin iç yapısında termal enerjiye dönüşerek sistemden uzaklaşır. Bu süreç, özellikle sönümleme uygulamalarında ve titreşim kontrolünde önemli bir rol oynar.

2.2.1. Boltzmann prensibi ve kompleks kesme modülü ilişkisi

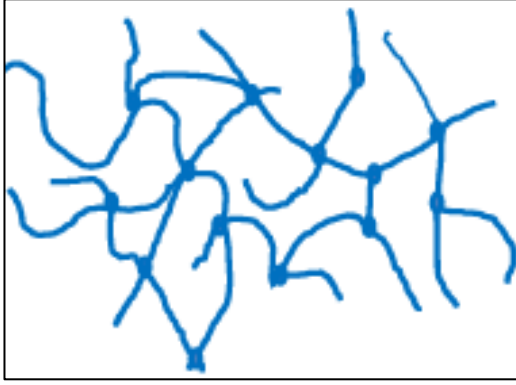
Boltzmann'ın süperpozisyon prensibi, viskoelastik malzemelerin zamana bağlı davranışlarını modellemek için temel oluştururken, kompleks kesme modülü frekans alanında malzemenin dinamik özelliklerini tanımlar. Bu iki kavram, birlikte kullanılarak malzemenin hem zaman hem de frekans alanındaki tepkileri anlaşılabilir. Özellikle, zaman-sıcaklık süperpozisyonu prensibi kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler birleştirilebilir ve geniş bir frekans aralığında malzemenin davranışı tahmin edilebilir (Rudolph ve Riedl 2020). Bu şekilde, Boltzmann'ın teorileri ve kompleks kesme modülü kavramı, viskoelastik malzemelerin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlar.

Kesme modülünün ölçümü, reometre adı verilen ticari bir cihaz ile gerçekleştirilmektedir. Reometre, küçük bir örnek üzerinde belirli bir kuvvet uygulayarak, $0-10^2$ Hz frekans aralığında oluşan gerilme ve deformasyonu ölçmektedir. Ancak bu ölçümlerden önce, malzemenin doğrusal davranış sergileyeceği frekans aralığını ve maksimum kuvvet genliğini belirlemek için ön testler yapılması gereklidir. Reolojik ölçümler, koloit süspansiyonlar, polimer çözelti, jeller, emülsiyonlar ve yüzey aktif maddeler gibi farklı malzeme ve sıvı türlerinin mekanik tepkilerini karakterize etmede önemli bilgiler sağlamış ve geçerliliği kanıtlanmış bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Gardel vd. 2005).

2.3. Hidrojellerin Yapısı ve Özellikleri

Hidrojel, yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olan, üç boyutlu çapraz bağlı polimer ağlarından oluşan bir yumuşak malzemedir. Hidrojeller, genellikle hidrofilik polimer zincirlerinin kimyasal veya fiziksel bağlarla bir araya gelmesiyle oluşur ve çevresel koşullara (pH, sıcaklık veya iyonik kuvvet gibi) duyarlı davranışlar sergileyebilir (Şekil 2.1). Su içeriği, kuru haldeki ağırlığının 10-20 katı kadar olabilir (Drury ve Mooney 2003; Hoffman 2001). Malzemelerin sınıflandırılması açısından, hidrojeller sıvı içeren katı maddeler olarak tanımlanabilir (Blackburn 2008).

Ayrıca, mekanik ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabilir olması, onları özel uygulamalar için özelleştirilebilir malzemeler haline getirmektedir. Hidrojel malzemeler genellikle biyouyumlu olup, ilaç ve hücre taşıyıcıları olarak ve doku mühendisliği matrisleri olarak kullanılabilirler (Peppas vd. 1986). Hidrojellerin yaygın dezavantajları arasında fiziksel zayıflıkları, şiştikten sonra sertleşmeleri, işlenmelerinin zorluğu ve sterilizasyon güçlüğü yer alır (Hoffman 2001; Kopeček 2007; Linden vd. 2003).



Şekil 2.1. Sulu çözeltilerde şişen çözünmeyen polimer zincirleri ağı. Çizgiler polimer zincirlerini gösterir. Daireler çapraz bağ bölgelerini gösterir

Hidrojel malzemeleri, ağ oluşumunun altında yatan mekanizmaya göre fiziksel ve kimyasal olarak iki kategoriye ayrılır (Nguyen ve West 2002).

Kimyasal hidrojel (diğer adıyla kalıcı jel), kovalent bağlantılarla çapraz bağlı bir ağdan oluşur ve bu ağ, çapraz bağlantılar arasındaki ortalama moleküler ağırlığın modülünü tanımladığı bir moleküldür (Hennink ve van Nostrum 2012; Qiu ve Park 2001). Kimyasal hidrojeller, şişme sırasında ve sonrasında orijinal şekillerini korurlar. Kimyasal jellerin aksine, fiziksel jeller genellikle polimerlerin birbirleriyle veya inorganik maddelerle fiziksel etkileşimleri sonucu elde edilen tersinir jellerdir.

Polimerik ağlar, polimer zincirlerinin dolaşıklıkları ve/veya ağ polimerleri arasında mevcut olan ikincil kuvvetler tarafından bir arada tutulur (Akiyoshi vd. 2000; Collier vd. 2001; DeRossi vd. 1991; Hoffman 2001). İkincil kuvvetler, stereo kompleks oluşumu (Lee vd. 2011; Tsuji, Hosokawa vd. 2012), hidrojen bağları (Masser 2010; Vora vd. 2010), hidrofobik etkileşimler (Kim, Park vd. 2012; Ogawa vd. 2012) ve iyonik etkileşimler (Rastello De Boisseson vd. 2004) gibi çeşitli etkileşimlerden kaynaklanabilir.

Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlama yöntemlerinin kendilerine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal hidrojeller, ağ yapılarının kararlılığı açısından fiziksel jellere kıyasla genellikle üstün olup, farklı çevresel koşullara karşı daha dirençlidir (Hennink ve van Nostrum 2012; Hoffman 2001). Buna karşın, fiziksel hidrojellerin ağ yapıları, dış uyaranlar (Jeong, Bae, ve Kim 1999; Kim ve Healy 2003) veya yüksek kayma kuvvetleri (Ni, Cheng, ve Li 2008; Van Tomme vd. 2005) gibi faktörlerle tersinir şekilde bozunabilme özelliğine sahiptir.

Başlangıç malzemelerine göre, kimyasal ve fiziksel hidrojeller aynı zamanda doğal polimer hidrojel, sentetik polimer hidrojel ve doğal/sentetik hibrit hidrojel olarak da sınıflandırılabilir. Hidrojel oluşturan doğal polimerler arasında kolajen ve jelatin gibi proteinler, aljinat ve agaroz gibi polisakaritler bulunur. Sentetik jeller, mükemmel özelliklere sahip olup hidrojel implantları (Kopecek 2009; Shin vd. 2003), doku mühendisliği (Kemal ve Deb 2012; Yoon vd. 2011), ilaç taşıma (Dumitriu, R. P., Oprea, A. M., ve Vasile, C. 2009; Fujigaya, Morimoto, ve Nakashima 2011; Zhang vd. 2008), hücre kültürü (Kunze vd. 2009; Zhang vd. 2008) ve algılama uygulamaları (Ismail vd. 2011; Wartelle vd. 2005) gibi alanlarda üretilmektedir.

Hidrojeller aynı zamanda duyarlı ve duyarsız jel olarak sınıflandırılabilir. Duyarlı hidrojeller elektrik akımı (Juntanon vd. 2008; Lam vd. 2006), manyetik alan (Reddy vd. 2011; Yang ve Liu 2013), pH (Gupta, Vermani, ve Garg 2002; Naficy vd. 2012; Zhang vd. 2005; Zhang ve Wang 2009), bir dizi biyomolekül (Miyata, Urugami, ve Nakamae 2002), sıcaklık (Dumitriu, R. P. vd. 2009; Jeong vd. 1999; Yoon vd. 2011; Zhang ve Wang 2009), iyonik kuvvet (Zhang vd. 2005) ve ışık (Fujigaya vd. 2011) gibi bir dış uyarana maruz kaldığında fiziksel bir değişim geçirir.

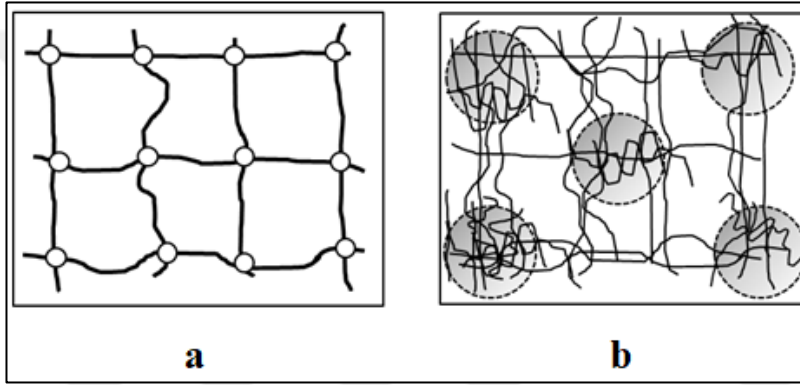
2.4. Polimer Jellerde Yapısal İnhojenlik

Polimer jeller, mikroskobik ölçekte belirgin yapısal inhojenlikler sergiler. Bu inhojenliklerin kaynağı, çapraz bağlanma mekanizmalarına ve ağ oluşumu sırasında gözlemlenen faz ayrışma davranışlarına bağlı olarak değişir. Örneğin, kauçuk sertleştirme, polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanması veya çok işlevli monomerler kullanılarak yapılan kimyasal jel sentezi gibi rastgele çapraz bağlanma süreçleri, ağ yapıları içinde düzensiz bir çapraz bağ dağılımına yol açar. İnhojenlik ve heterojenlik kavramları jellerde farklı şekillerde tanımlansa da, inhojenlik genellikle çapraz bağ yoğunluğunun yapısal olarak değişkenliğini, heterojenlik ise polimer jellerde ayrılmış bölgelerde farklı fazların varlığını anlatır.

İnhojenlik ve heterojenlik, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilen polimer ağlarının yaygın özelliklerindendir. Brownian hareketinin etkisiyle, çapraz bağlanmamış polimerlerin veya monomerlerin bulunduğu bir çözeltide, konsantrasyon dağılımı yapısal olarak rastlantısal dalgalanmalar sergiler. Çözeltide çapraz bağların oluşumu bu dalgalanmaları bir ölçüde azaltır ve sonuç olarak, nihai polimer ağları yapısal jel inhojenliği olarak bilinen düzensiz bir çapraz bağ dağılımına sahip olur (Cohen Addad 1996; Shibayama 1998). Bunun nedeni serbest radikal polimerizasyon mekanizmasının, monomerleri hızlı ve kontrolsüz bir şekilde polimer zincirlerine dönüşmesini sağlamasıdır. Bu mekanizmada serbest radikallerin yüksek reaktivitesi nedeniyle polimerleşme reaksiyonları büyük bir hızla ilerler ve ağ yapılarındaki zincirlerin çapraz bağlanması genellikle bir saniyeden daha kısa bir zaman

diliminde tamamlanır. Bu süreç, reaksiyon ortamındaki monomer konsantrasyonu, sıcaklık, başlatıcı miktarı ve kullanılan çapraz bağlayıcıların kimyasal özellikleri gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Serbest radikal polimerizasyon mekanizmasının bu hızlı doğası, ağ yapısının homojenliğini olumsuz etkileyebilir ve yapısal düzensizliklerin oluşmasına neden olabilir (Oğian 2004).

Kısa sürede gerçekleşen çapraz bağlanma, polimer ağındaki zincirlerin uzun rahatlatma süreleri ile kıyaslandığında oldukça hızlıdır. Bunun sonucunda, konsantrasyon dalgalanmaları ağ yapısında "dondurulur" ve bu dalgalanmalar, ağın nihai fiziksel ve optik özelliklerini etkiler. Özellikle konsantrasyon dalgalanmalarının dondurulması ışığın saçılmasına neden olarak jel içerisindeki görünür ışığın iletimini kısıtlayabilir. Bu optik özellikler, polimer ağının homojenliği ve yapısal düzeni ile doğrudan ilişkilidir ve jelin uygulama alanlarına uygunluğunu belirleyebilir (Oğian 2004).



Şekil 2.2. a) İdeal ve b) gerçek (inhomojen şekilde çapraz bağlanmış) bir jelin şematik gösterimi

Şekil 2.2’de ideal bir jel ile inhomojen şekilde çapraz bağlanmış bir jelin şematik gösterimini sunmaktadır. İdeal jellerde, ağ zincirlerinin uzunlukları sabittir ve çapraz bağlar arasındaki tüm moleküller, etkin çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla tükenir. Ancak, gerçek jellerde ağ düğümleri arasındaki zincir uzunlukları geniş bir dağılım gösterir. Serbest radikal mekanizmasıyla oluşturulan jellerde çapraz bağlayıcı moleküllerin önemli bir kısmı halkalaşma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonları ile tükendikleri için, homojen çapraz bağ dağılımına sahip ideal jellere kıyasla, gerçek jeller yapısal jel inhomojenliği olarak bilinen düzensiz bir çapraz bağ yoğunluğu dağılımına sahip olur (Cohen Addad 1996; Shibayama 1998).

Yapısal inhomojenlik, çapraz bağlı ağların dayanıklılığını önemli ölçüde azaltabilir. Nihai malzemelerdeki yapısal inhomojenlik, uygulamalar açısından istenmeyen bir durumdur. Bu bağlamda, jellerdeki yapısal inhomojenliklerin azaltılması ve kontrol edilmesi sadece teorik değil, aynı zamanda teknolojik ve pratik açıdan da büyük önem taşır.

Polimerlerin mekanik özellikleri, çapraz bağ yoğunluğu dağılımı veya kümelenme boyutları değiştirilerek optimize edilebilir. Ağlardaki çapraz bağ yoğunluğundaki inhomojenlik zincirlerin yönelimini etkiler. Çapraz bağların dağılımındaki artan yayılma, zincirlerin daha fazla yönelerek sonlu uzama değerlerine ulaşmalarına yol açar

ve bu durum ağların nihai özelliklerini iyileştirir. Kaplama malzemelerinin darbe dayanımını artırmak için yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip reaktif mikrojellerin eklenmesi etkili bir yöntemdir. Öte yandan, elektroforez işlemlerinde ayırma çözünürlüğü ve verimliliğin, kullanılan jellerin ağ boyutu dağılımı ile doğrudan ilişkili olduğu gözlemlenmiştir. Kontak lenslerin optik performansını optimize etmek ve bulanıklığa neden olan saçılmaları en aza indirmek amacıyla, düşük ağ yapısı heterojenliği taşıyan malzemelerin tercih edilmesi gerektiği bilinmektedir.

Yapısal inhomojenlikler, modern analitik yöntemlerle geniş bir şekilde araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında küçük açılı nötron saçılması (SANS), küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), nükleer manyetik rezonans (NMR), dinamik ışık saçılması (DLS) ve statik ışık saçılması (SLS) gibi teknikler bulunmaktadır (Oppermann, Lindemann, ve Vögel 2002; Shibayama 1998).

İnhomojenlik üzerine yapılan ilk araştırmalar, Stein ve Bueche'ye dayanmaktadır (Bueche 1970; Stein 1969). Bu araştırmacılar, polimer ağlarındaki inhomojenliği incelemek için ışık saçılması tekniğinden yararlanmış ve ağdaki inhomojenliğin, çapraz bağ düğümleri arasındaki zincirlerin moleküler ağırlığındaki yerel dalgalanmalardan kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Sonrasında, statik ışık saçılması yöntemi, Debye denklemi kullanılarak korelasyon boyutunu ölçmek amacıyla da uygulanmıştır (Jong ve Stein 1991; Oppermann vd. 2002). Yapılan çalışmalar, korelasyon boyutunun, çapraz bağ dağılımındaki inhomojenlik ve dolanımlarla ilişkili olduğunu ortaya koymuştur.

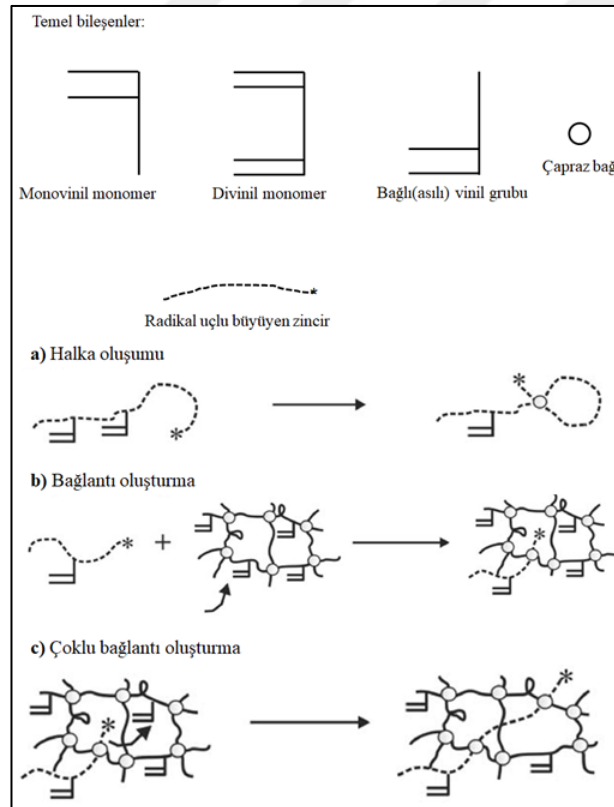
2.4.1. Yapısal jel inhomojenliğini etkileyen faktörler

Yapısal jellerin inhomojenlik düzeyi, malzemenin mekanik, optik ve difüzyonel özelliklerini belirleyen kritik bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu inhomojenlik, jelin üretim sürecinde kullanılan kimyasal bileşenlerin dağılımı, çapraz bağlanma yoğunluğu, polimerizasyon kinetiği ve çevresel faktörler gibi birçok değişkenden etkilenir. Özellikle, jelin iç yapısında meydana gelen ağ yapısının düzensizlikleri, homojen bir malzeme davranışı sergilemesini engelleyebilir ve performansını önemli ölçüde değiştirebilir. Bunun yanı sıra, çözücü varlığı, çapraz bağlayıcı türü ve konsantrasyonu gibi fizikokimyasal parametreler de jelin mikro ve makro düzeydeki inhomojenliğini belirlemede önemli bir rol oynar. Dolayısıyla, yapısal jel tasarımında, bu faktörlerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi, istenen özelliklere sahip homojen bir yapı elde etmek için elzemdir.

Hidrojellerde mikrometreden daha düşük ölçeklerde yapısal inhomojenlik, genellikle monovinil monomer (monomer) ile divinil monomer (çapraz bağlayıcı) arasında serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu yoluyla jel oluşumundan kaynaklanmaktadır. İnhomojen bir ağ yapısının oluşumunda rol oynayan faktörler şu şekildedir: Monomer ve çapraz bağlayıcının reaktivite farklılıkları vardır. Fonksiyonel grupların farklı reaktivite seviyeleri, ağların farklı morfolojilerde oluşmasına yol açar. Çapraz bağlayıcı (divinil) moleküllerinin reaktivite oranları genellikle monomer (vinil) moleküllerinden daha yüksektir. Serbest radikal kopolimerizasyonunda, her çapraz bağlayıcı molekülü iki vinil grubuna sahip olduğundan, çapraz bağlayıcı reaktivitesi, monomer reaktivitesinin en az iki katıdır. Örneğin, Akrilamid ve N,N'-metilenbisakrilamid monomerlerinin reaktivite oranları sırasıyla 0.57 ve 3.4'tür (Baselga vd. 1989). Bu nedenle, kopolimerizasyonda, prejel (jelleşme öncesi)

aşamasındaki büyüyen zincirler, çapraz bağlayıcı moleküllerinin daha yüksek reaktivitesi nedeniyle çapraz bağlayıcı birimlerin yoğun olduğu bir yapı oluşturur. Bu eşitsiz vinil grup reaktivitesinin bir sonucu olarak, jellerde çapraz bağ yoğunluğu dalgalanır. Schröder ve Oppermann'ın (1993) yaptığı bilgisayar simülasyonları, çapraz bağlayıcı reaktivitesinin, jellerdeki konsantrasyon dalgalanmalarının boyutunu etkilediğini göstermiştir (Schröder ve Oppermann 1993).

Halkalaşma, çapraz bağlanma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonları ile oluşan polimer ağ yapıları Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu sırasında, makroradikal aynı kinetik zincir üzerindeki sarkık vinil gruplarına saldırdığında halkalaşma reaksiyonları meydana gelir. Halkalaşma reaksiyonları, polimerizasyonun erken aşamalarında baskındır ve seyreltme veya çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça daha belirgin hale gelir. Yapılan çalışmalar, çapraz bağlayıcı moleküllerinin önemli bir kısmının halkalaşma reaksiyonlarıyla tüketildiğini ortaya koymuştur. Halkalaşma sonucu oluşan döngüler, elastik olarak etkisiz intramoleküler bağlar oluşturur ve bu da jellerin etkili çapraz bağ yoğunluğunu azaltır (Funke vd. 1999; Okay vd. 1995). Çoklu çapraz bağlanma, sarkık bir çift bağın, zaten çapraz bağlı olduğu bir zincirdeki bir radikal ile reaksiyona girmesiyle oluşur. Çoklu çapraz bağların ortalama sayısı, monomer dönüşümünün sıfır olduğu durumda sıfırdır ve reaksiyon ilerledikçe artar. Bu reaksiyonlar, polimer ağlarının elastik olarak etkili bölgelerinde yüksek çapraz bağ yoğunluğu oluşturarak, jellerin yerel çapraz bağ yoğunluğunu artırır.



Şekil 2.3. Monovinil bir monomer ile divinil bir monomerin serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu sırasında **a)** çevrimleşme; **b)** çapraz bağlanma; **c)** çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının şematik gösterimi

Başlangıç Monomer Konsantrasyonu: Başlangıç monomer konsantrasyonunun mekansal jel inhomojenliği üzerinde iki zıt etkisi bulunmaktadır. Monomer konsantrasyonu arttıkça, çapraz bağların etkili yoğunluğu yükselir, bu da mekansal inhomojenliği artırır. Ancak, monomer konsantrasyonundaki artış, yani jellerin şişme derecesinin azalması, jel içindeki yoğun ve gevşek çapraz bağlı bölgeler arasındaki konsantrasyon farkını azaltarak görünen inhomojenliği düşürür. Bu iki karşıt etkinin etkileşimi, jellerdeki inhomojenliği belirler ve kritik bir monomer konsantrasyonunda maksimum inhomojenliğin ortaya çıkmasına yol açar (Kizilay ve Okay 2003b; Yazici ve Okay 2005).

Çapraz Bağ Yoğunluğu: Çapraz bağ yoğunluğunun artışı, jellerdeki mekansal inhomojenliği artırmaktadır. Bu durum, çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının nihai hidrojelde yüksek çapraz bağlı bölgeler oluşturmaya yol açılabilir.

İyonik Grup İçeriği: Jellerde bulunan hareketli iyonlar, jellerin homojenleşmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Jel inhomojenliği, yük yoğunluğunun artması ile belirgin bir şekilde azalır (Kizilay ve Okay 2003a).

Zincir Transfer Ajanı ve Birincil Zincir Uzunluğu: Jel oluşum sistemine zincir transfer ajanı eklenmesi jellerdeki inhomojenliği önemli ölçüde azaltır. Bu etki, zincir transfer ajanının konsantrasyon artışı ile birincil zincir uzunluğunun azalması olarak açıklanabilir. Zincir uzunluğundaki azalma, çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının kapsamını kısıtlar ve sonuç olarak çapraz bağ noktalarının daha homojen bir şekilde dağılmasına yol açar (Cerid ve Okay 2004).

Çözücü Kalitesi: Jel oluşum sürecinde kullanılan çözücünün çözme kapasitesi, jeldeki yapısal inhomojenliğin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Çözücü kalitesinin düşmesi, jelin mikro yapısında daha yüksek derecede inhomojenlik oluşumuna yol açar. Çapraz bağlanma sürecindeki polimer-çözücü etkileşimlerinin güçlü olduğu sistemlerde, termodinamik dışlama hacmi etkisi (çözeltide bulunan bir makromolekülün, diğer makromoleküller için erişilemez hale getirdiği hacmi ifade eder) nedeniyle sarkık vinil gruplarının radikaller tarafından erişilebilirliği azalır. Bu durum, çapraz bağlanma ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarının azalmasına ve sonuç olarak daha büyük polimer sarmallarının oluşumuna neden olur. Öte yandan, zayıf polimer-çözücü etkileşimleri zincirlerin daha fazla bükülmesine yol açarak, sarkık çift bağların bir araya gelme olasılığını artırır ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının daha sık gerçekleşmesini sağlar. Sonuç olarak, çözücü kalitesindeki azalma, jel oluşumu sırasında elastik modülün artışına ve jelin daha düzensiz bir yapıya sahip olmasına neden olur (Cerid ve Okay 2004; Keskinel ve Okay 1998).

2.5. Reoloji

Reoloji; mühendislik, fizik, malzeme bilimleri ve kimya gibi alanları kapsayan disiplinler arası bir bilim dalıdır. Endüstri için son derece önemlidir, çünkü kompleks sıvıların akışının anlaşılması, boya üretiminden gıda teknolojilerine, petrol çıkarmadan plastik işleme kadar birçok teknolojide kullanılmaktadır (Hermanson 2013).

Reoloji, uygulanan gerilme veya deformasyon altında kompleks malzemelerin nasıl akıp deforme olduğunu inceleyen bir bilim dalıdır ve gıda tasarımı ve farmasötik

mühendislik gibi birçok pratik endüstriyel uygulama açısından büyük öneme sahiptir (Larson 2000; Macosko 1994). Tamamen elastik bir katı (örneğin metal) için, deformasyon tepkisi yay benzeri olup, tüm enerji geri kazanılır. Kompleks malzemeler genellikle viskoelastik davranışlar sergiler (elastik katı ve viskoz sıvı arasında) ve kompleks gerilme-deformasyon ilişkilerine sahiptir.

2.6. Mikröreoloji

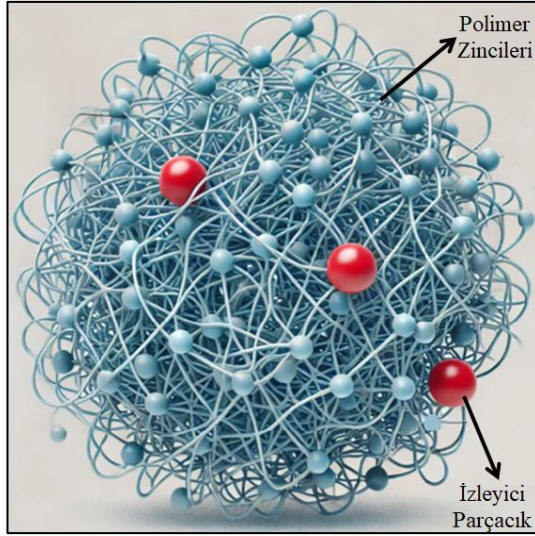
Klasik reolojide, malzemelerin viskoelastik özellikleri, geniş bir özellik ölçüm aralığına sahip reometreler kullanılarak ölçülür. Bu cihazlarda ölçülen özelliklerin kapsamına göre uygun geometri (örneğin, silindirik-silindirik veya konik-disk) seçilebilir. Elde edilen viskoelastik özellikler viskozite ve elastik modüllerle karakterize edilir ve bunlar numunenin genel durumu hakkında bilgi sağlar. Bu özellikler ayrıca mikröreolojik yöntemlerle de incelenebilir.

Mikröreoloji terimi, klasik reolojiye kıyasla çeşitli avantajlara sahip olan birkaç tekniği içerir. Bu teknikler, çok küçük miktarda numune kullanılarak yapılabilir; incelenen numune ince bir film, hücrenin içi, hücre zarı vb. olabilir. Mikröreolojik teknikler heterojen numuneler kadar, heterojen mikro ortamlar içeren ve dışarıdan homojen olarak görünen maddelerin yerel mikro ortamlarını da inceleyebilir (Hermanson 2013).

Bu tekniklerin bazı dezavantajları da vardır; incelenen malzemeler en azından kısmen ışığı geçirmelidir ki bu katı veya oldukça viskoz malzemelerde uygulanması konusunda zorluk oluşturur. Bunların yanı sıra matematiksel hesaplamaları da son derece karmaşıktır. "Mikro-" öneki, kullanılan izleyicilerin boyutuyla ilgilidir, bu izleyiciler genellikle mikrometre mertebesinde çaplara sahip koloit parçacıklardır. Aynı zamanda, deneyler için gereken numune miktarının çok küçük olacağı, yani mikro litre seviyelerinde olacağı anlamına gelir (Hermanson 2013).

Mikröreoloji, mikroskopik boyutta parçacıkları malzeme içine gömerek onların gözlenebilen hareketlerinden viskoelastik özelliklerini belirleyen mHz ve kHz frekans aralığında malzemenin tepkisini analiz etmeye izin veren bir tekniktir (Mason vd. 1997). Mikro litre hacmine sahip yumuşak maddelerin gerilme altında şekil değiştirme (stress-strain) ölçümleri yapan Mason ve Weitz, mikröreoloji metodunu 1995 yılında geliştirdi. Çalışılan yumuşak madde içine eklenen mikro metre çapındaki koloit parçacıklarının ısısal dalgalanmalarından, parçacığın etrafını saran ortamın bölgesel ve zamana bağlı doğrusal viskoelastik özelliği belirlenmektedir (Mason 2000).

Mikröreolojik yöntemlerin prensibi, numuneye yerleştirilen ve numunenin mikro ortamını yerel olarak deforme eden izleyicilerin izlenmesi, takip edilmesidir (Şekil 2.4). Mekanik olarak hareketi kontrol edilen yöntemler, aktif yöntemler olarak adlandırılır. Parçacıklar, dışsal bir manyetik veya elektriksel alanla da manipüle edilebilir (Spero vd. 2011; Waigh 2005).



Şekil 2.4. Polimer çözeltisine yerleştirilen izleyici parçacıkların gösterimi (OpenAI 2025)

2.6.1. Reoloji ve mikrореoloji

Tamamen viskoz sıvılar viskozite parametresiyle tanımlanır ve uygulanan gerilme ile orantılı doğrusal bir deformasyon hızına sahiptir. Buna karşın, tamamen elastik katılar frekanstan bağımsız elastik modülleri sayesinde enerji depolayarak dış kuvvetlere karşı tepki verir. Ancak gerçek hayatta karşılaşılan sıvıların çoğu, viskoelastik özelliklere sahip karmaşık sıvılar ya da yumuşak katılar olup, hem viskoz hem de elastik davranış özelliklerini bünyesinde barındırmaktadır. Bu malzemelerin karakterizasyonunda, frekansa bağlı elastik ve viskoz modüller temel parametreler olarak kullanılmaktadır.

Rotasyonel reometreler, malzemelerin viskoelastik özelliklerini analiz etmek için sıkça tercih edilen bir araçtır. Bu cihazlar, sürekli kayma ve osilasyon ölçümleri gerçekleştirerek malzemenin deformasyon ve gerilme davranışını belirler. Kullanılan izleyicinin geometrisine bağlı olarak analiz için mililitre düzeyinde numune gereksinimi bulunur. Cihazlarda yaygın olarak kullanılan izleyici geometrileri arasında koni-plaka, paralel plaka ve eş eksenli silindir sistemler yer almaktadır.

Mikrореoloji, yumuşak maddelerin (örneğin, polimer çözeltileri, biyolojik sıvılar ve hücre içi ortamlar) mikroskobik ölçekteki akış ve deformasyon özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Bu disiplin, geleneksel makro ölçekli reolojik ölçümlerden farklı olarak, mikrometre ve nanometre ölçeklerinde malzemenin viskoelastik davranışlarını anlamayı hedefler. Mikrореoloji, mikro ölçeklerde malzemelerin viskoelastik özelliklerini analiz eden reolojinin bir alt disiplinidir. Genellikle mikrometre altı boyutunda küresel izleyici parçacık kullanılarak, kompleks sıvılardaki parçacıkların hareketleri hassas bir şekilde ölçülür. Güncel mikroskop ve kamera teknolojileri sayesinde, bu hareketler izlenerek sıvının viskoelastik davranışı nicel olarak değerlendirilebilir. Mikrореolojik tekniklerin yalnızca mikro litre düzeyindeki örneklerle çalışabilmesi, özellikle sınırlı miktarda bulunan nadir biyolojik materyallerin analizinde önemli bir avantaj sağlamaktadır (Waigh 2005).

Mikroreoloji, standart reometrelerin sınırlarını aşan bir frekans aralığında ölçüm yapma imkanı sunar. Bu yöntemler, kullanılan tekniğe bağlı olarak pasif veya aktif kategorilere ayrılmaktadır. Pasif mikroreoloji, termal enerjiyle hareket eden izleyici parçacıkların Brownian hareketini analiz eder. Bu teknik, hassas yapıya sahip yumuşak malzemelerin mekanik özelliklerini karakterize etmek için oldukça uygun bir seçenektir. Ancak, pasif teknikler yalnızca termal dalgalanmaların izlenebileceği ortamlarda kullanılabilir. Daha sert malzemelerde ise, manyetik ya da optik kuvvetlerle izleyici hareket ettirerek ortamın gerilme tepkisini ölçen aktif mikroreoloji yöntemleri devreye girer.

Bu çalışmada, dijital video mikroskopiye dayandırılan pasif mikroreoloji tekniği uygulanmış ve termal hareketlerin izlenmesi yoluyla kompleks sıvıların viskoelastik özellikleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük hacimli örneklerin etkili bir şekilde karakterize edilebileceğini ve bu yöntemin hassas akıllı malzeme hidrojel üzerinde uygulananabilirliğini ortaya koymuştur.

2.6.2. Brownian hareketi

"Brownian hareketi" terimi, ilk kez 1827 yılında botanikçi Robert Brown tarafından su içinde asılı polen parçacıklarının rastgele hareketlerini gözlemlemesi sırasında tanımlanmıştır. Bu fenomenin teorik temelleri ise 1905 yılında Albert Einstein tarafından moleküler kinetik teori çerçevesinde geliştirilmiştir (Einstein 1905). Einstein bu çalışmada, parçacıkların rastgele hareketlerinin çevrelerindeki moleküllerin çarpışmalarıyla tetiklendiğini göstermiştir. Ayrıca, Brownian hareketindeki bir parçacığın ortalama kare yer değiştirmesinin (Mean Squared Displacement, MSD) zamanın karekökü ile doğru orantılı olduğunu öngörmüştür.

Einstein, kinetik atom teorisini kullanarak mikroskobik parçacıkların rastgele hareketlerinin, yalnızca sıvıyı oluşturan moleküllerin termal hareketi nedeniyle meydana geldiğini göstermiştir. Bu moleküller, Brownian parçacığının ataletine kıyasla önemsiz miktarda kinetik enerjiye sahiptir, ancak yapıcı çarpışmalar yoluyla gözlemlenen Brownian hareketini oluşturabilirler. Moleküllerin parçacıkla olan çarpışmaları rastgele olsa da (belirli bir süre için net sonuç) son derece büyük bir molekül grubunun parçacığı aynı yönde itmesi ve bu durumun hareketin rastgele değişimine neden olmasıdır. Sıvıdaki moleküllerin sıcaklığı ve yoğunluğu, hareketin ne kadar hızlı değişeceğini belirler, ancak bu hareket her zaman rastgele şekilde gerçekleşir.

Einstein'ın bu çalışmasının ardından, 1908 yılında Paul Langevin, aynı fenomeni açıklayan bir model geliştirmiş ve kuvvet denklemlerine rastgele bir kuvvet terimi ekleyerek "Langevin denklemi"ni türetmiştir (Langevin 1908). Bu iki temel çalışma, günümüzde Brownian hareketinin fiziksel açıklamasında sıkça başvurulan kaynaklar arasında yer almaktadır. Aynı dönemde Jean Perrin, mikroskop ve bir ızgara kullanarak Brownian hareketini deneysel olarak doğrulamış ve moleküler kinetik enerji teorisinin temelini atmıştır (Perrin 1909). Perrin'in bu çalışmaları, Einstein'ın teorik öngörülerini desteklemiş ve atomik boyutlardaki rastgele hareketlerin makroskopik sonuçları hakkında önemli bulgular sunmuştur.

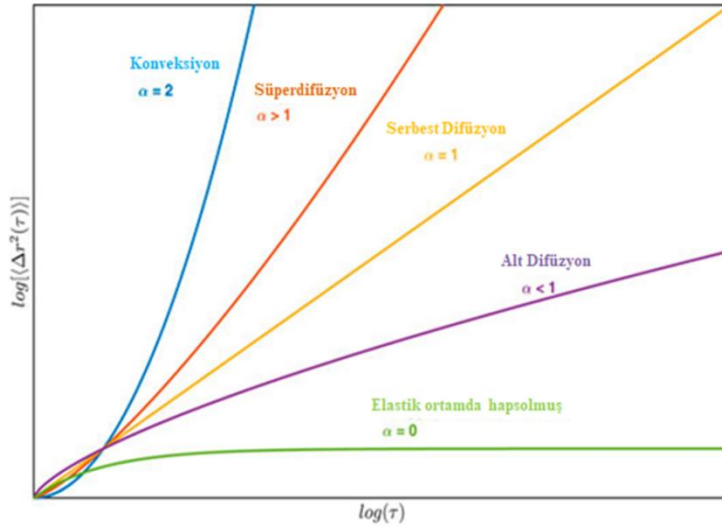
1923 yılında, Freundlich ve Seifriz tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışma, mikröreolojik ölçümlerin ilk örneklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu araştırmada, jelatin içindeki iyon parçacıkları dış bir manyetik alan yardımıyla hareket ettirilmiş ve jelatinin mekanik özellikleri incelenmiştir (Freundlich ve Seifriz 1923). Ancak bu dönemde, izleyici parçacıkların düzensiz şekilleri nedeniyle elde edilen ölçümler, malzemelerin mekanik özelliklerini tam olarak yansıtmakta yetersiz kalmıştır (Gardel vd. 2005).

1990'lü yıllara kadar sentetik ve iyi karakterize edilmiş manyetik izleyici parçacıklarının geliştirilememesi, mikröreolojik ölçümlerin hassasiyetini sınırlamıştır. Bu tür parçacıkların sentezlenmesiyle birlikte, ölçümlerin daha güvenilir bir şekilde yapılması mümkün olmuş ve aktif mikröreolojik yöntemlerin uygulanabilirliği artmıştır (Amblard vd. 1996; Ziemann, Rädler, ve Sackmann 1994). Mason ve çalışma arkadaşı Weitz (1995), yoğun süspansiyonlar ve polimer çözeltilerindeki iyi karakterize edilmiş küresel izleyici parçacıklarının MSD'sini ölçmek için dağılma dalga spektroskopisi (Diffusing Wave Spectroscopy, DWS) yöntemini kullanmıştır. Elde ettikleri verileri makroskobik reoloji ile ilişkilendiren Genelleştirilmiş Stokes-Einstein İlişkisi'ni (Generalized Stokes-Einstein Relation, GSER) geliştirmişlerdir (Mason ve Weitz 1995).

2.6.3. Tek parçacıklı mikröreoloji

Tek parçacıklı mikröreoloji (single particle tracking) veya video parçacık izleme yöntemi, gözlemlenen parçacıkların hareketinin izlenmesine dayanan bir tekniktir. Bu yöntem, parçacıkların hareketlerini video analiz yoluyla takip ederek yer değiştirme eğilimlerini belirlemeyi sağlar. Parçacık hareketleri, temelde yalnızca Brownian hareketine dayanır. Bu yaklaşımla, malzemelerin viskoelastik özelliklerini derinlemesine analiz etmek ve anlamak mümkün hale gelir (Mansel vd. 2013).

Parçacık hareketinin dinamikleri, zamanla değişen bir korelasyon fonksiyonu olan MSD ile açıklanmaktadır. MSD, dış kuvvetlerin etkisi altında bir malzemenin hareket özelliklerini, özellikle de termal hareket sonucunda ortaya çıkan enerjinin etkilerini temsil eder. Bazı durumlarda, MSD malzemenin dış kuvvetlere verdiği tepkinin sınırlı olduğu bir davranış sergiler. Bu durum, viskoelastik malzemelerde doğrusal olmayan bir MSD davranışına yol açabilir (Şekil 2.5). Elastik olmayan malzemelerde ise parçacıkların MSD değeri zamanla sabit kalabilir ya da malzemenin biyofiziksel viskoelastik özelliklerine bağlı olarak zaman içinde doğrusal olmayan bir MSD eğrisi gösterebilir.



Şekil 2.5. Ortamdaki farklı parçacık hareket tiplerini gösteren zamanın fonksiyonu olarak MSD grafiği (Mao, Nielsen, ve Ali 2022)

Şekil 2.5’de farklı ortamlar içindeki parçacık hareketlerinin ortalama kare yer değiştirme (MSD) eğrilerini zamanın fonksiyonu olarak log-log ölçeğinde göstermektedir. Bu grafik, parçacıkların hareket türlerini ve bu hareketlerin altında yatan reolojik özellikleri anlamak için kritik bilgiler sunar. Serbest Difüzyon ($\alpha = 1$) eğrisi; MSD’nin zamanla doğrusal olarak arttığı bu eğri, parçacıkların Newtonyen bir akışkanda serbestçe difüze olduğunu gösterir. Bu durumda, parçacıklar Brownian hareketi sergiler ve hareketleri tamamen rastgele olup, ortamın viskozitesi tarafından belirlenir. Örnek olarak su gibi düşük moleküler ağırlıklı, homojen ve Newtonyen sıvılar verilebilir. Süperdifüzyon ($\alpha > 1$) eğrisi; MSD’nin zamanla doğrusalın üzerinde arttığı bu eğri, parçacıkların serbest difüzyondan daha hızlı hareket ettiğini, yani süperdifüzyon davranışı sergilediğini gösterir. Bu durum, genellikle aktif süreçler veya dış kuvvetlerin etkisi altında gerçekleşir. Örnek olarak aktif biyolojik sistemler, örneğin hücre içi motor proteinlerin yönlü hareketleri veya mikroorganizma hareketleri verilebilir. Alt Difüzyon ($\alpha < 1$) eğrisi; MSD’nin zamanla doğrusalın altında arttığı bu eğri, parçacıkların hareketinin kısıtlandığını veya engellendiğini gösterir. Bu durum, viskoelastik veya yapısal olarak karmaşık ortamlarda görülür. Örnek olarak polimer çözeltileri, hücre içi matriks veya jel benzeri yapılar verilebilir. Elastik hapsolme ($\alpha = 0$) eğrisi; MSD’nin zamanla değişmediği bu eğri, parçacıkların elastik bir ağ yapısı içinde sıkıştığını ve hareket edemediğini gösterir. Bu, tamamen elastik bir katı davranışını yansıtır. Örnek olarak yüksek derecede çapraz bağlı polimer ağları veya sert biyolojik dokular verilebilir. Konveksiyon ($\alpha = 2$) eğrisi; MSD’nin zamanla doğrusal olarak arttığı ve eğimin 2 olduğu bir durumu gösterir. Bu, parçacıkların serbest difüzyonunu ifade eder ve Newtonyen bir sıvıda, parçacıkların Brownian hareketine uygun olarak rastgele hareket ettiğini gösterir.

Bu durumda, MSD zamana göre şu şekilde ifade edilir: $MSD(t) \propto t^2$. Bu tür bir hareket, ortamın viskozitesinin düşük olduğu ve parçacıkların hareketine minimal direnç gösterdiği durumlarda gözlemlenir. Dolayısıyla, $\alpha = 2$ eğrisi, serbest difüzyonun ve Newtonyen sıvılardaki tipik parçacık hareketinin bir göstergesidir.

Viskoz ortama yerleştirilen parçacıkların termal hareketinin MSD'si şu şekilde tanımlanır.

$$\langle r^2(\tau) \rangle = 2dD\tau \quad (2.5)$$

Burada τ zaman aralığını, d parçacık boyutunu ifade eder ve D difüzyon katsayısını belirtir. Difüzyon katsayısının ortamın viskozitesine bağlılığı, Stokes-Einstein denklemi ile aşağıdaki gibi verilir.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.6)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitini ifade eder ve Boltzman sabitinin değeri $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 'dir. T , termodinamik sıcaklığı a ise izlenen parçacığın yarıçapını belirtir. $k_B T$ çarpımı, parçacıkların termal hareket enerjisini verir (Einstein 1905).

Viskoelastik bir ortamda yer alan parçacıklar için MSD ile difüzyon katsayısı arasındaki basit ilişki geçerli değildir. Ancak, kompleks malzemenin viskoelastik özelliklerinin frekansa bağlılığını göz önünde bulunduran genelleştirilmiş Stokes-Einstein denkleminde faydalanmak mümkündür.

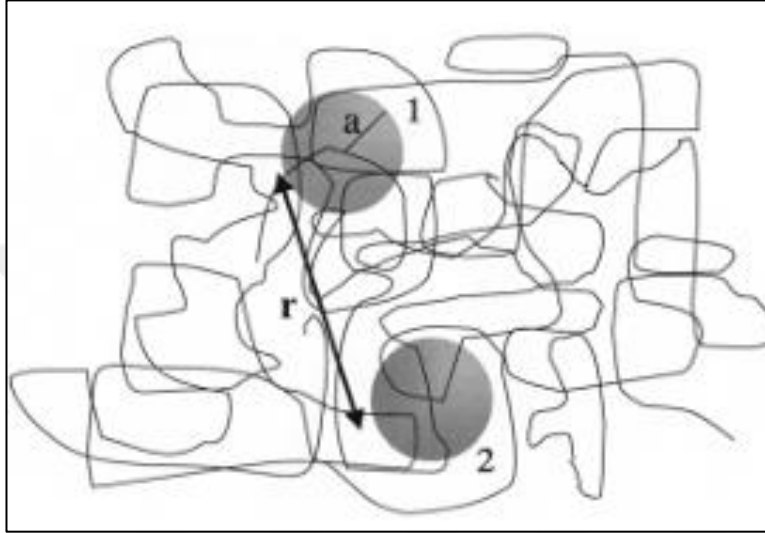
$$\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \tilde{r}^2(s) \rangle} \quad (2.7)$$

Burada s , Laplace frekansını, $\langle \tilde{r}^2(s) \rangle$ ise MSD'nin Laplace dönüşümünü ve $\tilde{G}(s)$ viskoelastik modülün Laplace dönüşümünü ifade etmektedir. Bu denklem aracılığıyla viskoelastik ortamın reolojik özellikleri karakterize edilebilir ve MSD değerinden elastik ve viskoz modüller hesaplanabilir (Cheng ve Mason 2003).

2.6.4. İki parçacıklı mikröreoloji

Tek parçacıklı mikröreoloji yönteminde, kullanılan izleyici parçacıkların ortamla etkileşimleri ölçüm sonuçlarında sapmalara neden olabilmektedir. Bu problem, bireysel parçacıklar yerine parçacık çiftlerinin hareketlerini inceleyen bir yöntem olan iki parçacıklı mikröreoloji (two-point microrheology) ile aşılabılır. İki parçacıklı mikröreolojide, parçacıkların örneklerle olan etkileşimlerinin ölçüm sonuçlarını olumsuz etkileme ihtimali ortadan kalkar. Ayrıca, bu yöntem yerleştirilen parçacıkların boyut ve şekline bağlı olmadığı için, geniş bir malzeme yelpazesinde uygulanabilirlik sunar. Yöntemin temel prensibi, iki parçacığın hareketlerinin birbiriyle olan ilişkisini değerlendirmek üzere cross-korelasyon fonksiyonunu analiz etmektir. Bu yaklaşım, parçacıklar arasındaki uzun menzilli elastik etkileşimleri ölçme olanağı sağlayarak, malzemenin mikroskobik yapısını daha doğru bir şekilde anlamayı mümkün kılar. Dolayısıyla, iki parçacıklı mikröreoloji, geleneksel tek parçacıklı yöntemlerin sınırlamalarını aşarak daha güvenilir ve kapsamlı bir analiz yöntemi sunmaktadır (Crocker vd. 2000). Şekil 2.6, iki parçacıklı mikröreoloji prensibini açıklamaktadır. Mukhopadhyay ve Granick (2001) tarafından sunulan bu yöntemde, parçacıklar arasındaki mesafeyi (r) ve parçacıkların boyutlarını (a) dikkate alarak, kompleks akışkanlar içerisindeki viskoelastik özellikler analiz edilir. Burada, 1 ve 2 numaralı parçacıklar, akışkan ortam içerisinde dağılmış iki referans noktası olarak temsil etmektedir. r , iki parçacık merkezleri arasındaki mesafeyi ifade eder. Bu mesafe,

ortamdaki elastik ve viskoz etkileşimleri tanımlamada önemli bir parametredir, a , parçacıkların yarıçapını gösterir ve parçacıkların ortamdaki boyutlarına bağlı olarak viskoelastik tepkilerini belirlemede rol oynar. Arka planda görülen girift yapılar, akışkanın içindeki moleküler veya yapısal ağları temsil etmektedir. Bu ağlar, parçacıkların hareketlerini etkiler ve ölçümlerden elde edilen verilerle reolojik özellikler hesaplanır. İki parçacıklı mikröreoloji prensibi, bu tür görseller aracılığıyla, parçacıklar arasındaki karşılıklı hareketlerin (korelasyonların) kullanılarak akışkanın yapısal ve dinamik özelliklerinin belirlenmesine olanak tanır (Mukhopadhyay ve Granick 2001).



Şekil 2.6. İki parçacıklı mikröreoloji prensibi (Mukhopadhyay ve Granick 2001)

İncelenen materyalin viskoelastik özellikleri parçacıklar arasındaki mesafe, ısı enerjisi ve cross-korelasyon fonksiyonu temelinde incelenebilir. Ayrıca, iki parçacıklı mikröreoloji herhangi bir mekanik titreşime karşı oldukça hassastır. Tek parçacıklı mikröreolojiye kıyasla, farklı mesafelerdeki birçok parçacık çiftinin analiz edilebilmesi için çok daha fazla veri gerekmektedir. Hesaplama elde edilen sonuçlar tek parçacıklı mikröreolojiyle karşılaştırıldığında diğer yöntemlerle (örneğin klasik reoloji) daha fazla uyum içinde olduğu görülmektedir (Levine ve Lubensky 2001; Mansel vd. 2013).

2.6.5. Mikröreolojik teknikler

DLS, pasif mikröreoloji tekniklerinin öncüsü olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, örnek sıvı içerisindeki parçacıkların termal dalgalanması sonucunda saçılan ışık yoğunluğundaki zamanla meydana gelen değişimleri ölçmektedir (Berne ve Pecora 2000). Bununla birlikte, DLS yalnızca tekli saçılma sistemlerine uygulanabilir ve genellikle sıvılar ile yüksek şeffaflığa sahip malzemelerin ortalama reolojik özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu durum, karmaşık sıvıların analiz edilmesinde DLS'nin kullanımını sınırlamaktadır. Günümüzde DLS, daha çok parçacık boyutlarının karakterizasyonu amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Pine vd. 1990).

DLS'nin bir uzantısı olan DWS, DLS'den farklı olarak yüksek derecede çoklu saçılma içeren sistemlere uygulanabilir. Yoğun çoklu saçılma, DWS'nin geleneksel DLS'ye kıyasla daha yüksek algılama hassasiyeti sağlamaktadır ve aynı zamanda opak malzemelerin ölçümüne de olanak tanımaktadır (Pine vd. 1990). Ancak, DLS gibi,

DWS de bir kütle ortalama tekniğidir ve bu nedenle ölçümler, heterojen yapıların detaylı analizi için sınırlı kalmaktadır.

Video mikröreolojisi tekniği ise hem malzemelerdeki heterojenliği ölçebilme kapasitesi sunar hem de pasif ve aktif ölçümlerin gerçekleştirilmesine olanak tanır. Bu teknikte, ilgi duyulan malzeme içerisindeki parçacık hareketleri kaydedilen videolar üzerinden analiz edilerek parçacık izleri elde edilir.

Analiz için iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Parçacıkların ortalama hareketi incelenerek genel özellikler değerlendirilir ya da tek bir parçacığın hareketi izlenerek yerel inhomojenlikler ayrıntılı bir şekilde analiz edilebilir. Bu özellikleriyle video mikröreolojisi, hem detaylı hem de çok yönlü ölçüm avantajları sunmaktadır.

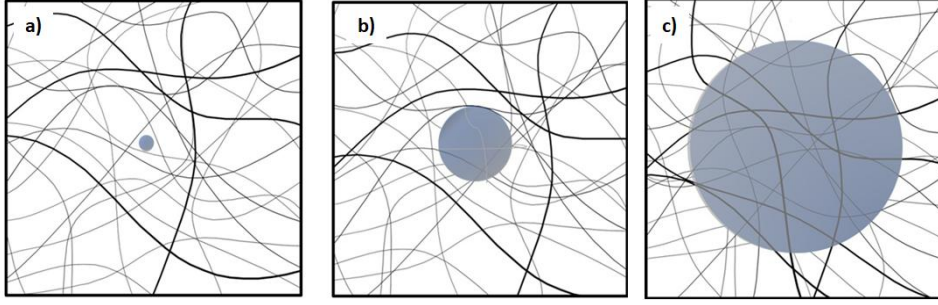
2.6.6. Pasif mikröreoloji

Pasif mikröreolojik çalışmalarda parçacık boyutları, kameranın algılama sınırları içinde hareket ettikleri sürece, mikron altı (submikron) seviyesinden mikron seviyesine kadar geniş bir aralıkta izleyici olarak kullanılabilir. Ancak, özellikle yapısal boyutları bilinmeyen malzemelerde, bu parçacıkların termal dalgalanmalarının dikkatle yorumlanması gerekmektedir. İzleyici yarıçapı (a) ile malzemenin ağ yapısının karakteristik uzunluğu olan ağ boyutu (ξ) arasındaki oran, deney sonuçları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Spero vd. 2011).

Eğer parçacık boyutu malzemenin karakteristik uzunluğundan çok daha küçükse ($a \ll \xi$; Şekil 2.7-a), parçacıklar ağı boşluklarında serbestçe difüze olur ve bu hareket polimer filamentleri tarafından zayıflatılır. Bu durumda, küçük izleyici parçacık hareketi hem polimerden kaynaklanan sterik engellemeyi hem de çözücünün arka plan reolojisini temsil eden bir parametre haline gelir.

Parçacık boyutları, malzemenin ağ boyutuna yakın olduğunda ($a \sim \xi$; Şekil 2.7-b), parçacıklar polimer ağının oluşturduğu kafeslerde sınırlı kalır. Bu parçacıklar nadiren mevcut kafeslerinden kaçır ve yeni bir kafese geçiş yapar (He ve Tang 2011). Kısa zaman ölçeklerinde bu parçacıkların hareketi, polimer ağının yerel mikro yapısını yansıtırken, daha uzun zaman ölçeklerinde kafes değiştirebilir ve yeniden difüzyonel bir davranış sergileyebilir.

Buna karşın, parçacık boyutları ağ yapısının karakteristik uzunluğundan çok daha büyük olduğunda ($a \gg \xi$; Şekil 2.7-c), parçacık hareketi parçacığı çevreleyen ağ tarafından sınırlanır. Bu durumda, büyük izleyici parçacıklar, malzemenin makroskobik viskoelastik tepkisini karakterize etmek için kullanılır. Bu bağlamda, parçacık boyutlarının ve ağ yapısının oranı, malzemenin reolojik özelliklerini anlamada kritik bir rol oynar.



Şekil 2.7. Yarıçapı a olan bir izleyici parçacığının ağ boyutu ξ olan bir polimer ağında bulunması durumları **a)** $a \ll \xi$; **b)** $a \sim \xi$; **c)** $a \gg \xi$

Tamamen viskoz sıvılarda, mikroskopik izleyici parçacıkları yalnızca Brownian hareketi sergiler. Bu tür sıvılarda, birden fazla parçacığın veya tek bir parçacığın difüzyonunun incelenmesi, parçacıkların içinde bulunduğu mikroskopik ortamların mekanik özelliklerinin nicel olarak belirlenmesine olanak tanır. Genellikle, sıvının genel reolojik özelliklerini değerlendirmek için çoklu parçacık izleme (MPT - multiple particle tracking) yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, bireysel parçacıkların konumları zaman içinde takip edilerek analiz edilir ve toplu olarak ortalama kare yer değiştirme değeri hesaplanır. MSD, aşağıdaki matematiksel ifadeyle tanımlanır (Valentine vd. 2001).

$$\langle \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \rangle_\tau = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [x_i(t + \tau) - x_i(t)]^2 \rangle_\tau \quad (2.8)$$

Burada; N , analiz edilen toplam parçacık sayısını, $x_i(t)$, i . parçacığın t zamanındaki konumunu, $\Delta r^2(\tau)$ ise τ gecikme zamanı ile parçacığın ortalama kare kaymasını temsil etmektedir. $\langle \cdot \rangle_\tau$ zaman ortalamasını, $\langle \cdot \rangle$ ise topluluk ortalamasını belirtir. Topluluk ortalamasını alarak MSD hesaplandığında MPT sıvıların ortalama reolojik özelliklerini belirler ve bu hesaplama özellikle homojen malzemelerin incelenmesi için uygundur. Ancak, karmaşık sıvılar söz konusu olduğunda, özellikle biyolojik malzemelerde, heterojenlik gibi önemli yapısal farklılıklar gözlemlenebilir (Valentine vd. 2001). Bu tür durumlarda, tek parçacık izleme (SPT - Single Particle Tracking) yöntemi, heterojen malzemelerin incelenmesi için etkili bir alternatif sunar. SPT yöntemi, bireysel parçacıkların ortalama kare yer değiştirme (MSD - Mean Square Displacement) analizini gerçekleştirerek, her bir parçacığın yerel mikroskopik ortamı hakkında detaylı bilgi sağlar. Bu yöntem, malzemenin farklı bölgelerindeki mekanik özelliklerin konuma bağlı olarak nasıl değiştiğini anlamak için benzersiz bir araç sunar ve heterojen sistemlerin mikro yapısal özelliklerini daha ayrıntılı bir şekilde incelemeye olanak tanır.

Newtonian sıvılarda, Brownian hareketi yapan parçacıkların MSD'si $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ ve difüzyon katsayısı D arasındaki ilişki Denklem 2.9 ile tanımlanır:

$$\langle \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \rangle_\tau = 2dD\tau \quad (2.9)$$

Burada d , parçacık boyutunu ve τ , gecikme zamanını ifade etmektedir. Gecikme zamanı ile MSD arasındaki ilişkinin logaritmik grafik bize malzemenin hangi tipte olduğuna dair bilgi verir. Örneğin, ortaya çıkan eğim birim eğime sahipse bu malzeme Newtonyen tipi sıvıdır ve sadece bu sıvıların eğimi birim eğimi vermektedir (Şekil

2.5’de verilen serbest difüzyon $\alpha = 1$ eğrisi). Parçacıkların üç boyutlu hareketlerinin tamamen bağımsız olduğu varsayımından hareketle, çoğu durumda enstrümantasyon sınırlamaları nedeniyle bir veya iki boyutlu analizlerle yetinilir. Einstein, bir parçacığın difüzyon katsayısının, parçacığın hidrodinamik hareketliliği (M) ile ilişkili olduğunu matematiksel olarak ortaya koymuştur (Einstein 1905). Bu ilişki, parçacığın geometrik özellikleri ve sıvının viskozitesi gibi fiziksel parametrelerle doğrudan bağlantılıdır. Viskoz bir sıvı içerisinde hareket eden küresel bir parçacık için hareketlilik, izotropik bir yapıya sahiptir ve $M=6\pi\eta a$ ifadesiyle elde edilir. Burada η , sıvının viskozitesini, a ise parçacığın yarıçapını temsil eder. Bu duruma karşılık gelen Stokes-Einstein ilişkisi Denklem 2.6’da verilmiştir.

Karmaşık sıvılara gömülü olan parçacıkların termal dalgalanmaları hem viskoz hem de elastik tepkileri yansıtır. Böyle viskoelastik malzemedeki parçacıkların MSD’sinin, ampirik olarak bir güç yasası ilişkisini takip ettiği bulunmuştur (Crocker ve Grier 1996).

$$\langle\langle\Delta r^2(\tau)\rangle\rangle_\tau = \langle\Delta r^2(\frac{1}{\omega_0})\rangle [\omega_0 t]^{\alpha(\omega_0)} \quad (2.10)$$

Burada $\langle\Delta r^2(\frac{1}{\omega_0})\rangle$, $t = \frac{1}{\omega_0}$ anındaki MSD değerini, α ise kuvvet kanunu üssünü ($0 \leq \alpha \leq 1$) ifade etmektedir. Dolayısıyla, α aynı zamanda $t = \frac{1}{\omega_0}$ anındaki MSD’nin logaritmik eğimini şu şekilde tanımlar:

$$\alpha(\omega_0) = \frac{\partial \log\langle\Delta r^2(t)\rangle}{\partial \log t} \Big|_{t=\frac{1}{\omega_0}} \quad (2.11)$$

Tam difüzyon durumunda, bir izleyici parçacığının MSD eğrisinin logaritmik grafiğinde eğimin 1 olduğu bir davranış sergiler (Şekil 2.5 sarı eğri). Ancak karmaşık sıvılarda, bir parçacık difüzyon altı (subdifüzyon) hareketi gösterebilir, bu durumda logaritmik eğim 1’den küçük olur (Şekil 2.5 mor eğri) ve bu durum, parçacığın etrafını saran ortam/ağ tarafından hareketinin kısıtlanma derecesine bağlı olarak değişir.

Özellikle elastik materyallerde, difüzyon üssü olarak da bilinen α değeri, bir parçacığın ağ yapısı içinde hareketi tamamen sınırlı hale geldiğinde sıfıra düşer (Şekil 2.5 yeşil eğri). Çoğu durumda, MSD’nin zaman fonksiyonu olarak çizilen logaritmik grafikler doğrusal bir eğilim sergilese de, karmaşık sıvılar için bu grafikler doğrusal olmayan bir karakter sergileyebilir. Örneğin, hareketi kısıtlanmış parçacıklar kısa zaman dilimlerinde subdifüzyon hareketi sergileyebilir. Ancak bu parçacıklar, nadiren polimer ağındaki yeni kafeslere zıplar ve uzun vadede hareketleri yeniden difüzyonel hale gelir. Sonuç olarak, MSD’de doğrusal olmayan bir davranış gözlemlenir. Diğer bir durumda ise, kalıcı olarak kafeste hapsolmuş şekilde bulunan bir parçacığın mikroskopik düzeni, bu parçacığın kafes içindeki difüzyonunu tespit edebiliyorsa, MSD kısa gecikme zamanlarında difüzyonel olabilir, ancak diğer gecikme zamanlarında sabit kalır. Bununla birlikte, çok kısa gecikme zamanlarındaki MSD değerleri, cihazların algılama sınırlarının ötesinde kalır.

Mikroskopik kürelerin Brownian hareketi, çevredeki sıvıdaki moleküllerin çarpışmaları tarafından tetiklenir. Serbest bir parçacığın termal dalgalanması, temelde

Langevin denklemleriyle tanımlanır. Mason ve Weitz 1995’de hafıza fonksiyonunu genelleştirilmiş Langevin denklemi içine dahil ederek kayma modülleri için bir ifade türettiriler (Mason ve Weitz 1995); böylece, tek bir parçacık için bir boyutlu kuvvet dengesi şöyle ifade edilir.

$$m\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{F}_R(t) - \int_0^t \zeta(t-t')\mathbf{v}(t')dt' \quad (2.12)$$

Burada m , parçacık kütlesini; $\mathbf{v}(t)$, parçacığın hızını; $\mathbf{F}_R$, serbest bir parçacık üzerinde hareket eden rastgele kuvveti, bu kuvvetin parçacığın hızından bağımsız olduğunu; ve $\zeta(t)$, sıvının kaybolan hafızasını yansıtan genelleştirilmiş zaman bağımlı hafıza fonksiyonunu ifade eder. Langevin denkleminin (Denklem 2.12) her iki tarafının tek taraflı Fourier dönüşümünü alarak, denklemin her iki tarafını da başlangıç hızı $\mathbf{v}(0)$ ile çarptıktan sonra, hızların topluluk ortalamasını alarak, hızın otokorelasyon fonksiyonunu elde edilir.

$$\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}^*(\omega) \rangle = \frac{\langle \mathbf{f}_R^*\mathbf{v}(0) \rangle + m\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0) \rangle}{mi\omega + \zeta^*(\omega)} \quad (2.13)$$

Burada ω , Fourier alanındaki frekansı ifade eder. Bu denklemde, kinetik enerji terimi termal enerji ile ilişkilendirilebilir, böylece $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0) \rangle = \frac{k_B T}{m}$. Rastgele kuvvet $\mathbf{f}_R^*$, parçacığın hızıyla korelasyonsuzdur ve kütle minimaldir. Boyut d 'yi dahil ederek, Denklem 2.13 şu şekilde sadeleştirilebilir.

$$\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}^*(\omega) \rangle = \frac{dk_B T}{\zeta^*(\omega)} \quad (2.14)$$

Burada, mikroskobik viskoelastik hafıza fonksiyonu, $\zeta^*(\omega)$, yarıçapı a olan bir küresel parçacık için malzemenin frekans bağımlı viskozitesine orantılı olarak kabul edilir (Mason ve Weitz 1995), $\zeta^*(\omega) = 6\pi a \eta^*(\omega)$ şeklinde verilir ve kompleks viskozite, kompleks modül ile şu şekilde tanımlanır.

$$\tilde{G}(\omega) = i\omega \eta^*(\omega) \quad (2.15)$$

Kompleks modül, MSD tanımının Fourier dönüşümü ile ilişkilendirilebilir (Denklem 2.7) ve karmaşık akışkanlar için genelleşmiş frekans bağımlı Stokes-Einstein ilişkisini aşağıdaki gibi verir (Mason ve Weitz 1995).

$$\tilde{G}(\omega_0) = \frac{dk_B T}{3\pi a \omega_0 \langle \Delta r^{*2}(\omega_0) \rangle} \quad (2.16)$$

MSD'nin Fourier dönüşümünü, GSER'de (Denklem 2.3) MSD'nin kuvvet kanunu ilişkisinin Fourier dönüşümü (Denklem 2.12) ile değiştirmek, karmaşık modülüsün cebirsel tahminini vermektedir (Mason ve Weitz 1995).

$$\tilde{G}(\omega_0) = \frac{dk_B T \exp\left[\frac{i\pi\alpha}{2}\right]}{3\pi a \langle \Delta r^{*2}(\omega_0) \rangle \Gamma[1+\alpha(\omega_0)]} \quad (2.17)$$

Burada Γ , gamma fonksiyonudur. Euler'in denklemi kullanılarak, elastik (G') ve viskoz (G'') kayma modülleri şu şekilde yazılabilir (Mason ve Weitz 1995):

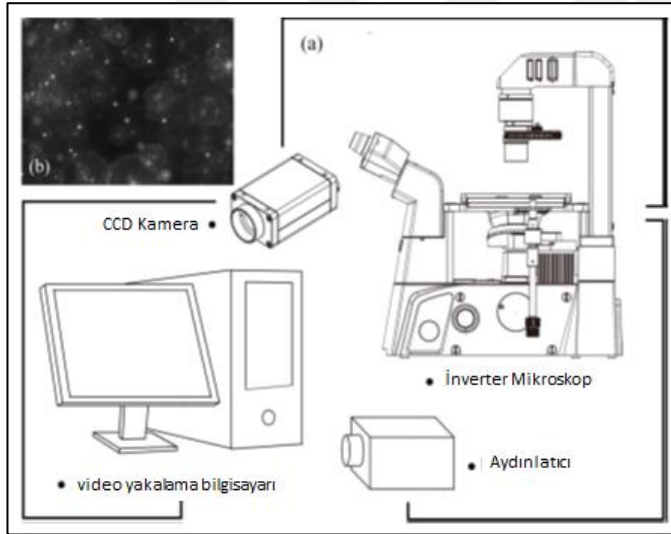
$$G'(\omega_0) = |\tilde{G}(\omega_0)| \cos \frac{\pi\alpha(\omega_0)}{2} \quad (2.18)$$

ve

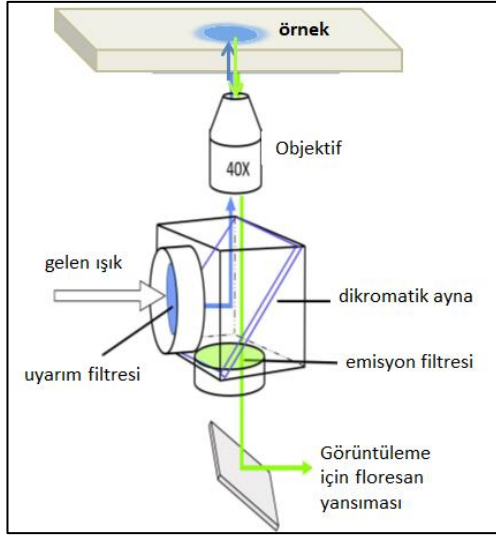
$$G''(\omega_0) = |G^*(\omega_0)| \sin \frac{\pi\alpha(\omega_0)}{2} \quad (2.19)$$

2.7. Parçacık İzleme Yöntemi ve Dijital Video Mikroskopi

Mikroskopi kurulumunda (Şekil 2.8), bir ışık ve bir CCD (Charged-Coupled Deviced, Yük Bağdaşım Cihaz) kamera ters (inverter) mikroskoba bağlanmıştır. Floresan mikroskopisinin prensibi Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Işık kaynağından yayılan LED (Light-emitting diode, ışık yayan diyot) ışığı, sadece floresanı uyaracak ışığın geçmesine izin veren bir uyarım filtresinden geçer. Bu uyarım ışığı, bir dikromatik ayna aracılığıyla numuneye doğru yansıtılır ve numunede dağılmış floresan izleyici parçacıklarını uyarır. Floresan parçacıklarının projeksiyonu, objektif ve dikromatik ayna aracılığıyla geçerek sadece floresanın ışık yayma aralığındaki ışığı geçiren emisyon filtresinden geçer. Ortaya çıkan görüntü, mikroskoba bağlı olan CCD kameraya iletilir. Mikroskop için kullanılan floresan filtre seti, deneyde seçilen floresanın doğasına uygun olmalıdır. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneyde kullanılan sarı-yeşil floresan parçacıklar, 488 nm dalga boyunda verimli bir şekilde uyarılır ve 505-515 nm aralığında sarı-yeşil floresan ışık yayarlar.



Şekil 2.8. a) Bir ışık kaynağı ve bir CCD kamerayla bağlantılı ters (inverter) mikroskopu içeren video mikroskopi kurulumunun şeması. Bu kurulum, video kaydı ve görüntü analizi için bir bilgisayar kullanmaktadır; **b)** Bilgisayar ekranının da görüntülenen malzemedeki floresan parçacıklarının örnek bir görüntüsü



Şekil 2.9. Ters mikroskopta gelen uyarıcı ışığın ve çıkan floresan görüntüsünün yolları

2.7.1. İzleme algoritması

İncelencek malzemede asılı (suspended) duran izleyici parçacıklarının yörüngelerini çıkarmada gerek duyulan video analizi, IDL (Interactive Data Language) aracılığıyla görüntüler işlenerek elde edilir. Yörüngelerin elde edilmesi prosedürü, Crocker ve Grier tarafından IDL’de geliştirilmiş olan beş adımlı izleme algoritması takip edilerek gerçekleştirilir (Crocker ve Grier 1996).

2.7.1.1. Görüntü filtreleme

Karanlık bir arka planda bulunan, gürültü içeren, floresan parçacıkları gösteren ham bir görüntü Şekil 2.10-a’da gösterilmiştir. Gürültü, okuma gürültüsü, yük transfer verimliliği, kuantum verimliliği ve yük toplama verimliliği gibi çeşitli kaynaklardan gelir; daha ayrıntılı açıklama Janesick, Klaasen, ve Elliott 1987’de yayımladıkları çalışmada bulunabilir. İzleyicilerin düzensiz aydınlatılması ve kamera sensörünün eşit olmayan duyarlılığı, arka plan parlaklığında uzun dalga boyu modülasyonuna yol açabilir (Crocker ve Grier 1996). Ancak bu tür gürültü, arka plan görüntüsünün çıkarılmasıyla azaltılabilir. Arka plan görüntüsü, ham görüntü ile boyutu $2\omega+1$ olan bir doğrusal filtre ile konvolüsyon yapılarak oluşturulur, burada ω , parçacıkların yarıçapından büyük ve parçacıklar arasındaki ayırmadan / mesafeden daha küçük olan bir tam sayıdır.

$$B(x, y) = \frac{1}{[2\omega+1]^2} \sum_{i=-\omega}^{\omega} \sum_{j=-\omega}^{\omega} A(x + i, y + j) \quad (2.20)$$

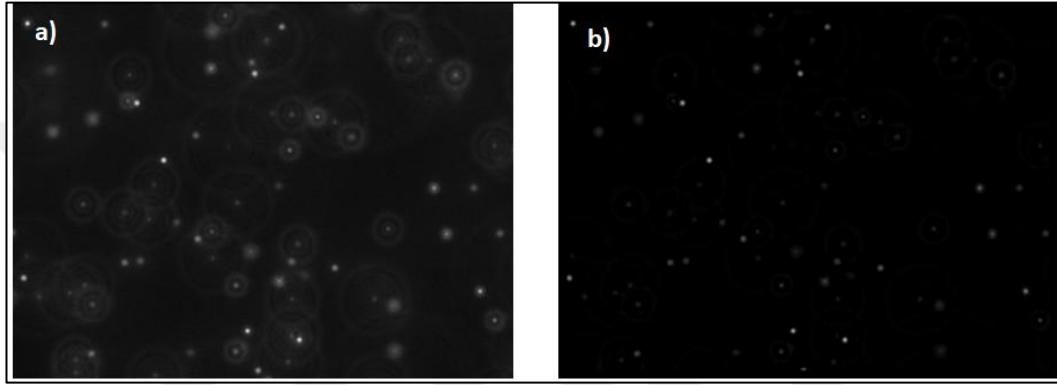
$A(x; y)$ orijinal görüntüsünün $(x; y)$ konumundaki parlaklığını, $B(x; y)$ ise arka plan görüntüsünün parlaklığını temsil etmektedir. Gürültünün bir diğer kaynağı ise CCD kameranın dijitalleştirilmesidir. Bu gürültü genellikle rastlantısal ve 1 piksel uzunluğunda bir korelasyon uzunluğuna sahiptir (Crocker ve Grier 1996). Orijinal görüntüyü bir Gauss filtresiyle konvolüsyona tabii tutmak, bu rastlantısal gürültünün azaltılmış görüntüsü G ile verilir.

$$G = [\sum_{k=-\omega}^{\omega} \exp[-k^2/4]]^{-2} \sum_{i=-\omega}^{\omega} \sum_{j=-\omega}^{\omega} A(x+i, y+j) \exp\left[-\frac{i^2+j^2}{4}\right] \quad (2.21)$$

Son olarak, nihai görüntü, $\hat{A}$, gürültüsü azaltılmış görüntü olan G ile arka plan B 'nin farkı olarak ifade edilir.

$$\hat{A} = G - B \quad (2.22)$$

Bu yöntem, düşük gürültü seviyesine sahip bir arka plan ve koyu arka plan üzerinde parlak daireler arasında belirgin bir kontrast sağlayan bir görüntü elde edilmesine olanak tanımaktadır (Şekil 2.10-b). Bu sonuç, orijinal görüntüye (Şekil 2.10-a) kıyasla daha net ve analiz için uygun bir görsel kalite sunmaktadır.



Şekil 2.10. a) Orijinal bir görüntü; **b)** Gaussian filtresi ve doğrusal filtre ile işlenmiş filtrelenen bir görüntü

$$x = i + \frac{1}{\sum_{m^2+n^2 \leq \omega_2^2} \hat{A}_{i+m,j+n}} \sum_{m^2+n^2 \leq \omega_2^2} m \times \hat{A}_{i+m,j+n} \quad (2.23a)$$

ve

$$y = j + \frac{1}{\sum_{m^2+n^2 \leq \omega_2^2} \hat{A}_{i+m,j+n}} \sum_{m^2+n^2 \leq \omega_2^2} n \times \hat{A}_{i+m,j+n} \quad (2.23b)$$

Parçacıkların yerel parlaklık maksimumları, gri tonlamalı dilatasyon (gray-scale dilatation) adı verilen temel bir morfolojik işlem kullanılarak tespit edilir (Jain 1989). Yarıçapı ω_2 olan maske, parçacıkların yarıçapından biraz daha büyük olacak şekilde ayarlanır, böylece parçacıkların tam olarak kapsanması sağlanır. İşlem, bir pikselin parlaklığını, o pikselin koordinatına olan ω_2 mesafesindeki maksimum değere ayarlar. Orijinal görüntüde, gri tonlamalı dilatasyon dönüşümünden elde edilen görüntüyle aynı parlaklığa sahip olan bir piksel, merkezinin yerel parlaklık maksimumuna yakın olduğu varsayımıyla bir aday merkez noktasını temsil eder. Merkez noktalarının çözünürlüğü, (i, j) merkezli ve ω_2 yarıçaplı bir dairesel bölgede parlaklık ağırlıklı merkez (x, y) hesaplanarak daha da iyileştirilebilir.

2.7.1.2. Yörünge bağlantısı

Bu aşamada, her bir parçacığın merkezi her bir görüntüde elde edilmiştir. Son adım, her bir tespit edilen parçacığın pozisyonlarını, bir dizi görüntüden elde edilen

verilerle birleştirip oluşturdıkları yörüngeleri elde etmektir. Bu, ardışık karelerde aynı parçacıkları tanımlamayı gerektirir. Uygulamada, belirli bir karede tespit edilen bir pozisyona bir etiket atanır; sonraki karede, önceki tespit edilen konumdan bir kesme mesafesi ω_3 içinde olan bir parçacık, son karedeki parçacıkla aynı etiketle atanır. Ardından, aynı etikete sahip olan ve aynı parçacığa karşılık gelen pozisyonlar, bu parçacıkların yörüngelerine bağlanır. Kesme mesafesi, ω_3 , parçacıkların çapından biraz daha büyük olan bir değerdir.

2.7.1.3. Parçacık izlemede hata analizi

Video mikoreolojik deneylerdeki hatalar, esas olarak iki kaynaktan kaynaklanır. Biri deney düzeneğinin statik hatası, diğeri ise kameranın görüntü alım süresine bağlı olan dinamik hatadır (Savin ve Doyle 2005). Tüm mikroskopi düzenekleri çevreden kaynaklanan doğal titreşimlere maruz kalır. Bu titreşimler, parçacık hareketlerinin izlenmesindeki hassasiyeti sınırlar. Statik hata, sistemin içsel çözünürlüğü olan ε 'dur. Pratikte statik hata, katılaşmış bir jel içinde sabitlenmiş parçacıkların izlenmesiyle ölçülebilir. Bu parçacıkların topluluk ortalaması ile hesaplanan MSD değeri, bu sistemin statik hatasıdır. Mikroskopi düzeneğinin dinamik hatası, kameranın poz süresi ayarına bağlıdır.

Bir görüntünün yakalanması sırasında, kameranın diyaframı ışığın sensöre ulaşmasını sağlamak amacıyla açılır. Bu süre, pozlama süresi veya ekspozisyon süresi olarak adlandırılır ve genellikle σ ile ifade edilir. Ancak, diyafram açık olduğu süre boyunca izleyici parçacıklarının hareketleri sürekli olarak kamera tarafından algılanmaz. Bunun yerine, pozlama süresi boyunca gerçekleşen parçacık hareketleri kaydedilir ve bu, kamera tarafından bir kareye dahil edilen hareketlerin zaman-ortalamalı bir temsili olarak ortaya çıkar. Bu durum nedeniyle, elde edilen videodaki her bir karede bir parçacığın konumu, pozlama süresi (σ) boyunca kaydedilen ortalama konumunu yansıtır. Statik hata ve dinamik hata veri analizine dahil edildiğinde (Savin ve Doyle 2005) ölçülen MSD ($\langle \Delta \hat{r}(\tau) \rangle$) aşağıdaki gibi verilir:

$$\langle \Delta \hat{r}(\tau) \rangle = 2dD \left(\tau - \frac{\sigma}{3} \right) + 2d\varepsilon^2 \quad (2.24)$$

2.8. Floresan Mikroproblar

Ticari olarak satılan izleyici parçacıklar; polimerler, kopolimerler, inorganik yapılar, metaller ve paramanyetik kompozitler gibi çeşitli malzemelerden yapılabilir (Hermanson 2013). Parçacıkların bileşimi ve geometrisi kullanım amacını belirler. Floresan parçacıkların yanı sıra boyasız parçacıklar (örneğin silika) da mikroskopik izleyici olarak kullanılabilir. Fokal düzlemdeyken, boyasız bir parçacığın difraksiyonu, beyaz bir arka planda siyah bir daire olarak görünür. Ancak, parçacık bir sonraki düzleme geçtiğinde, merkezinde parlak bir alan ve bir halo ile birlikte koyu bir daire olarak gözlemlenir, bu da parçacık takibinde hatalara yol açabilir. Takip algoritması, dairenin maksimum parlaklığını bulur ve ardından dairenin merkezini, önceki bölümde açıklandığı gibi, konumlandırır. Bu nedenle, dairenin merkezi ile arka plan arasında yüksek kontrastın olması gereklidir. Parçacık takibindeki hataları azaltmak için floresan izleyici parçacıklar mikoreoloji deneylerinde daha yaygın olarak kullanılır. Floresan parçacıkları, farklı tedarikçilerden 0.01 ila 200 μm arasında çapa sahip farklı floresan

boyalarla temin edilebilir. Bu çalışmada mikroskopik izleyici olarak, moleküler izleyiciden sarı-yeşil aralığında floresan veren 1 µm çapında polistiren parçacıkları seçilmiştir. Polistiren mikro parçacıklarının yoğunluğu 1.05 g/ml olup, suyun yoğunluğuna çok yakındır ve deneylerin zaman ölçeği boyunca numunelerde iyi bir şekilde askıda (suspended) kalırlar (Waigh 2005).

2.8.1. Maksimum izlenebilir parçacık boyutu

Pasif mikrereoloji bölümünde tartışıldığı gibi, izleyici parçacıklarının Brownian hareketi, aynı sıcaklık altındaki sıvı özelliği ve parçacık boyutuna bağlı olarak yer değiştirmeleriyle ifade edilir. Bu nedenle, büyük boyutlu parçacıklar küçük boyutlu parçacıklara kıyasla daha düşük yer değiştirme genliğine sahiptir. Takip edilebilir parçacıkların yer değiştirmeleri, izleme tekniğinin statik hatasından büyük olmalıdır. Elastik modülü G'' olan bir sıvıda maksimum izlenebilir parçacık yarıçapı a_{max} , Denklem 2.25 kullanılarak bulunabilir (Savin ve Doyle 2005).

$$a_{max} \leq \frac{dk_B T}{3\pi\epsilon^2 G'} \quad (2.25)$$

Burada ϵ^2 , sistemin statik hatasını temsil etmektedir. Ancak, yoğun parçacıklar haricinde, parçacık yarıçapı 50 nm'nin altına indiğinde gerçek kolloidal süspansiyon oluşabilir ve bu durumda parçacıklar çözelti içinde ayrılmaz hale gelir. Önceki bölümlerde tartışıldığı üzere, parçacıkların Brownian hareketi, çevrelerindeki moleküllerle çarpışmaları sonucu meydana gelir. Parçacık kütlesi son derece düşük olduğunda su moleküllerinin çarpışmalarından kaynaklı olarak parçacıkların çökmesi engellenmiş olur (Hermanson 2013).

2.8.2. İzleyici parçacıklarının yüzey kimyası

Parçacık boyutu ve yoğunluğunun yanı sıra, parçacıkların yüzey kimyasal özellikleri de sıvılardaki parçacık davranışlarını önemli ölçüde etkiler. Doğal polistiren parçacıklar genellikle yüklenmemiş ve hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, hidrofobik polimerler, proteinlerin yüzeylerine güçlü bir şekilde adsorbe olmasına yol açar ve bu süreç, proteinlerin doğal yapılarını bozma eğilimi gösterir (Hermanson 2013). Ticari mikro küreler genellikle, sırtlarında bulunan fonksiyonel gruplarla fonksiyonelleştirilir ve bu gruplar yüzeyde etki gösterir. Karboksilat ve amin ile modifiye edilmiş parçacıklar fonksiyonelleştirilmiş parçacıkların yaygın türlerinden bazılarıdır. Karboksilat parçacıkları genellikle akrilik asit veya metakrilik asit monomerleri ile kopolimerleştirilerek veya graflanarak üretilir (Hermanson 2013). Karboksilat modifiye parçacıkları negatif yüklü ve hidrofiliktir, bu da onların sulu çözeltilerde kararlı olmalarını sağlar. Ancak, polistiren kendisi hidrofobiktir, bu nedenle karboksil gruplarının yüzey yoğunluğu, polistiren parçacıkların özelliklerinin değişmesine neden olabilir. Bu nedenle, farklı şirketlerden gelen karboksilat parçacıkları çözeltilerde tutarlılık göstermeyebilir (Hermanson 2013). Karboksilat parçacıkları çözeltilerde kararlı olmasına rağmen, proteinlere karşı yüksek afiniteye sahip oldukları kanıtlanmıştır (Valentine vd. 2004). Karboksilat parçacıklarının bu özelliği, proteinlerin mekanik özelliklerini incelemeyi mümkün kılar (Jahnel, Waigh, ve Lu 2008). Ancak, karboksilat parçacıkları ile biyolojik materyaller doğru bir şekilde incelenemeyebilir çünkü bu parçacıklar polimer filamentlerine bağlanabilir. Bu nedenle,

serbest Brownian hareketi sergileyemezler ve bu da daha düşük MSD değerleri ortaya çıkar (Savin ve Doyle 2007). Protein emici parçacıkların yüzey kimyasını modifiye etmek, istenmeyen protein adsorpsiyonlarını azaltabilir. Bir yöntem, bu parçacıkları, böyle bir yüzeye yüksek afiniteye sahip olduğu bilinen proteinle kaplamaktır. Örneğin bovin serum albümin (BSA), açık alanları kapatarak istenmeyen protein adsorpsiyonunu engeller. Valentine ve çalışma arkadaşları 2004'de, BSA kaplı parçacıkların, karboksilat parçacıklarından daha az protein emdiğini göstermişlerdir (Valentine vd. 2004). Ancak, BSA ile kaplanmış parçacıklarda, beklenenden daha yüksek miktarda serbest protein tespit edilmiştir. Bu durum, kaplama işlemi sırasında kullanılan BSA miktarının yetersiz olmasından veya kaplama işleminin parçacık yüzeyini tamamen kaplayamamış olmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Daha iyi bir alternatif, karboksilat yüzeyli parçacıklara polietilen glikol (PEG) graftlamaktır. PEG ile modifiye edilmiş yüzeylerin çeşitli proteinlere karşı inert (kimyasal olarak kararlı) olduğu bulunmuştur (Ostuni vd. 2001; Prime ve Whitesides 1991) ve PEG ile modifiye edilmiş karboksilat parçacıklarının fibrin de dahil olmak üzere bir çok proteine karşı inert olduğu gösterilmiştir (Valentine vd. 2004).

2.9. PNIPAM ve PEGMA Hidrojelleri

Zhang ve ekibinin yaptığı çalışmada ise, yeni bir poli (NIPAm-co-akrilik asit) mikrojel türü geliştirilmiştir. Bu mikrojeller, yapılarında bulunan serbest uçlu aşılınmış zincirler sayesinde çevresel değişimlere tepki olarak şişme ve büzülme yeteneği göstermiştir. Çalışmada, bu mikrojellerin hem pH değişimlerine hem de sıcaklık dalgalanmalarına duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, çevre sıcaklığı 25°C'den 63°C'ye çıkarıldığında, mikrojellerin saf su içinde yaklaşık %95 oranında hacim artışı sergilediği bildirilmiştir (Peppas ve Khare 1993).

Tauer ve arkadaşları PNIPAM mikrojel parçacıklarının ve block (engel/sıkışıklık) kopolimerlerin termal özellik değişikliklerini; saçılma, analitik ultrasantrifüjleme, elektrofaz ve ultrason rezonatör teknolojisi kombinasyonu ile termotersinir özelliklerini araştırmışlardır ve bu araştırmalarıyla faz geçişinin kapsamlı bir şekilde karakterize edilmesini sağlamışlardır. Dört farklı kimyasal PNIPAM numunesi kullanılan bu geniş kapsamlı çalışma sonucunda yöntemlerin kombinasyonunun polimerin termo-ısınabilir özelliklerinde yeni yönelmelere yol açmıştır. Bu verilerin elektroforetik hareketlilik ölçümleri ile birlikte değerlendirilmesi, çöken yapıların zeta potansiyeli ile hem çökelme (ısıtma sırasındaki) hem de yeniden çözülme (soğutma sırasındaki) geçiş sıcaklıkları arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır (Tauer vd. 2009).

Crocker ve Grier, koloidal süspansiyonlardan nicel verilerin çıkarılabilmesi amacıyla dijital video mikroskobu görüntüleri üzerinde çalışan bir dizi görüntü işleme algoritması geliştirmişlerdir. Tipik bir uygulamada, bu doğrudan görüntüleme teknikleri, mikrometre altı boyutlardaki küresel parçacıkları odak düzleminde tespit edebilir ve bu parçacıkların 10 nm ile 150 nm arasında bir derinlik aralığında yer almasını sağlar. Bununla birlikte, video görüntü dizilerinden elde edilen tek parçacık yörüngelerine ait bilgiler, bu parçacıkların difüzyon katsayısı ve ikili etkileşim potansiyeli gibi temel fiziksel parametrelerin nicel olarak ölçülmesine olanak tanımaktadır. Dijital görüntülemenin olağanüstü çözünürlüğü, optik izleme teknikleriyle senkronize bir şekilde birleştirilerek, son derece hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar elde

edilmesini sağlamıştır. Bu yöntem, koloidal sistemlerin dinamik davranışlarının yüksek doğrulukla analiz edilmesine önemli katkılar sunmaktadır (Crocker ve Grier 1996).

Yavuz ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada çökelme polimerizasyonu kullanılarak PEGEEM tabanlı termo-tepki veren koloitler hazırlanmıştır. İncelenen tüm formülasyonlar artan sıcaklık ile bir boyut redüksiyonu göstermiş ve termo-duyarlılığın derecesi; artan ko-monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonuyla azalmıştır. Bir kaç ısı döngüsünün uygulanmasından sonra bile tersinir bir hacim faz geçişi elde etmişlerdir. Diğer bir yanda ise PEG ünitelerinin varlığı nedeniyle, bu kolloidler 3T3 fibroblast hücrelerine minimal sitotoksosite göstermekle kalmayıp, aynı zamanda benzer boyutta NIPAM bazlı parçacıklarla karşılaştırıldığında daha üstün spesifik olmayan protein adsorpsiyon özelliklerini göstermişlerdir (Yavuz vd. 2011).

Wu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada; PNIPAM'ın su içerisinde dağılmış nanoparçacıkların faz davranışı, ışık saçılması ve spektrofotometre ölçümleri ile birlikte termodinamik pertürbasyon teorisini kullanmışlardır. Bu çalışmada PNIPAM parçacıklarının hacim geçiş etkileşim potansiyelini nasıl etkilediği ve sıradan koloitlerde gözlemlenmeyen yeni bir faz diyagramının ise nasıl belirlendiği gösterilmiştir. Hem parçacık boyutu hem de çekici potansiyel sıcaklığa bağlı olduğundan PNIPAM sulu dağılımı, sıcaklığı arttırarak veya azaltarak sabit parçacık sayı yoğunluğunda faz geçişini incelemişlerdir. Mikrojel dispersiyonun faz davranışı, hacim geçiş sıcaklığının altında ki sıcaklıklarda sert küre modeline benzer. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, faz ayrımı, van der Waals etkileşimler tarafından yürütüldüğünü ve sıvı-katı birlikteliği içinde yarı kararlı bir sıvı-sıvı dengesinin mevcut olduğunu göstermişlerdir (Wu vd. 2018).

2.10. Karboksil Kaplı Floresan Parçacık

Karboksil kaplı floresan parçacıklar, yüzeylerinde -COOH (karboksil) grupları bulunan ve floresan özellik sergileyen nano veya mikro boyutlarda parçacıklardır. Bu yapı, parçacıkların su içinde kararlı dispersiyonunu sağlamanın yanı sıra protein, antikor veya nükleik asit gibi biyomoleküllerle kovalent konjugasyon (birleşim) için reaktif alanlar sunar. Yüzeyde bulunan -COOH grupları, genellikle 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid (EDC) ve N-hidroksisüksinimid (NHS) gibi aktivatörlerin yardımıyla, amin (-NH_2) gruplarını içeren moleküllerle bağlanarak parçacıkların hedefe yönelik biyokonjugatlar (biyolojik olarak konjuge edilmiş yapılar) oluşturmaya olanak tanır. Bu özellik, parçacıkların floresan özellikleri sayesinde biyolojik görüntüleme, biyosensör tasarımı ve hedefe yönelik ilaç taşıyıcı sistemler gibi uygulamalarda kolayca tespit edilip kullanılmasını mümkün kılar. Örneğin, kuantum nokta olarak adlandırılan floresan nanokristallerin yüzeylerinin -COOH gruplarıyla modifiye edilmesi, bu partiküllerin biyolojik ortamda seçici hedeflemede ve uzun süre stabil kalmasında önemli rol oynar.

Medintz ve arkadaşları (2005) tarafından bildirilen kuantum nokta biokonjugatları, karboksil kaplı kuantum nokta'ların biyolojik görüntüleme ve sensör uygulamalarındaki etkinliğini ortaya koyarken; Clayden ve arkadaşlarının (2001) temel organik kimya literatüründe karboksil gruplarının yapısal ve reaktif özelliklerinin detaylı olarak incelenmesi, bu grupların floresan parçacıkların yüzey

modifikasyonundaki kritik işlevini desteklemektedir (Clayden, Greeves, ve Warren 2012; Medintz vd. 2005).

Video mikroskopi yöntemiyle yapılan incelemelerde, bu partçacıklar iz takip yöntemiyle konumları kaydedilerek, Brownian hareketleri analiz edilir; böylece ortamın viskoelastik özellikleri mikro ölçeğe belirlenebilir. Mason ve Weitz (1995) tarafından yapılan çalışmada, bu tür izleyici partçacıklar kullanılarak karmaşık akışkanların frekansa bağlı lineer viskoelastik modüllerinin optik ölçümlerini gerçekleştirdiğini göstermiştir (Mason ve Weitz 1995).

Squires ve Mason (2010) tarafından sunulan derlemede, video mikroskopisi temelli mikröreoloji yöntemlerinin temel prensipleri ayrıntılı olarak ele alınmış; burada, karboksil kaplı floresan partçacıkların yüksek floresan verimliliği ve su içindeki stabil dispersiyon özellikleri, ölçüm hassasiyetini artıran önemli unsurlar olarak vurgulanmıştır. Bu nedenle, hem video mikroskopi hem de mikröreoloji uygulamalarında, partçacıkların yüzey fonksiyonelleştirilmesi kritik bir rol oynamakta; böylece, biyolojik görüntüleme, biyosensör tasarımı ve hedefe yönelik ilaç taşıma sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda etkin sonuçlar elde edilebilmektedir (Squires ve Mason 2010).

2.11. Amin Kaplı Floresan Partçacık

Amin kaplı floresan partiküller, yüzeylerinde $-NH_2$ (amin) grupları bulunan ve floresan özellikler sergileyen nano veya mikro boyutlardaki partçacıklardır. Bu partçacıklar, özellikle yarı iletken CdSe kuantum nokta'ların ya da floresan polimer partçacıklarının yüzey modifikasyonu yoluyla elde edilir. Örneğin, 3-aminopropil trietoksilan (APTES) gibi amin içeren silan ajanlarının kullanılması, kuantum nokta'ların yüzeyine amin fonksiyonel gruplarının kazandırılmasını sağlar. Yüzeyde bulunan $-NH_2$ grupları, partçacıkların su içindeki stabil dispersiyonunu desteklemesinin yanı sıra, glutaraldehit gibi çapraz bağlayıcı ajanlar aracılığıyla protein, antikor veya nükleik asit gibi biyomoleküllerle kovalent konjugasyon imkânı sunar. Bu sayede, amin kaplı floresan partçacıklar biyolojik görüntüleme, hücresel izleme ve biyosensör tasarımı gibi biyomedikal uygulamalarda, yüksek reaktif yüzey alanı ve sinyal-gürültü oranı sağlamaları bakımından büyük önem taşımaktadır (Clayden vd. 2012; Medintz vd. 2005).

Video mikroskopi yönteminde, özellikle partçacık izleme) tekniğiyle, bu tür partçacıkların Brownian hareketleri kaydedilerek akışkanın yerel viskoelastik özelliklerinin (örneğin, elastik ve viskoz modüllerin) belirlenmesinde kullanıldığı raporlanmıştır. Mason ve Weitz (1995) tarafından sunulan optik ölçümler temelinde geliştirilen yöntemler, genel olarak izleyici partçacıkların yüzey fonksiyonelleştirilmesinde amin gruplarının sağladığı avantajları da yansıtmaktadır; çünkü amin kaplı partçacıklar, kimyasal olarak biyokonjugasyon için uygun hale getirilebilmekte ve bu sayede hücresel mikröreoloji uygulamalarında, örneğin sitoplazma ya da dış ortam akışkanlarının mikro ölçekli mekanik özelliklerinin ölçülmesinde kullanılabilmektedir (Mason ve Weitz 1995).

Squires ve Mason (2010) tarafından yayımlanan derlemede, video mikroskopi temelli mikröreoloji yöntemlerinin temel prensipleri ve uygulama alanları ayrıntılı

olarak ele alınmış; bu bağlamda, amin kaplı floresan partiküllerin, özellikle biyolojik sistemlerde seçici hedefleme ve izleme amacıyla kullanılmasının, ölçüm hassasiyetini artırdığı ve çevresel etkilerin minimize edilmesine olanak tanıdığı vurgulanmaktadır (Squires vd. 2010).



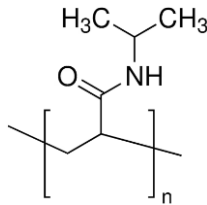
3. MATERYAL VE METOT

Hidrojellerin viskoelastik özelliklerinin anlaşılması, uygulama alanlarını genişletmek ve optimize etmek için kritik öneme sahiptir. Makroskobik reolojik yöntemler bu özelliklerin genel bir değerlendirmesini sağlarken, mikoreolojik yöntemler lokal ve mikroskobik ölçekteki davranışların incelenmesine olanak tanır (Waigh 2005). Mikoreoloji, parçacık izleme tekniklerine dayalı olarak viskoelastik modüllerin ölçülmesini içerir. Bu bağlamda, floresan parçacıkların hidrojel içine gömülmesi ve bu parçacıkların hareketlerinin dijital video mikroskopi (DVM) ile izlenmesi, hassas ve noktasal ölçümler yapılmasını mümkün kılar (Mason ve Weitz 1995). DVM tabanlı mikoreolojik ölçümler, gömülü parçacıkların Brownian hareketlerinden yola çıkarak, hidrojin lokal ağ yapısı, çapraz bağ yoğunluğu ve viskoelastik modüller gibi parametrelerini yüksek çözünürlükle analiz edebilme avantajı sunar.

Bu çalışmada, PEGMA ve PNIPAM hidrojellerinin viskoelastik özelliklerini incelemek amacıyla floresan parçacık izleme yöntemi ve dijital video mikroskopisi birleştirilmiştir. PEGMA ve PNIPAM hidrojelleri, laboratuvar ortamında dikkatlice sentezlenmiş ve belirli boyutlarda floresan parçacıklar içerisine gömülmüştür. Gömülü parçacıkların hareketleri yüksek çözünürlükte kaydedilmiş ve bu hareketlerin analizlerinden hidrojellerin mikroskobik ölçekte viskoelastik özellikleri elde edilmiştir. Bu veriler, farklı çevresel koşullara (örneğin sıcaklık ve pH) maruz kalan hidrojellerin mekanik davranışlarını anlamak ve optimize etmek için kullanılır.

Sentez işlemleri Akdeniz Üniversitesi Fen fakültesi Fizik Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında tarafınca gerçekleştirilmiştir.

3.1. PNIPAM Hidrojel Sentezi



Şekil 3.1. PNIPAM kimyasal formülü (Anonim 2025b)

Süpfaktansız emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak PNIPAM sentezi gerçekleştirilmiştir. 50 mL ultra temiz suda çözülmüş toplam yaklaşık 0.5 g N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve 16 mg akrilamid (AAM) monomerleri, 0.08 g çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ve 0.08 g başlatıcı (2,2-azobis (2-metilpropi-onamidin) hidroklorit) (AMPDH) 100 mL'lik reaksiyon balonuna eklenmiştir. Reaksiyon balonu 70°C'de ısıtılmış suyun içine daldırılarak azot ortamında polimerizasyon 2 saat süresince 70°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. Bu yöntem, PNIPAM polimerlerinin yüksek saflıkta ve homojen boyutta sentezlenmesini sağlamıştır (Keller 2019).

3.1.1 PNIPAM hidrojel sentez süreci

Süpfaktansız emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle PNIPAM hidrojel sentezlenmesi sırasında, NIPAM monomerinin kimyasal olarak geçtiğı aşamalar, polimerizasyonun temel adımları olan başlatma, ilerleme, çapraz bağlanma ve sonlanma aşamalarını içerir.

Monomer Çözeltisinin Hazırlanması:

Kimyasal bileşenler:

Monomerler: N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve az miktarda akrilamid (AAM)

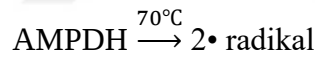
Çapraz bağlayıcı: N,N'-metilenbisakrilamid (MBA).

Başlatıcı: 2,2'-azobis(2-metilpropionamidin) hidroklorür (AMPDH).

Monomerler, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı ultra saf suda çözülür. Bu, reaksiyon için uygun bir ortam sağlar ve başlangıç malzemelerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlar.

Başlatma (Initiation):

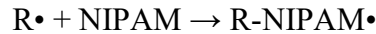
Başlatıcı ile radikal oluşumu; bu aşamada serbest radikaller oluşur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Kullanılan başlatıcı (2,2'-azobis(2-metilpropionamidin) hidroklorür, AMPDH) 70°C sıcaklıkta ayrışarak serbest radikaller oluşturur:



Serbest radikaller, polimerizasyon sürecini başlatır.

Radikal oluşumu ve monomer aktivasyonu:

Serbest radikaller, NIPAM ve AAM monomerlerinin çift bağlarına (C=C) saldırır ve bu bağları kırarak polimerizasyonu başlatır. İlk adımda, bir monomer bir radikal ile reaksiyona girerek polimer zincirini oluşturur.



Daha sonra yeni oluşan radikal, diğer monomerlerle reaksiyona girerek zincir büyümesini sağlar.

İlerleme (Propagation):

Bu aşamada aktif hale gelmiş NIPAM monomeri, diğer NIPAM molekülleri ile reaksiyona girerek polimer zinciri büyür.

Zincir büyümesi:

Aktif radikal zinciri, bir başka NIPAM molekülü ile birleşir.

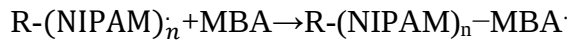


Bu süreç, polimer zincirinin büyümesine neden olur.



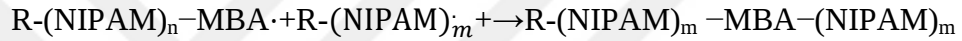
Çapraz Bağlanma (Crosslinking):

Çapraz bağlayıcı MBA molekülleri polimer zincirlerini birbirine bağlar. MBA üzerindeki çift bağlar, serbest radikaller tarafından aktive edilir ve farklı polimer zincirlerini birleştirerek üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur.



Zincirler arası bağlanma:

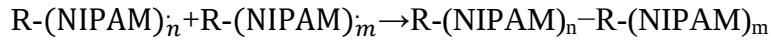
MBA, iki farklı polimer zincirini birbirine bağlayarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur.



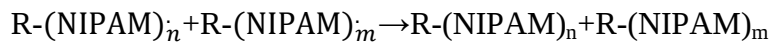
Sonlanma (Termination):

Polimerizasyonun tamamlanması sırasında serbest radikaller etkisiz hale gelir ve zincir büyümesi durur.

Rekombinasyon: İki serbest radikal bir araya gelerek nötralize olur ve polimerizasyonu sonlandırır.



Disproporsiyonasyon: Bir serbest radikal, hidrojen transferi yaparak sonlanır.



Polimerizasyonun Tamamlanması:

Reaksiyon süresi sonunda (2 saat), monomerler tüketilir ve polimerleşme reaksiyonu sona erer. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur.

Saflaştırma:

Oluşan PNIPAM parçacıkları, saf su ile yıkanır ve santrifüj edilerek reaksiyon ortamından ayrılır. Bu işlem, reaksiyonda kullanılmayan monomerleri, çapraz bağlayıcıları ve diğer yan ürünleri uzaklaştırır.

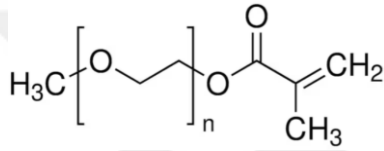
NIPAM monomerleri başlatıcı radikallerle reaksiyona girerek aktif hale gelir (başlatma), polimer zinciri büyür (ilerleme), çapraz bağlayıcılar sayesinde üç boyutlu ağ yapısı oluşur (çapraz bağlanma) ve serbest radikallerin etkisiz hale gelmesiyle reaksiyon sona erer (sonlanma). Bu süreç sonunda PNIPAM hidrojel yüksek saflıkta ve homojen

yapıda elde edilir. PNIPAM hidrojel sentezinde kullanılan kimyasalların oranları Çizelge 3.1’ de verilmektedir.

Çizelge 3.1. PNIPAM hidrojel sentezinde kullanılan kimyasalların oranları

	Saf Su (mL)	NIPAM (g)	Aam (mg)	MBA (g)	AMPDH (g)
PNIPAM-Sentez-1	50	0.5	16	0.08	0.08
PNIPAM-Sentez-2	50	1,0	16	0.08	0.08
PNIPAM-Sentez-3	50	1,5	16	0.08	0.08

3.2. PEGMA Hidrojel Sentezi



Şekil 3.2. PEGMA kimyasal formülü (Anonim 2025a)

Sümfaktansız emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak PEGMA sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez için toplam 50 mL saf su, parçacık boyutunu büyütmek amacıyla 0.5 g NaCl ile birlikte bir reaktöre aktarılmıştır. Başlatıcı olarak 0.15 g sodyum persülfat (SPS) eklenmiş ve tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Parçacıkların daha negatif hale gelmesi için 0.1 mL akrilik asit (AAC) karışıma ilave edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak 50 µL etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) eklenmiş ve çözündürülmüştür. Son olarak, 1.5 g PEGMA karışıma ilave edilerek homojen bir reaksiyon ortamı elde edilmiştir. Hazırlanan karışım, sıkıca kapatılan reaktör içerisinde, 70°C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında, manyetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca polimerize edilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra reaktör yağ banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Bu yöntem, PEGMA polimerlerinin yüksek saflıkta ve homojen boyutta sentezlenmesini sağlamıştır. Bu yöntem kullanılarak ve oranlar değiştirilerek 3 farklı sentez gerçekleştirilmiştir. PEGMA hidrojel sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin oranları Çizelge 3.2’ de verilmektedir.

Çizelge 3.2. PEGMA hidrojel sentezinde kullanılan kimyasal malzemelerin oranları

	Saf Su (mL)	NaCl (g)	SPS (g)	AAC (mL)	EGDMA (µL)	PEGMA (g)
PEGMA-Sentez-1	50	0.5	0.15	0.1	55	0.83
PEGMA-Sentez-2	50	0.5	0.15	0.1	55	1.66
PEGMA- Sentez-3	50	0.5	0.15	0.1	50	1.5

3.2.1. PEGMA hidrojel sentez süreci

PEGMA'nın hidrojel sentezi sırasında kimyasal olarak geçtiği aşamalar polimerizasyon reaksiyonlarının temel adımları olan başlatma, ilerleme (propagasyon), çapraz bağlanma ve sonlanma süreçlerini içerir. Bu süreçte kullanılan reaktifler ve koşullara göre spesifik kimyasal dönüşümler şu şekilde açıklanabilir:

Çözünme ve Hazırlık Aşaması:

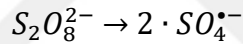
PEGMA Çözünmesi: PEGMA monomerleri su içinde çözünerek polimerizasyon için hazır hale gelir. Çözünürlük, hidrofilik polietilen glikol (PEG) yan zincirleri sayesinde kolaylaşır.

Çapraz Bağlayıcı Eklentisi: Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) gibi çapraz bağlayıcılar da çözünerek ilerleyen polimer zincirleri arasında bağlar kurmaya hazırlanır.

Akrilik Asit (AAC) Eklentisi: AAC, sistemdeki negatif yükleri artırarak parçacık yüzeyinin daha negatif olmasını sağlar. Bu, elektrostatik stabiliteyi artırır.

Başlatma (Initiation):

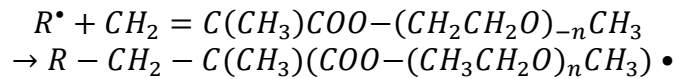
SPS'nin Ayrışması: SPS, sıcaklık etkisiyle ayrılarak serbest radikaller oluşturur:



Bu serbest radikaller, PEGMA'nın çift bağını aktif hale getirmek için kullanılır.

İlerleme (Propagation):

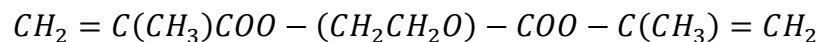
PEGMA'nın Polimerizasyonu: Serbest radikaller, PEGMA monomerinin metakrilat grubundaki çift bağa saldırır. Bu saldırı sonucunda zincir büyümesi başlar:



Bu süreç, PEGMA monomerlerinin bir zincir halinde birikmesiyle devam eder.

Çapraz Bağlanma (Crosslinking):

EGDMA'nın Katkısı: EGDMA, iki metakrilat grubu içerir ve polimer zincirlerini birbirine bağlayarak çapraz bağlar oluşturur. Bu süreç hidrojel yapısının oluşumunu sağlar:



EGDMA'nın çift bağları aktif radikaller tarafından açılarak diğer PEGMA zincirlerine bağlanır.

Sonlanma (Termination):

Radikal Zincirlerin Sonlanması: Serbest radikal zincirleri iki yolla sonlanabilir.

1. *Rekombinasyon:* İki serbest radikal birleşerek polimer zincirinin büyümesini durdurur.
2. *Ortak İptal:* Bir serbest radikal, diğer bir radikalle etkileşerek sistemdeki reaktiviteyi azaltır.

Bu aşamada oluşan hidrojel, hidrojel matrisinin son şeklini alır.

Kimyasal Değişimler:

Çift Bağların Açılması: PEGMA ve EGDMA'nın metakrilat gruplarındaki çift bağlar açılarak serbest radikaller tarafından aktif hale getirilir.

Zincir ve Ağ Oluşumu: PEGMA birimleri bir zincir boyunca birleşirken EGDMA çapraz bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur.

Yüzey Modifikasyonu: AAC, parçacık yüzeyinde daha negatif bir yük oluşturarak parçacıkların stabilitesini artırır.

Bu süreçlerin sonunda PEGMA, çapraz bağlı bir hidrojel matrisine dönüşerek 3 boyutlu bir hidrojel yapısı oluşturur. Polimerin kimyasal özellikleri, kullanılan çapraz bağlayıcı oranı, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer oranlarına göre değişiklik gösterebilir.

PEGMA ve PNIPAM hidrojelleri için en optimum yapıyı elde etmek için bir çok sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de verilen PNIPAM sentezlerinden PNIPAM-Sentez-1 (bulgular kısmında N olarak adlandırılmaktadır) ve Çizelge 3.2'de verilen PEGMA sentezlerinden PEGMA-Sentez-1 (bulgular kısmında V3 olarak adlandırılmaktadır) sentezleri seçilerek bu tez çalışmasının analizlerinde kullanılmıştır.

3.3. Floresan Parçacıkların Hazırlanması

Floresan parçacıklar, çeşitli boyutlar ve kaplama modifikasyonlarıyla, farklı uygulama alanlarında geniş bir kullanım yelpazesi sunar. Özellikle biyoteknoloji, kimya ve malzeme bilimlerinde bu parçacıklar ışık yayma özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılır. Tez çalışmasında kullandığım farklı floresan parçacıklarının boyutları, kaplama modifikasyonları ve renk özellikleri aşağıda belirttiğim şekildedir:

L4655 - 1 Mikrometre (Karboksil Kaplama, Sarı-Yeşil Renk): 1 µm boyutundaki bu parçacıklar, karboksil kaplama ile işaretlenmiş olup sarı-yeşil renkte ışıldar. Bu tür floresan parçacıklar çevresel sensörler ve optik görüntüleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılır.

L1030 - 1 Mikrometre (Amin Kaplama, Sarı-Yeşil Renk): 1 µm boyutunda olan L1030 floresan parçacıkları, amin kaplamasıyla modifiye edilmiştir ve sarı-yeşil

renkleri ile dikkat çeker. Bu özellik, biyolojik etiketleme ve moleküler biyoloji uygulamalarında kullanımı yaygınlaştırır.

Bu floresan parçacıkları, özellikle mikroskopi, biyoteknoloji araştırmaları ve çevresel izleme gibi alanlarda önemli bir rol oynamaktadır. Parçacıkların boyutu, kaplama türü ve renk özellikleri, her bir uygulama için özel olarak seçilmesini sağlar. Kullanılan parçacıklar hakkında bilgi Çizelge 3.3.'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Floresan parçacık boyutu, kaplama modifiyesi ve renk tablosu

Floresan Parçacık İsimleri	Parçacık boyutu (µm)	Modifiye edilmiş lateks parçacıkları	Floresan parçacık rengi
L4655	1.0	karboksilat	Sarı-Yeşil
L1030	1.0	amin	Sarı-Yeşil

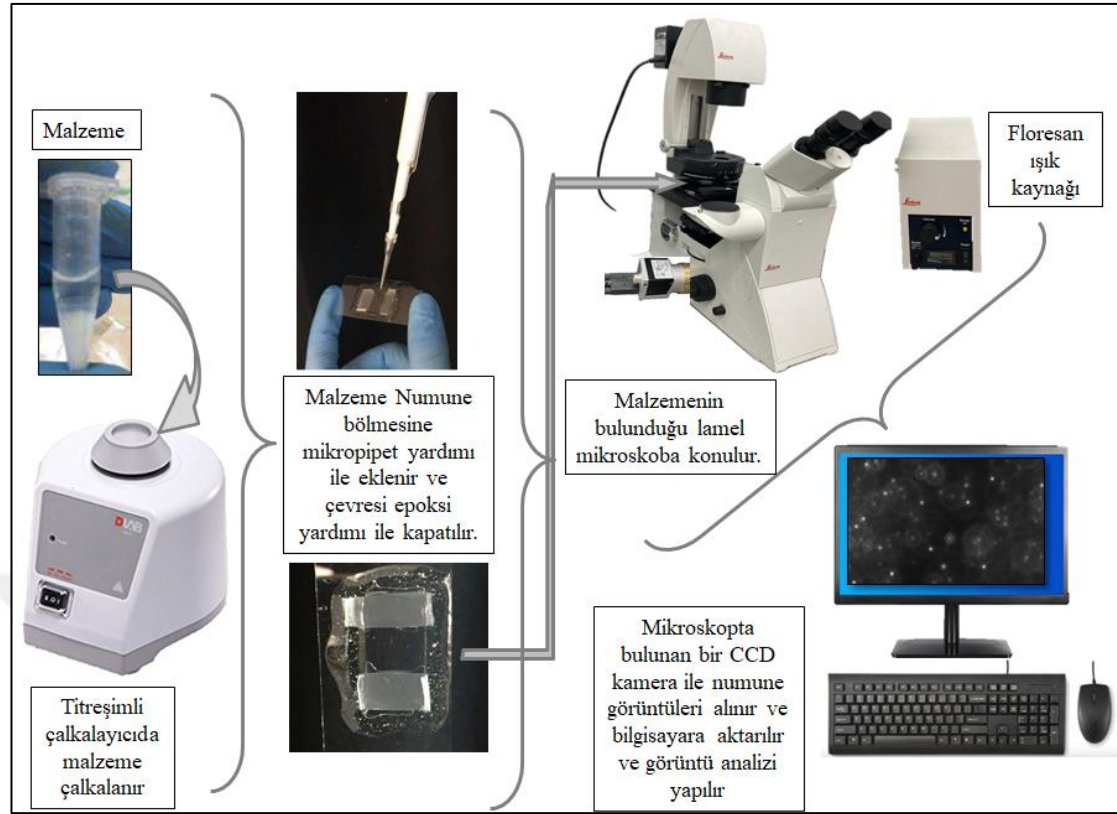
Bu tez çalışmasında, PEGMA ve PNIPAM hidrojel içerisine floresan özellikli parçacıkları gömme işlemi, 10:1 (v/v) oranında hidrojel içerisine doğrudan gömülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

1 µm boyutundaki floresan parçacıkların yanı sıra, 0.1 µm ve 0.5 µm boyutlarındaki parçacıklar üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Ancak, mikroskopta floresan ışık kaynağı altında gerçekleştirilen görüntüleme sırasında, daha küçük boyutlu parçacıklar yalnızca çok sınırlı sayıda görüntü karesinde tespit edilmiş ve hızla floresan sinyallerini yitirmiştir. Bu nedenle, bu parçacıklar analizlerde kullanılmaya uygun bulunmamış ve tercih edilmemiştir.

3.4. Parçacık İzleme Yöntemi ve Dijital Video Mikroskopi Metodu

Hazırlanan bu malzemeler, bir lam üzerinde eni yaklaşık 0.5 cm ve boyu yaklaşık 2 cm aralığında olan iki parafin bloğu aralarında yaklaşık 0.5 cm boşluk olacak şekilde karşılıklı yerleştirilmiştir. Daha sonra bu sistem üzerine eni yaklaşık 0.5 cm ve boyu yaklaşık 2 cm olan lamel ile kapatılarak numune haznesi oluşturulmuştur. Floresan koloit parçacıkları içeren PEGMA ve PNIPAM hidrojel karışımları bir mikro pipet kullanılarak yaklaşık 15 µL hacminde alınmış ve önceden hazırlanmış örnek haznesine dikkatlice aktarılmıştır. Numune haznesindeki hidrojin hava ile temasını önlemek amacıyla açık kalan bölgeler epoksi yardımıyla kapatılmıştır. Görüntülemeye hazır hale getirilen hidrojel-floresan parçacık karışımını içeren numune haznesi, floresan ışık kaynaklı mikroskop kullanılarak görüntülenmiş ve görüntüler TIFF formatında kaydedilmiştir.

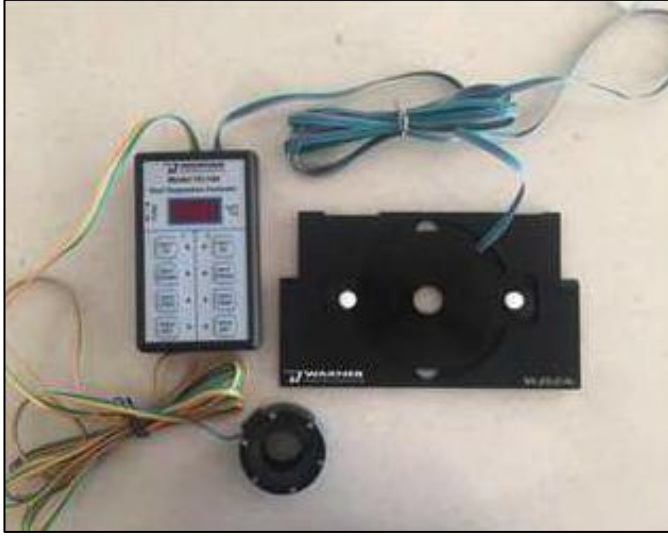
Bu aşamaların bir özeti olan Şekil 3.3'te PEGMA veya PNIPAM hidrojel içerisine gömülen floresan koloit parçacıkların, mikroskop altında görüntülerinin alınması için yapılan çalışma sürecinin görselleştirilmesi verilmektedir.



Şekil 3.3. PEGMA veya PNIPAM hidrojel içine gömülen floresan koloit parçacıkların, mikroskop altında görüntülerinin alınması için yapılan çalışma süreci

3.4.1. Sıcaklık değişimi altında floresan parçacıkların izlenmesi

Floresan ışık kaynağı aparatı içeren bir inverter ışık mikroskobu ve CCD kamera kullanılarak incelenen numunenin görüntüleme işlemleri gerçekleştirildi. Deneyler sırasında, Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarı'nda bulunan Leica DMI8 model ışık mikroskobuna entegre edilmiş, 1920x1200 piksel çözünürlüğe sahip Basler Aca 1920-155 μ model CCD kamera kullanıldı. Hidrojellerin farklı sıcaklık koşullarındaki hareketlerinin analizi amacıyla, saniyede maksimum 164 kare yakalayabilen ve 8-bit görüntü kaydına olanak tanıyan bu kamera ile tüm farklı sıcaklık değerleri için ~ 10.000 kare, 30 fps hızında ve 1 μ s pozlama süresiyle kaydedildi. Kamera, 2x2 binleme modunda kullanıldığında 960x600 piksel çözünürlüğe sahiptir ve 100x yağ daldırılmalı objektif altında bir piksel boyutu 114 nm olarak hesaplandı. Sıcaklığı kontrol etme için objektif ısıtıcı aparatı ve ısıtıcı tablası bulunan bir sıcaklık kontrol ünitesi kullanıldı. Kullanılan bu sistem Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4. Objektif ısıtıcı, tabla ısıtıcı ve sıcaklık kontrol ünitesi

3.5. Floresan Parçacıkların İzlenmesi

Parçacık izleme deneyleri, Brownian hareketine dayanarak difüzyon davranışlarının, taşınım özelliklerinin, koloit kristallerdeki faz geçişlerinin, çökme hızının, akışkan dinamiklerinin, jelleşme süreçlerinin ve viskoelastik özellikler sergileyen malzemelerin yapısal analizine olanak tanımaktadır. Brownian hareketinin izlenmesi ve analizi için lazer sapmalı parçacık izleme (LDPT), DWS, AFM ve dijital video mikroskobu gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Crocker vd. 2000; Mason vd. 1997; Slopek vd. 2006). Bu yöntemler, mekansal çözünürlükleri ve incelenen frekans aralıkları açısından farklılık göstermekte olup, aynı zamanda Brownian hareketi gerçekleştiren parçacıklardan elde edilen ortalama değerlerin istatistiksel doğruluğunu sağlama kapasitelerinde de çeşitlilik göstermektedir.

Floresan ışık mikroskobu, biyolojik ve malzeme bilimi araştırmalarında geniş bir uygulama yelpazesi sunan güçlü bir görselleştirme yöntemidir. Bu teknik, özellikle floresan moleküllerin veya parçacıkların seçici olarak işaretlenmesi ve ışık mikroskobu ile yüksek hassasiyetle gözlemlenmesi için tercih edilmektedir. Floresan işaretleme, araştırmacılara karmaşık yapıların ve dinamik süreçlerin detaylı bir şekilde analiz edilmesini sağlar (Tsien 1998). Floresan parçacıkların hareketinin izlenmesi, biyolojik sistemlerdeki transport mekanizmalarını anlamada ve malzeme bilimi alanında dinamik davranışların incelenmesinde kritik bir role sahiptir (Lippincott-Schwartz ve Patterson 2003).

Floresan ışık mikroskobunun temel prensibi, floresan işaretleyicilerin spesifik bir dalga boyunda ışık emmesi ve daha uzun bir dalga boyunda ışık yaymasıdır. Bu süreç, uyarma kaynağı olarak genellikle lazer veya LED ışıklarının kullanılmasını ve yayılan ışığın dedektörler tarafından algılanmasını içerir. Modern floresan mikroskopi teknikleri, yüksek çözünürlük ve hassasiyet sunarak dinamik süreçlerin gerçek zamanlı olarak izlenmesine olanak tanımaktadır (Huang, Bates, ve Zhuang 2009).

Floresan parçacıkların mikroskobik izlenmesi, yalnızca yapıların görüntülenmesiyle sınırlı kalmayıp aynı zamanda parçacıkların hareket hızlarının,

yönlerinin ve etkileşimlerinin nicel olarak analiz edilmesine de olanak tanır. Bu yöntem, örneğin, hücre içi taşınma süreçlerinin, polimer malzemelerdeki moleküler difüzyonun veya nanokompozit malzemelerin davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Michalet vd. 2003). Özellikle, dijital video mikroskobu ile birleştirilen floresan mikroskoplar, görüntü analizi algoritmaları kullanılarak parçacıkların hareketlerinin daha hassas bir şekilde takip edilmesini sağlar.

Bu tez, floresan ışık mikroskobunun floresan parçacıkların izlenmesindeki kullanımını incelemekte ve bu teknikle elde edilen verilerin analizine odaklanmaktadır. Çalışmada, floresan parçacıkların dinamik özelliklerinin anlaşılmasını sağlayan yöntemler ele alınmış, bu yaklaşımların avantajları ve sınırlamaları tartışılmıştır.

Tez kapsamında, sentezlenen PEGMA ve PNIPAM mikrojel yapılarının içine gömülü floresan parçacıkların Brownian hareketi, floresan ışık kaynağıyla donatılmış mikroskop ve dijital video mikroskopi tekniği kullanılarak ayrıntılı bir şekilde analiz edilmiştir.

3.5.1. Dijital video mikroskopi yöntemi ve IDL görüntü analizi

Floresan ışık kaynağı ekli mikroskop altında alınan görüntüler analog ortamdan dijital ortama aktarılırken çeşitli gürültülerle karşılaşmaktadır. Bu gürültülerin giderilmesi ve reolojik analizlerin gerçekleştirilmesi için IDL görüntü analizi programı kullanılmaktadır (Crocker ve Grier 1996). Dijital video işleme teknolojisindeki gelişmeler, koloit süspansiyonlar ve kompleks yapıli sistemlerin dinamik süreçlerini incelemek için yeni olanaklar sağlamaktadır. Video mikroskopi ile entegre edilen dijital analiz yöntemleri, bireysel parçacıkların izlerini doğru ve detaylı bir şekilde belirleme olanağı sunar (Crocker ve Grier 1994; Habdas ve Weeks 2002).

Alınan görüntüler, CCD veya CMOS sensörlü bir kamera yardımıyla kaydedilmekte ve bir görüntü yakalama cihazı (frame grabber) ile donatılmış bilgisayar aracılığıyla dijitalleştirilmektedir. Dijitalleştirilen görüntüler, numune içerisinde gömülü floresan koloit parçacıklarının konumlarının belirlenmesi amacıyla analiz edilmektedir. Brownian hareketinin dijital video mikroskop ile doğrudan kaydedilmesi, elde edilen verilerin MSD hesaplamalarına dönüştürülmesini mümkün kılmaktadır. Bu yaklaşım, koloit parçacıklarının çevreleriyle olan etkileşimleri ve bulundukları ortamın fiziksel özellikleri hakkında detaylı bilgi sağlar (Crocker vd. 2000; Crocker ve Grier 1996).

Görüntü işleme süreci, dört temel aşamada gerçekleştirilir. Görüntüdeki kusurların giderilmesi, parçacıkların izlerinin doğru şekilde belirlenmesi, yanlış tanımlamaların ayıklanması ve her bir parçacığın bir sonraki karedeki konumuyla birleştirilmesi. Bu süreçler için kullanılan IDL yazılımı, etkili bir programlama dili olup astronomi ve yer bilimlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Crocker ve Grier 1996).

Dijital video mikroskop uygulamaları genellikle 100 Hz'in altındaki frekans aralıklarında gerçekleştirilir ve bu limit, videonun çekim hızıyla belirlenir. Bu teknik, eş zamanlı olarak birden fazla mikrojel parçacığının izlenmesini sağlar ve her bir parçacığın bireysel izine ek olarak tüm parçacık topluluğunun ortalama MSD değerlerini sunar. Bu veriler, hidrojel yapılarının içinde bulundukları ortamın fiziksel ve

reolojik özelliklerini anlamada kritik rol oynar (Habdas ve Weeks 2002). Brownian hareketinin analizi, numunelerin faz geçiş süreçleri ve parçacıklar arasındaki etkileşim dinamikleri hakkında önemli ve detaylı bilgiler sağlamaktadır.

Floresan mikroskop ile yapılan görüntü analizinde, parçacıkların merkezleri parlaklık ağırlıklı olarak hesaplanır ve gürültü kaynakları ile piksel başına düşen parçacık sayısı gibi faktörlere rağmen 10-30 nm doğrulukla konum tespiti yapılabilir. Bu teknik, koloit sistemlerin yapısal düzenlemelerinin anlaşılmasında ve mikroskop altında gözlemlenen faz geçişlerinin dinamik süreçlerinin incelenmesinde önemli bir araçtır (Crocker ve Grier 1996; Habdas ve Weeks 2002).

3.5.2. Görüntülerin filtrelenmesi

0,1 mM konsantrasyonundaki PEGMA ve PNIPAM moleküllerinden oluşan hidrojel içerisinde yer alan 1 μm çaplı karboksil veya amin ile kaplanmış floresan koloit parçacıklarının görüntüleri Basler Aca 1920-155 marka kamera kullanılarak floresan ışık kaynaklı mikroskop altında kaydedilmiştir. Görüntüler, 2x2 binleme uygulanarak 980x600 piksel çözünürlüğünde TIFF formatında elde edilmiştir. Şekil 3.5’de verilen görsel ve grafikte tek bir parçacığın parlaklık profili ve ışık dağılımı net bir şekilde ortaya konmuştur. Gaussian filtresi ve renkli haritalama sayesinde, parçacığın iç yapısı ve aydınlanma şiddeti değişimleri daha anlaşılır hale gelmiştir. Bu yöntem kullanılarak arka plan parlaklığındaki kademeli değişikliklerden ve dijitalleştirilen her pikselde oluşan hatalardan kaynaklanan çeşitli gürültülerde içeren görüntüler analiz yapılmak için daha uygun bir formata dönüştürülmüştür. Özellikle parazitli bir görünümle sonuçlanan bu gürültülerin ortadan kaldırılması için IDL yazılımında filtreleme işlemleri uygulanmıştır (Crocker ve Grier 1996).

100x yağ daldırma objektif kullanılarak kaydedilen görüntülerde, 1 μm çapındaki koloit parçacıkların büyüklüğü ~5-7 piksel arasında değişmektedir. Basler Aca kamera kullanılarak elde edilen görüntülerde 1 pikselin büyüklüğü ~114 nm’ye karşılık gelmektedir. Bu doğruluk seviyesi, görüntü analizinin güvenilirliğini artırarak, koloit parçacıklarının pozisyonlarının ve boyutlarının detaylı bir şekilde incelenmesine olanak tanımaktadır. Görüntü işleme sürecinde uygulanan filtreleme teknikleri, hem arka plan gürültülerini azaltmak hem de her bir pikseldeki hata kaynaklı anomalileri gidermek amacıyla kritik bir öneme sahiptir (Crocker ve Grier 1996).

Dijital video mikroskopi ile kaydedilen görüntülerde, bir floresan parçacığın merkezi bölgesi, hidrojin yapısal özelliklerini anlamak için detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Görüntü işleme adımları, özellikle Gauss filtresi uygulanmasıyla parçacık çevresindeki gürültüyü azaltmayı ve parlaklık yoğunluğunu daha iyi temsil eden net bir profil elde etmeyi hedeflemiştir.

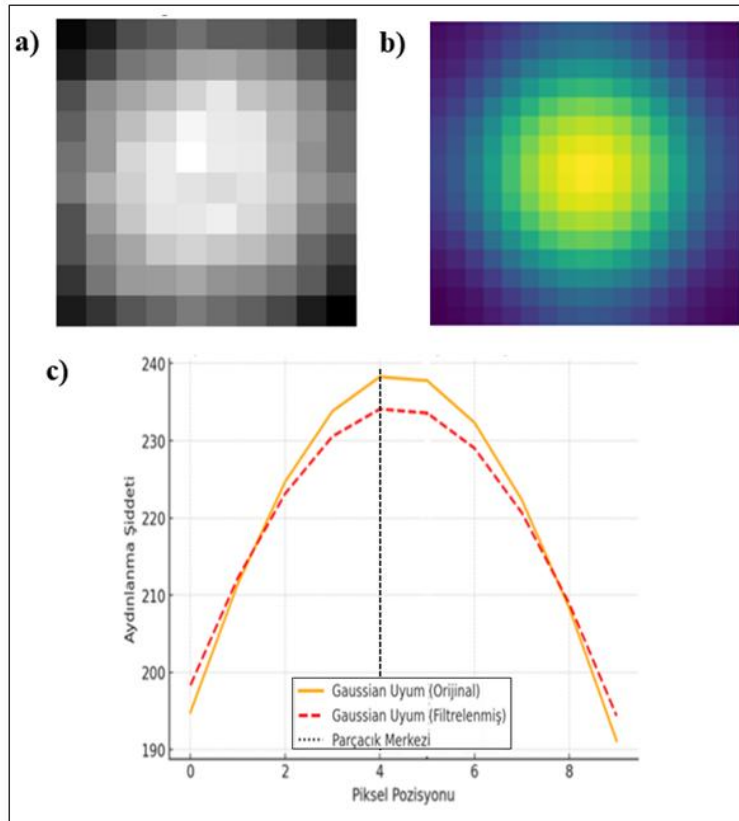
Filtrelenmemiş görüntüler, ham verileri temsil eder ve parçacık üzerindeki tüm detayların olduğu gibi korunmasını sağlar. Bununla birlikte, bu görüntülerdeki gürültü, analiz sırasında sinyal kalitesini düşürebilir. Gauss filtresi, bu tür gürültüyü azaltmak için sıklıkla kullanılan bir tekniktir ve parçacık merkezindeki parlaklık yoğunluğu profillerinin daha net bir şekilde ortaya çıkmasını sağlar (Gasser vd. 2001). Özellikle, filtrelenmiş görüntüler, parçacık merkezinin etrafındaki ışık yoğunluğunun doğru bir şekilde modellenmesine yardımcı olur.

Filtrelenmiş ve filtrelenmemiş görüntülerin merkezinde eksnlere (örneğin x ve y eksnleri) karşılık gelen parlaklık yoğunluğu profilleri elde edilmiştir. Bu profiller, floresan parçacığın yerel çevresindeki hidrojel ağının yoğunluk dağılımı hakkında önemli bilgiler sağlar.

Filtrelenmemiş Parlaklık Profili: Bu profil, parçacık üzerindeki ham verileri içerir ve aydınlık alan yoğunluğunun yüksek frekansta dalgalandığını gösterebilir. Bu dalgalanmalar, görüntüdeki gürültüden kaynaklanır ve detaylı analiz sırasında sinyal-gürültü oranını azaltabilir.

Filtrelenmiş Parlaklık Profili: Filtrelenmiş profiller, gürültüyü ortadan kaldırarak aydınlık alan yoğunluğunun daha düzgün bir eğri ile temsil edilmesini sağlar. Bu tür grafikler, hidrojel matriksinin yerel mekanik özelliklerini karakterize etmek için daha güvenilir sonuçlar sunar.

Filtrelenmiş ve filtrelenmemiş görüntüler arasındaki karşılaştırma, PEGMA ve PNIPAM hidrojelleri içerisindeki ağ yapısının yerel viskoelastik özelliklerinin hassas bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Özellikle, filtrelenmiş verilerden elde edilen parlaklık yoğunluğu profilleri, parçacık etkileşimlerinin analizinde kritik bir rol oynar. Bu tür analizlerin, hidrojin mikroskobik ağ yapısı ve çapraz bağ yoğunluğu gibi özelliklerin belirlenmesine yönelik kapsamlı bilgiler sunduğu literatürde belirtilmiştir (Mason ve Weitz 1995; Valentine vd. 2004).



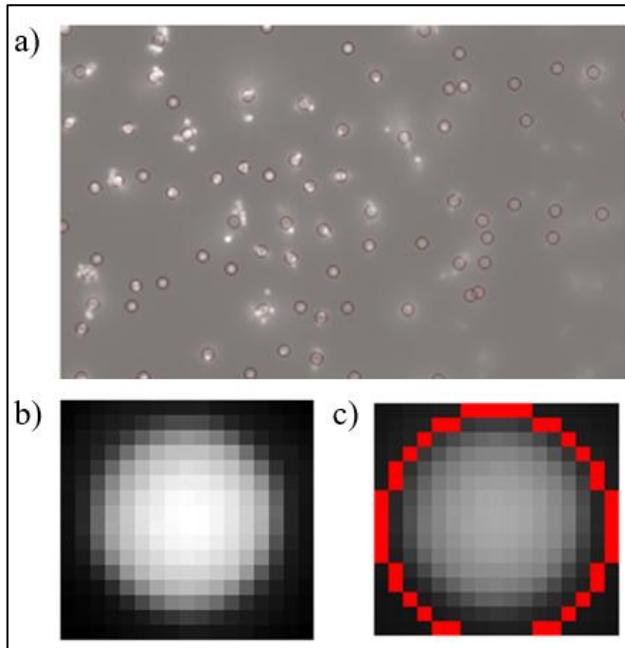
Şekil 3.5. PEGMA içerisine gömülen amin kaplı $1\ \mu m$ parçacık byuna sahip floresan parçacıklardan **a)** tek bir parçacığın filtrelenmemiş; **b)** filtrelenmiş parçacık merkezi görüntüleri; **c)** eksnlere karşılık gelen aydınlık alan grafiği

3.5.2.1. Parçacık konumlarının tespit edilmesi

Filtreleme işlemi, görüntünün tamamına uygulanarak parçacıkların parlaklık değerlerinin karanlık bir arka plan üzerinde daha belirgin hale gelmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda, her bir parçacığın en yüksek parlaklık değerine karşılık gelen merkezi belirlenmiştir. Parçacık merkezinin hassas bir şekilde tespit edilmesi amacıyla, bir önceki aşamada kullanılan Gauss maskesi uygulanmış ve maskenin merkezinin dışındaki parlak alanlar değerlendirilerek konum doğruluğu artırılmıştır (Crocker ve Grier 1996).

Koloit parçacıkların konumlarının tespitinde, ham görüntü üzerindeki her bir parçacığa Gauss maskesi uygulanarak parlaklık merkezi hesaplanmıştır. Aynı parçacık üzerinde birden fazla merkez tespit edilmesini önlemek ve konum belirleme hatalarını minimize etmek adına, maske boyutunun uygun bir şekilde seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, maskenin çapı, filtreleme adımında kullanılan Gauss maskesinin çapıyla eşit ya da birkaç piksel daha büyük olacak şekilde ayarlanmalıdır. Örneğin, yaklaşık 7 ile 9 piksel genişliğindeki bir parçacık için, 11 piksel çapında bir maskenin tercih edilmesi, konum tespit hatalarının azaltılmasına önemli ölçüde katkı sağlayabilir (Crocker ve Hoffman 2007).

Şekil 3.6.c’de görüldüğü üzere, 14 piksel boyutundaki bir Gauss maskesi bir parçacık üzerine uygulanmış ve bu parçacık daire içine alınarak işaretlenmiştir. Parçacıkların parlaklık merkezlerinin belirlenmesi amacıyla Gauss maskesi uygulanan alanlarda x-y eksenlerindeki parlaklık merkezi koordinatları hesaplanmıştır. Bununla birlikte, her bir parçacığın merkez parlaklığı, yarıçapı ve eksantrisite değerleri de bir sonraki analiz adımları için kaydedilmiştir. Bu detaylı analizler, parçacıkların konum tespitinde ve karakterizasyonunda yüksek doğruluk elde edilmesine önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Crocker ve Hoffman 2007).

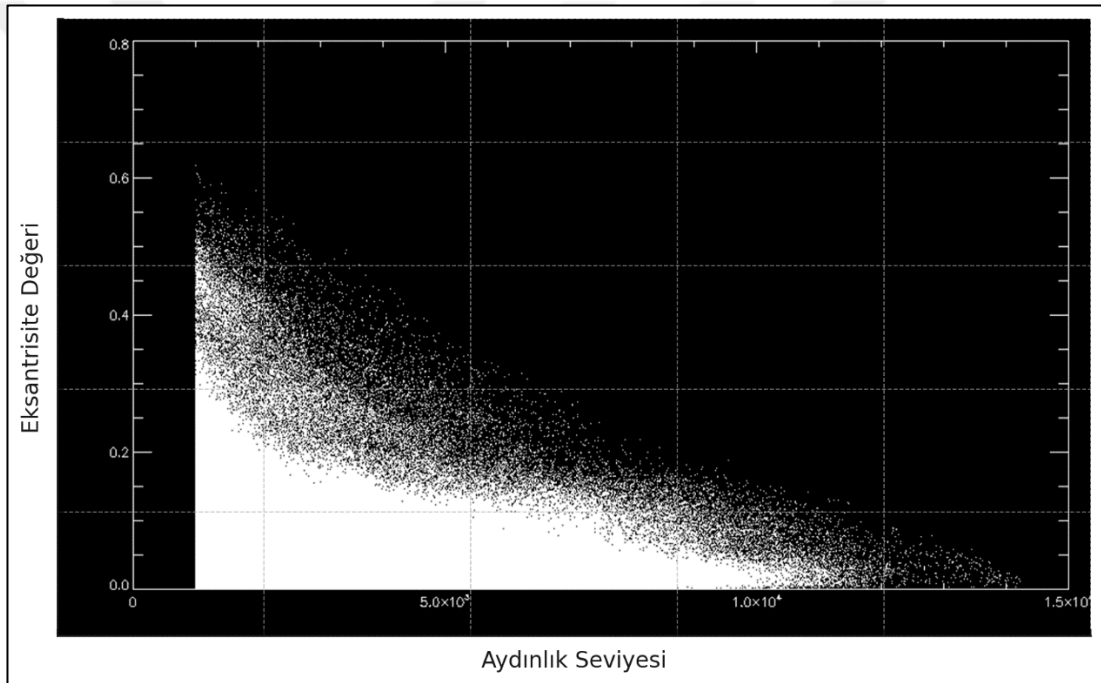


Şekil 3.6. PEGMA içerine gömülen **a)** parçacıkların maskelenmiş görüntüsü; **b)** tek bir parçacığın görüntüsü; **c)** maskelenmiş parçacığın görüntüsü

3.5.2.2. Görüntülerdeki sahte parçacıkları temizleme süreci

Filtrelenmiş görüntülerde yer alan tüm parçacıkların parlaklık ağırlıklı maksimum noktaları tespit edilmiştir. Ancak, ham görüntülerdeki gürültülerin tam anlamıyla temizlenememesi ihtimali bulunmaktadır. Bu durum, elde edilen verilerle parçacık izlerinin belirlenmesi ve analiz edilen ortamların mikroyapısal özellikleri hakkında yapılan çıkarımlar sırasında hatalı sonuçlara yol açabilir. Bu tür hataların önüne geçmek amacıyla, Şekil 3.8’de sunulan parlaklık-eksenel oranı (eksantrisine) grafiğinden faydalanılmıştır.

Analiz sürecinin ilk aşamasında, grafikte düşük parlaklık seviyelerine sahip bölgeler tespit edilmiştir. Ardından, eksantrisine değerleri belirli bir eşik seviyesinin üzerinde olan veriler analiz dışı bırakılmıştır (Crocker ve Hoffman 2007). Bu adımlar, analiz sırasında gürültü kaynaklı hataların en aza indirgenmesi ve elde edilen sonuçların doğruluğunun artırılması açısından büyük bir öneme sahiptir.



Şekil 3.7. Parlaklık-eksensel oran grafiği (V3-K-K numunesi 26.9°C)

3.5.2.3. Görüntüler arasındaki konum ile izleri birbirine bağlama süreci

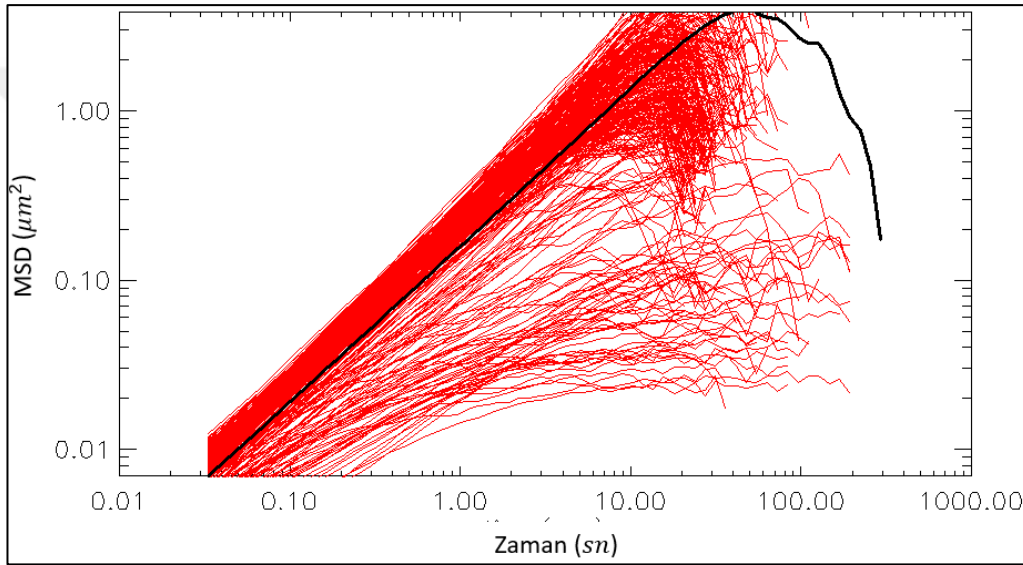
Hidrojel içerisinde bulunan 1 μm çapındaki parçacıkların Brownian hareketini analiz etmek amacıyla, saniyede yaklaşık 30 kare kaydedecek şekilde 10000 frame TIFF formatında görüntü kaydedilmiştir. Analiz sürecinde, tek bir görüntü karesi üzerinde uygulanan işlem adımları tüm karelere sistematik olarak uygulanmış ve her karedeki olası parçacıkların merkezi parlaklık konumları yüksek hassasiyetle belirlenmiştir.

3.5.3. Parçacıkların hareket analizi ve MSD hesabı

Filtreleme ve gürültü azaltma işlemleri tamamlandıktan sonra, merkezi parlaklık konumları belirlenen parçacıkların ardışık görüntü karelerindeki pozisyonları

birleştirilerek, parçacıkların izlediği yollar oluşturulmuştur. Malzeme içerisindeki bir parçacığın hareketi bireysel olarak incelendiğinde, bu hareketin düzenli bir yapıya sahip olmadığı ve rastlantısal bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir..

Matematiksel olarak MSD, bir parçacığın belirli bir zaman aralığında yaptığı yer değiştirmenin kare ortalaması olarak tanımlanır. Bu süreçte kullanılan τ , ardışık iki görüntü arasında geçen süreyi ifade eden gecikme zamanıdır (Crocker ve Hoffman 2007). Analiz sırasında, x ve y koordinatlarının ayrı ayrı karelerinin ortalaması alınarak her bir parçacık için hesaplanan MSD ($\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$) değeri belirlenmiştir. Bu değer, tüm τ gecikme zamanları boyunca elde edilen parçacıkların topluluk ortalamasını temsil etmektedir. Örneğin, 0,4 mM konsantrasyonundaki PEGMA hidrojel içerisindeki tüm parçacıkların topluluk ortalamalı MSD değerinin gecikme zamanı (τ) ile değişimi, Şekil 3.8’de sunulmuştur.



Şekil 3.8. PEGMA jeline eklenen $1\mu\text{m}$ parçacık boyutlu floresan koloit parçacıkların bireysel MSD eğrileri (kırmızı çizgiler bireysel parçacıklara ait MSD değerlerini ve siyah çizgi de ortalama MSD değerini ifade etmektedir)

3.5.3.1. Topluluk ortalamalı ve bireysel parçacık MSD analizi ile mikrorolojik özelliklerin belirlenmesi

Görüntü karesi içerisinde tespit edilen tüm parçacıklar üzerinden elde edilen topluluk ortalamasına dayalı MSD eğrisi, aynı zamanda bireysel bir parçacık için de hesaplanabilmektedir. Bu yaklaşım, koloidal parçacıkların hidrojel içerisinde gerçekleştirdiği Brownian hareketinden yararlanılarak ortamın mikrorolojik özelliklerinin belirlenmesini mümkün kılar. Koloit parçacıkların malzeme içerisindeki MSD ($\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$) değerleri hesaplanırken, aşağıdaki parametreler dikkate alınmıştır: ardışık görüntü kareleri arasındaki gecikme zamanı (τ), her bir parçacığın x ve y düzlemlerindeki yer değiştirmeleri, bu yer değiştirmelerin kareleri, iki boyutlu MSD ($\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$) değerleri ve toplam işlem sayısı. Bu kapsamlı analiz, malzemenin mikrorolojik yapısı hakkında detaylı bilgi sağlayarak, ortamın viskoelastik özelliklerini anlamada önemli bir yöntem sunmaktadır

Bu hesaplamalar, Denklem 3.1’de verilen MSD formülüne uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Böylelikle ortamın mikrorolojik özelliklerini anlamada kritik bir parametre olan MSD değeri elde edilmiştir. Kolloit parçacıkların Brownian hareketi ve MSD hesaplamaları, ortamın mikrorolojik davranışının detaylı bir şekilde analiz edilmesine olanak sağlamaktadır (Crocker ve Hoffman 2007).

$$\langle \Delta r_i^2(\tau) \rangle = \langle |r_i(t + \tau) - r_i(t)|^2 \rangle \quad (3.1)$$

Kolloit parçacıkların bulundukları ortamın viskoelastik özellikler sergilemesi, malzeme içerisindeki Brownian hareketine bağlı olarak parçacıkların dinamik davranışlarında farklılıklar ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Aynı malzeme içerisinde farklı mikro ortamlarla etkileşime giren kolloidal parçacıkların hareketleri, ortamın viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla analiz edilmektedir. Bu bağlamda, gerekli olan MSD verileri, önceki aşamada hesaplanmış ve kaydedilmiştir.

4. BULGULAR

Bu bölümde, PEGMA ve PNIPAM hidrojellerine gömülen floresan parçacıkların hareketlerinden elde edilen mikrореolojik ölçüm sonuçları sunulmaktadır. DVM yöntemi ile kaydedilen veriler, hidrojellerin viskoelastik özelliklerinin mikroskobik ölçekte anlaşılmasına katkı sağlamaktadır. Mikrореolojik analiz, gömülü parçacıkların Brownian hareketlerinden yola çıkarak, hidrojellerin yerel ağ yapısı ve mekanik özelliklerini değerlendirme imkanı sunar (Mason ve Weitz 1995; Waigh 2005). Ayrıca, filtrelenmiş ve filtrelenmemiş görüntülerin karşılaştırmalı analizi, verilerin doğruluğunu artırmak ve görüntülerin arka planında oluşan gürültüyü azaltmak açısından önemli bir katkı sağlamıştır.

PEGMA ve PNIPAM hidrojelleri, kimyasal yapıları ve dış uyaranlara duyarlılıkları nedeniyle farklı mikrореolojik özellikler sergilemektedir. PEGMA hidrojelleri, yüksek su tutma kapasiteleri ve çapraz bağlı ağ yapıları sayesinde nispeten homojen bir viskoelastik profil sunarken, PNIPAM hidrojelleri LCST değerine bağlı olarak sıcaklık değişimlerine duyarlı davranışlar göstermektedir (Okano 1993; Peppas vd. 2000).

PEGMA ve PNIPAM hidrojellerine gömülen floresan özellikli parçacıkların hareketlerinden elde edilen veriler, gömülü parçacıkların MSD dağılımı ve bunun zamanla değişimi temelinde analiz edilmiştir. MSD analizi, hidrojellerin yerel viskozite, ağ yoğunluğu ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi parametrelerini belirlemekte kritik bir rol oynar (Valentine vd. 2001).

4.1. Numune Haznesinin İç Sıcaklık Değerinin Elde Edilmesi

Numune haznesi içerisindeki sıcaklığın belirlenmesi amacıyla, içerisine yağ (Mineral oil Sigma Aldrich 330779) eklenmiş kapalı bir numune haznesi hazırlanmış ve sıcaklık ölçümü için hazne içerisine bir termočift yerleştirilmiştir. Aynı zamanda, tabla yüzeyine de başka bir termočift yerleştirilerek tabla sıcaklığı kaydedilmiştir. Deney sırasında, objektif ve tabla ayar mekanizmasındaki sıcaklık, 30 dakikalık periyotlarla 1°C azaltılacak şekilde değiştirilmiş ve ilgili veriler düzenli olarak kaydedilmiştir. Bu veriler, kapalı bir numune haznesi içerisindeki sıcaklık değerinin yaklaşık olarak hesaplanmasına olanak sağlamaktadır.

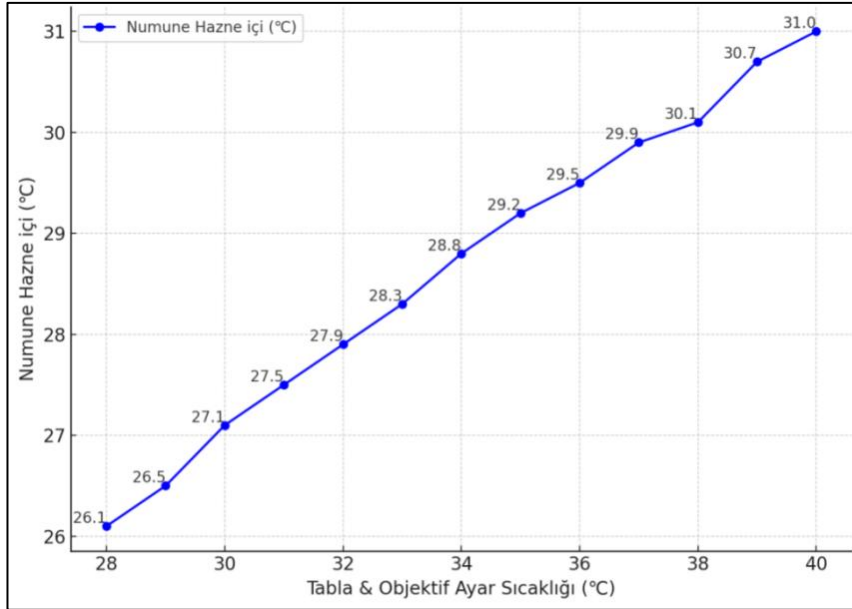
Kapalı bir numune haznesine yağ eklenerek gerçekleştirilen deneylerde, yağın tercih edilme sebebi, termal iletkenlik ve ısı kararlılık özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yağlar, genellikle homojen termal davranış sergileyen ve geniş bir sıcaklık aralığında fiziksel özelliklerini koruyabilen sıvılardır. Bu özellikler, özellikle hassas sıcaklık ölçümlerinde güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Termal homojenliği artırması, kimyasal kararlılığı ve sensörle olan uyumluluğu nedeniyle yağın kapalı numune hazne içi sıcaklık ölçümlerinde tercih edilmesi literatürle de desteklenmektedir. Bu durum, deney sonuçlarının doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini güçlendiren önemli bir faktördür (Bergman vd. 2011).

Çizelge 4.1’de kapalı hazne içerisine yağ ve bir termočift konularak hazırlanan deney sırasında kaydedilen sıcaklık değişim verileri ve zaman aralıkları verilmektedir.

Çizelge 4.1. Objektif ve tabla ısıtıldığında yağ bulunan numune haznesi içerisindeki sıcaklık değerleri ve değişimi

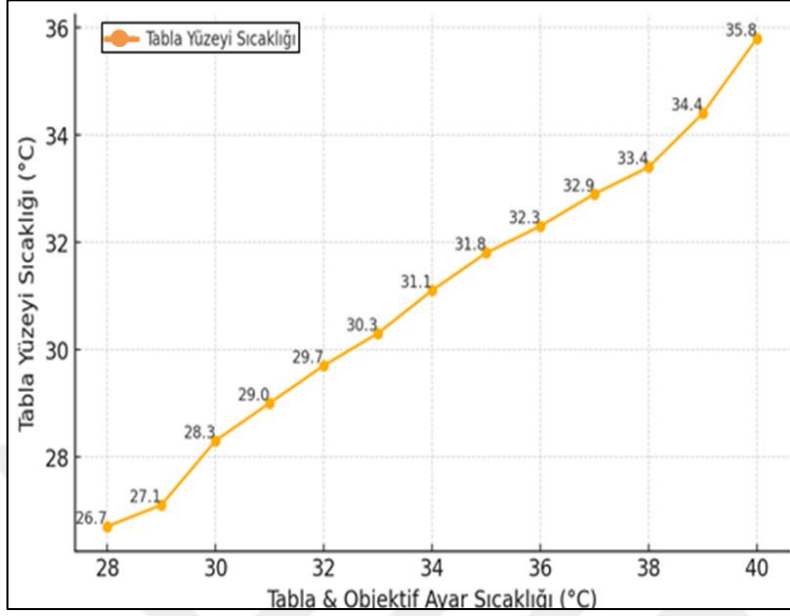
Süre (dk)	Numune Hazne içi (°C)	Tabla yüzeyi (°C)	Objektif göstergesi (°C)	Tabla göstergesi (°C)	Tabla ayar sıcaklığı (°C)	Objektif ayar sıcaklığı (°C)
40	31.0	35.8	40.3	39.4	40	40
30	30.7	34.4	39.0	39.1	39	39
30	30.1	33.4	38.2	37.8	38	38
30	29.9	32.9	37.4	36.7	37	37
30	29.5	32.3	36.6	36.1	36	36
30	29.2	31.8	35.0	35.7	35	35
30	28.8	31.1	34.5	34.4	34	34
30	28.3	30.3	33.6	33.2	33	33
30	27.9	29.7	32.7	32.4	32	32
30	27.5	29.0	31.7	31.4	31	31
30	27.1	28.3	30.7	30.5	30	30
30	26.5	27.1	29.2	29.2	29	29
30	26.1	26.7	28.9	28.4	28	28

Çizelge 4.1’de sunulan verilerden yararlanılarak, Şekil 4.1’de, objektif ve tabla ayar sıcaklıklarına karşılık gelen, içerisinde yağ bulunan numune hazne içi sıcaklığındaki değişimler görselleştirilmiştir. Bu grafik, farklı ayar sıcaklıklarının numune haznesindeki sıcaklık profiline olan etkisini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır.



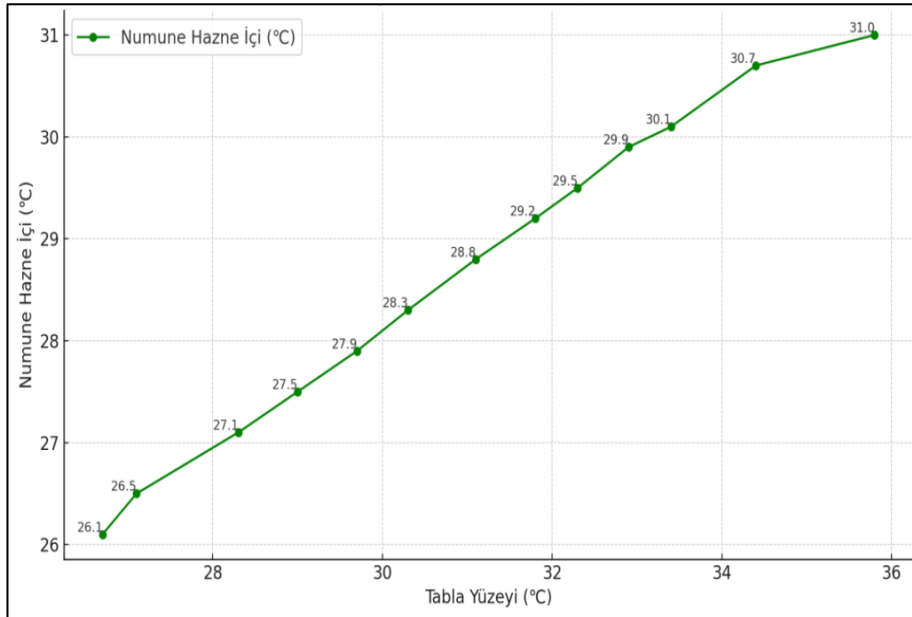
Şekil 4.1. Objektif ve tabla ayar sıcaklık değişimine karşılık gelen içersinde yağ bulunan numune haznesi içi sıcaklık değişimi

Şekil 4.2’de ise, aynı objektif ve tabla ayar sıcaklıklarına karşılık gelen tabla yüzeyi sıcaklığındaki değişimler sunulmaktadır. Bu grafik, ayar sıcaklıklarının tabla yüzeyine olan etkisinin kapsamlı bir şekilde analiz edilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 4.2. Objektif ve tabla ayar sıcaklığına karşılık gelen tabla yüzeyi sıcaklık değişimi

Şekil 4.3’de, içerisinde yağ bulunan numune hazne içi sıcaklığı ile tabla yüzeyi sıcaklığı arasındaki ilişkiyi görselleştirerek, bu iki parametrenin birbiriyle olan ilişkisini ve ayar sıcaklıklarının her iki sıcaklık değerine olan etkisini detaylandırmaktadır. Bu grafikler, sistemin termal dinamiklerini anlamaya yönelik önemli bir bakış açısı sunmakta ve hem numune haznesi hem de tabla yüzeyindeki sıcaklık değişimlerinin birbiriyle nasıl ilişkilendirilebileceğini kapsamlı bir şekilde açıklamaktadır.



Şekil 4.3. İçerisinde yağ bulunan numune haznesi içi ve tabla yüzey sıcaklığına göre değişim grafiği

4.2. Farklı Çap, Konsantrasyon ve Renge Sahip Floresan Parçacıkların Eklendiği PEGMA ve PNIPAM Hidrojeli ve Sıcaklık ile Değişimleri

Tez çalışmasının bu kısmında, PEGMA ve PNIPAM hidrojellerine farklı özelliklere sahip floresan parçacıkların eklenmesi ve bu parçacıkların sıcaklık değişimlerine karşı ortamdaki davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Floresan parçacıkların seçimi, hidrojellerin mikro yapısal dinamiklerini anlamaya yönelik önemli bir adım olup, bu çalışmada kullanılan iki farklı floresan parçacık tipi, L4655 ve L1030, dikkatlice değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.2, bu tez kapsamında kullanılan floresan parçacıkların özelliklerini, sentezlenen PEGMA ve PNIPAM numunelerinde hangi floresan parçacıkların tercih edildiğini ve bu parçacıkların hangi konsantrasyonlarda kullanıldığını içermektedir. Ayrıca, her bir örnek numunesine atanan kodlar da çizelge içerisinde detaylı bir şekilde sunulmaktadır.

Çizelge 4.2. Numunelere eklenen floresan parçacık kodu, rengi ve miktarı

Hidrojel	Numune Kodu	Floresan parçacık kodu	Floresan parçacık boyutu (µm)	Floresan parçacık rengi	Çözültideki floresan parçacık miktarı (µl)	Çözültideki PEGMA miktarı (µl)	Çözültideki PNIPAM miktarı (µl)
PEGMA	V3-K-K	L4655	1.0	Sarı-yeşil	5	50	-
	V3-A-A	L1030	1.0	Sarı-yeşil	5	50	-
PNIPAM	N1-K-K	L4655	1.0	Sarı-yeşil	5	-	50
	N1-A-A	L1030	1.0	Sarı-yeşil	5	-	50

4.2.1. PEGMA içerisine amin kaplı floresan parçacık gömme (V3-A-A)

PEGMA hidrojeli içerisine amin kaplı L1030, 1 µm parçacık boyutuna sahip floresan parçacıklar eklenerek V3-A-A numunesi hazırlanmıştır. Hidrojel numunesi, sıcaklık değişimlerinin etkilerini incelemek üzere DVM altında analiz edilmiştir. Sıcaklık değişimi sırasında mikroskobun objektif ve tabla sıcaklıkları sistematik olarak değiştirilmiş ve bunların yüzey sıcaklıklarıyla ilişkisi gözlemlenmiştir.

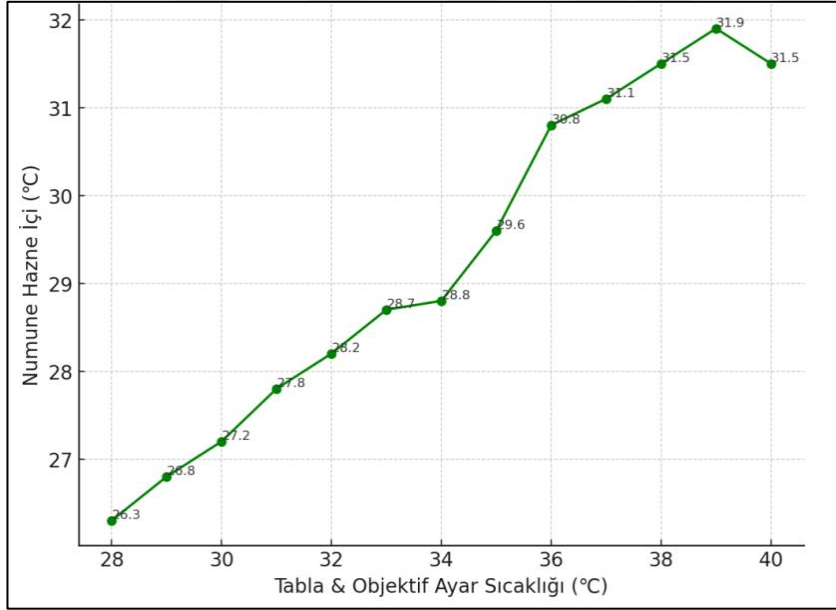
Deneyler, sıcaklığın her bir adımda 1°C azaltılması prensibiyle yürütülmüştür. Her bir sıcaklık adımında, sistemin dengeye ulaşması için 30 dakika beklenmiş ve bu süre zarfında görüntüleme yapılmıştır. Görüntüler, iki farklı ışık kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir. Floresan ışık kaynağı ile 10.000 kare görüntü alınabilirken mikroskobun kendi ışık kaynağı ile yalnızca 100 kare görüntü alınmıştır. Tüm görüntüler TIFF formatında saklanmıştır.

Çizelge 4.3’de V3-A-A numunesine ait DVM altında görüntü alınırken, kaydedilen sıcaklık değişimleri verilmektedir, numune hazne içi sıcaklıkları yağ ile hazırlanan numune haznesi için ölçülen değerler referans alınarak yaklaşık değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. V3-A-A örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri

Süre (dk)	Numune Hazne içi (°C)	Tabla yüzeyi (°C)	Objektif göstergesi (°C)	Tabla göstergesi (°C)	Tabla ayar sıcaklığı (°C)	Objektif ayar sıcaklığı (°C)
40	~31.5	36.4	40.2	39.4	40	40
30	~31.9	35.8	39.2	38.1	39	39
30	~31.5	35.0	38.2	38.4	38	38
30	~31.1	34.2	37.5	36.9	37	37
30	~30.8	33.7	36.6	36.1	36	36
30	~29.6	32.2	35.0	35.7	35	35
30	~28.8	31.1	34.8	34.1	34	34
30	~28.7	30.7	33.5	33.2	33	33
30	~28.2	30.0	32.7	32.2	32	32
30	~27.8	29.3	31.7	31.5	31	31
30	~27.2	28.4	30.8	30.5	30	30
30	~26.8	27.4	29.4	29.1	29	29
30	~26.3	26.9	28.5	28.1	28	28

Şekil 4.4’de, tabla ve objektif ayar sıcaklığına karşı V3-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık ilişkisinin görseli sunulmaktadır.



Şekil 4.4. Tabla & Objektif ayar sıcaklığına karşı V3-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık karşılıkları

Çizelge 4.3’de ki verilere göre; tabla yüzeyi sıcaklıkları başlangıçta 36.4°C olup, 26.9°C’ye kadar düşürülmüştür. Objektif sıcaklık göstergeleri başlangıçta 40.2°C olup, her bir sıcaklık adımıyla düşüş göstererek 28.5°C’ye kadar azalmıştır. Tabla göstergeleri benzer bir eğilim sergilemiş ve başlangıçtaki 39.4°C sıcaklıktan 29.1°C’ye düşmüştür. Tabla ve objektif ayar sıcaklıkları sırasıyla başlangıçta 40°C ve çalışma sonunda 28°C olarak sabit bir şekilde ayarlanmıştır. Deney sırasında, hem tabla hem de

objektif sıcaklıklarının ayar değerlerine yakın bir şekilde değiştiği ve yüzey sıcaklıklarının bu ayarlarla uyumlu bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

Bu deneysel çalışma, sıcaklık değişimlerinin PEGMA hidrojelini içine gömülü, boyutu 1 µm olan L1030 floresan parçacıklarının hareketlerine etkisini anlamaya yönelik veriler sağlamaktadır. Çizelge 4.3'den elde edilen sıcaklık profilleri, hidrojin yüzey ve sistem sıcaklıklarının stabilize edilmesi açısından kritik bilgiler sunmaktadır. Bu veriler sıcaklık-tabanlı viskoelastik özelliklerinin yorumlanmasında temel oluşturmaktadır.

4.2.2. PEGMA içerisine karboksil kaplı floresan parçacık gömme (V3-K-K)

V3-K-K kodunu verdiğimiz PEGMA hidrojelini içerisine, 1 µm boyutunda L4655 floresan parçacıkları eklenmiş ve mikroskop altında sıcaklık değişimleri sırasında elde edilen görüntüler incelenmiştir. Floresan ışık kaynağı altında 10.000 kare ve mikroskobun kendi ışık kaynağı altında ise 100 kare görüntü alınmıştır.

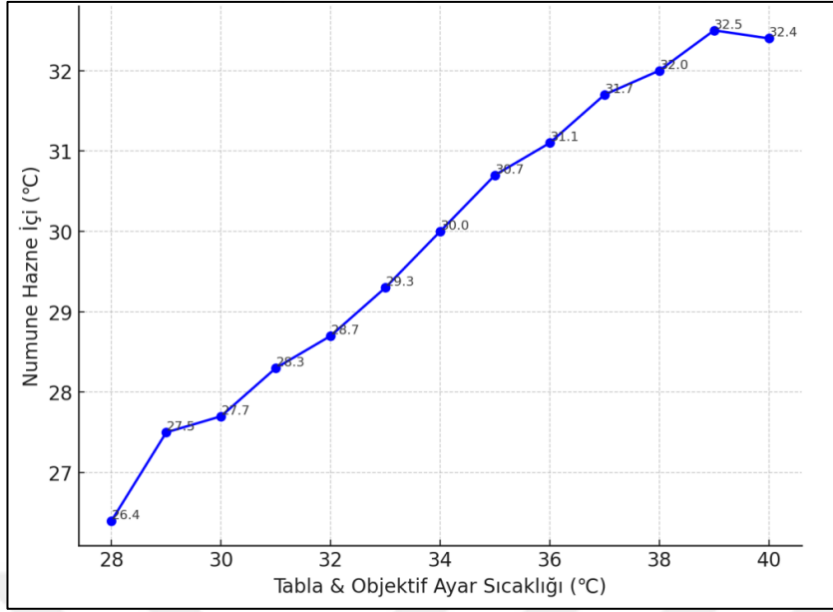
Sıcaklıklar her 30 dakikalık periyotta 1°C azaltılmış ve veriler alınmıştır. Bu süre zarfında, yüzey sıcaklıkları da kaydedilmiş ve her sıcaklık değişimi sırasında elde edilen verilerle birlikte görüntüler alınmıştır.

Çizelge 4.4'de V3-K-K numunesine ait DVM altında görüntü alınırken, kaydedilen sıcaklık değişimleri verilmektedir, numune hazne içi sıcaklıkları yağ numune haznesi için ölçülen değerler referans alınarak yaklaşık değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. V3-K-K örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri

Süre (dk)	Numune Hazne içi (°C)	Tabla yüzeyi (°C)	Objektif göstergesi (°C)	Tabla göstergesi (°C)	Tabla ayar sıcaklığı (°C)	Objektif ayar sıcaklığı (°C)
40	~32.4	37.4	40.1	39.6	40	40
30	~32.5	36.4	39.2	38.4	39	39
30	~32.0	35.5	38.3	37.6	38	38
30	~31.7	34.9	37.0	37.4	37	37
30	~31.1	34.1	36.6	36.1	36	36
30	~30.7	33.4	35.6	35.2	35	35
30	~30.0	32.4	34.4	34.4	34	34
30	~29.3	31.4	33.5	33.2	33	33
30	~28.7	30.5	32.5	32.3	32	32
30	~28.3	29.8	31.6	31.2	31	31
30	~27.7	28.9	30.7	30.6	30	30
30	~27.5	28.1	29.5	29.5	29	29
30	~26.4	27.0	28.5	28.2	28	28

Şekil 4.5'de, tabla ve objektif ayar sıcaklığına karşı V3-K-K numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık ilişkisinin görseli sunulmaktadır.



Şekil 4.5. Tabla ile objektif ayar sıcaklığına karşı V3-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri

Çizelge 4.4'ten elde edilen verilere göre; tabla yüzeyi sıcaklıkları başlangıçta 37.4°C olup, sonunda 27.0°C'ye kadar düşmüştür. Objektif sıcaklık göstergeleri başlangıçta 40.1°C olup, her bir adımda 1°C azaltılarak 28.5°C'de sonlandırılmıştır. Tabla göstergeleri benzer bir eğilim izlemiş ve başlangıçtaki 39.6°C sıcaklıktan 28.2°C'ye düşmüştür. Tabla ve objektif ayar sıcaklıkları başlangıçta 40°C ve sonunda 28°C olacak şekilde sabit değerlere ayarlanmıştır. Deney sırasında, hem tabla hem de objektif sıcaklıklarının ayar değerlerine yakın bir şekilde değiştiği ve yüzey sıcaklıklarının bu ayarlarla uyumlu bir eğilim izlediği gözlemlenmiştir.

Bu deneysel çalışma, sıcaklık değişimlerinin V3-K-K numunesi PEGMA hidrojelini içerisine gömülü, 1 mikrometre boyutundaki L4655 floresan parçacıklarının hareketlerine etkisini anlamaya yönelik veriler sunmaktadır. Çizelge 4.4'ten elde edilen sıcaklık profilleri, hidrojinin yüzey ve sistem sıcaklıklarının stabilize edilmesi açısından kritik bilgiler sunmaktadır. Bu veriler sıcaklık-tabanlı viskoelastik özelliklerinin yorumlanmasında temel oluşturmaktadır.

4.2.3. PNIPAM içerisine amin kaplı floresan parçacık gömme (N-A-A)

Çalışmanın bu kısmında, PNIPAM hidrojinin davranışını incelemek amacıyla deney çalışması gerçekleştirilmiştir. Deneyde, hazırlanan numune haznesi içerisine 1 µm boyutunda amin kaplı L1030 floresan parçacıklar içeren bir karışım yerleştirilmiştir. Numune haznesindeki karışımın dinamikleri, DVM yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Deney sırasında, numune içerisindeki görüntüler 30 dakikalık aralıklarla kaydedilmiş ve her bir 30 dakikalık sürede objektif ve tabla sıcaklıkları 1°C azaltılarak sıcaklık değişimlerinin etkileri değerlendirilmiştir.

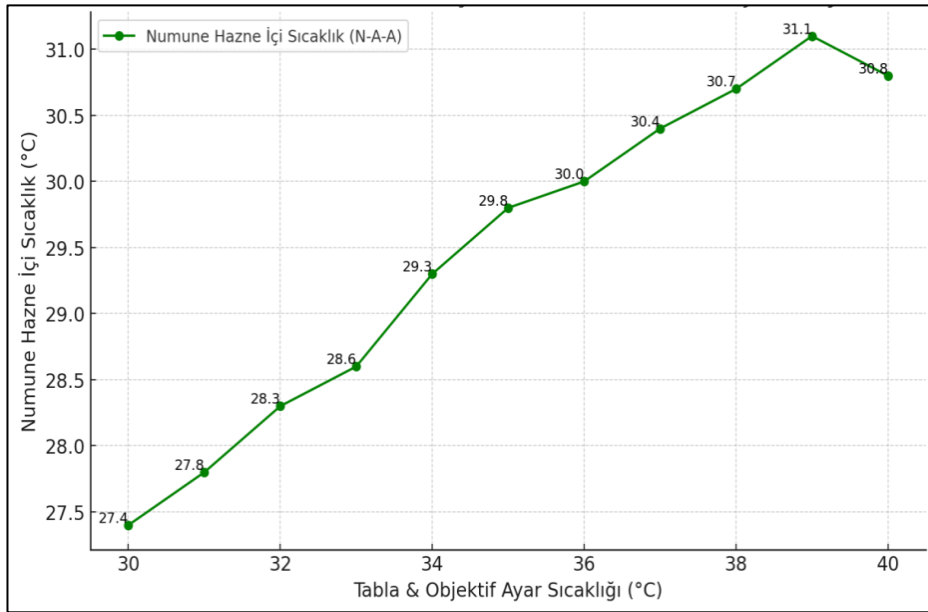
Çizelge 4.5'te, ölçüm süresi, numune haznesi içindeki sıcaklık, tabla yüzeyi sıcaklığı, objektif ve tabla göstergelerinin kaydedilen değerleri, ayrıca ayarlanan sıcaklık değerleri detaylı bir şekilde sunulmaktadır. Numune hazne içi sıcaklıkları, içine

yağ konularak hazırlanan numune haznesinde ölçülen değerler referans alınarak sıcaklık değerleri yaklaşık olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. N-A-A örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri

Süre (dk)	Numune Hazne içi (°C)	Tabla yüzeyi (°C)	Objektif göstergesi (°C)	Tabla göstergesi (°C)	Tabla ayar sıcaklığı (°C)	Objektif ayar sıcaklığı (°C)
40	~30,8	35,6	40,2	39,3	40,0	40,0
30	~31,1	34,9	39,0	38,7	39,0	39,0
30	~30,7	34,1	38,1	37,5	38,0	38,0
30	~30,4	33,5	37,4	36,7	37,0	37,0
30	~30,0	32,8	36,5	36,0	36,0	36,0
30	~29,8	32,4	35,5	35,1	35,0	35,0
30	~29,3	31,6	34,5	34,1	34,0	34,0
30	~28,6	30,6	33,5	32,9	33,0	33,0
30	~28,3	30,1	32,6	32,1	32,0	32,0
30	~27,8	29,3	31,7	31,1	31,0	31,0
30	~27,4	28,6	30,7	30,4	30,0	30,0

Şekil 4.6’da tabla ve objektif ayar sıcaklığına karşı N-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerlerinin grafiği verilmektedir.



Şekil 4.6. Tabla & objektif ayar sıcaklığına karşı N-A-A numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri

Deney sonuçlarına göre ölçüm sırasında tablo yüzeyi sıcaklığı başlangıçta 35,6°C iken her bir ölçüm sonrası 1°C azaltılmış ve 28,6°C’ye kadar düşürülmüştür. Benzer şekilde, objektif ve tabla sıcaklığı başlangıçta 40°C olarak ayarlanmış, her

ölçümde 1°C azaltılarak 30°C'ye kadar indirilmiştir. Çizelge 4.5'ten elde edilen verilere göre; numune hazne içi sıcaklıkları, içine yağ konularak hazırlanan numune haznesinde ölçülen hazne içi sıcaklık değerleri referans alınarak yaklaşık sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Buna göre; numune haznesi içindeki sıcaklık ise tabla yüzeyi ve objektif sıcaklığındaki değişimlere bağlı olarak 30,8°C'den 27,4°C'ye kadar bir aralıkta değişiklik göstermiştir.

4.2.4. PNIPAM içerisine karboksil kaplı floresan parçacık gömme (N-K-K)

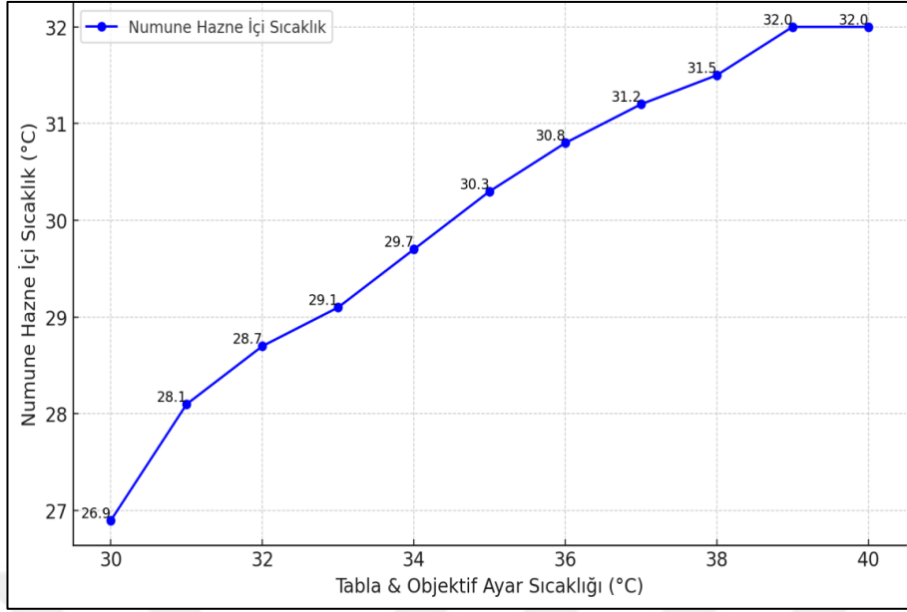
Çalışmanın bu kısmında; N-K-K numunesi olarak adlandırılan PNIPAM hidrojenleri içerisine yerleştirilen 1 µm boyutunda L4655 floresan özellikli parçacıklar kullanılarak sıcaklık değişimlerinin hidrojenin yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deney, sıcaklık değişimlerinin hidrojenin davranışı üzerindeki etkilerini gözlemlemek amacıyla DVM yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıklar, her 30 dakikada bir 1°C azaltılarak, hidrojenin sıcaklıkla olan etkileşimi ve bu etkileşimin mikroskopik ölçekteki sonuçları detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

Çizelge 4.6'da, ölçüm süresi, numune haznesi iç sıcaklığı, tabla yüzeyi sıcaklığı, objektif ve tabla göstergelerinin kaydedilen değerleri ile ayarlanan sıcaklıklar detaylı şekilde sunulmaktadır. Numune haznesi iç sıcaklıkları, içine yağ eklenerek hazırlanan numune haznesinde ölçülen referans değerler referans alınarak yaklaşık olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. N-K-K örneğine ait DVM altında görüntü alınırken kaydedilen sıcaklık değişimleri

Süre (dk)	Numune Hazne içi (°C)	Tabla yüzeyi (°C)	Objektif göstergesi (°C)	Tabla göstergesi (°C)	Tabla ayar sıcaklığı (°C)	Objektif ayar sıcaklığı (°C)
40	~32,0	37,0	40,2	39,3	40,0	40,0
30	~32,0	35,9	39,0	38,7	39,0	39,0
30	~31,5	35,0	38,1	37,5	38,0	38,0
30	~31,2	34,3	37,4	36,7	37,0	37,0
30	~30,8	33,7	36,5	36,0	36,0	36,0
30	~30,3	33,0	35,5	35,1	35,0	35,0
30	~29,7	32,1	34,5	34,1	34,0	34,0
30	~29,1	31,2	33,5	32,9	33,0	33,0
30	~28,7	30,5	32,6	32,1	32,0	32,0
30	~28,1	29,6	31,7	31,1	31,0	31,0
30	~26,9	28,1	30,7	30,4	30,0	30,0

Şekil 4.7'de tabla ve objektif ayar sıcaklığına karşı N-K-K numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerlerinin grafiği verilmektedir.



Şekil 4.7. Tabla ile objektif ayar sıcaklığına karşı N-K-K numunesinin hazne içerisindeki yaklaşık sıcaklık değerleri

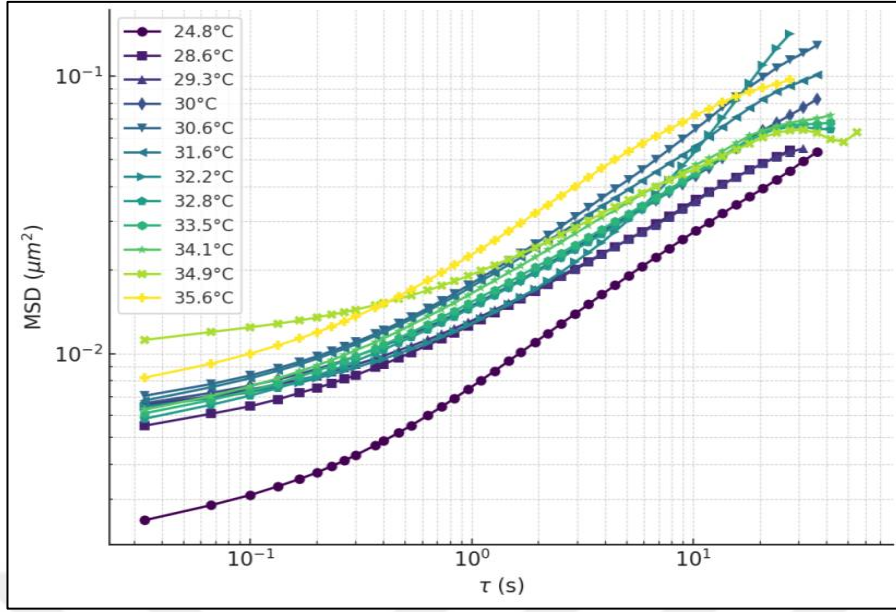
Deney sonuçlarına göre, ölçüm sırasında tablo yüzeyi sıcaklığı başlangıçta 35,6°C iken her bir ölçüm sonrası 1°C azaltılarak 28,6°C'ye kadar düşürülmüştür. Benzer şekilde, objektif ve tabla sıcaklıkları başlangıçta 40°C olarak ayarlanmış ve her ölçümde 1°C azaltılarak 30°C'ye kadar indirilmiştir. Tablo verilerine göre, numune hazne içindeki sıcaklıklar, içine yağ konularak hazırlanan numune haznesinde ölçülen hazne içi sıcaklık değerleri referans alınarak yaklaşık sıcaklık değerleri hesaplanmıştır.

Bu verilere göre, numune haznesindeki sıcaklık 30,8°C'den 27,4°C'ye kadar bir aralıkta değişiklik göstermiştir. Bu değişiklik, numune haznesi içindeki sıcaklıkların, tabla yüzeyi ve objektif sıcaklıklarındaki ayarlarla nasıl etkilendiğini gösteren önemli bilgiler sunmaktadır.

4.6. Mikrereolojik Bulgular

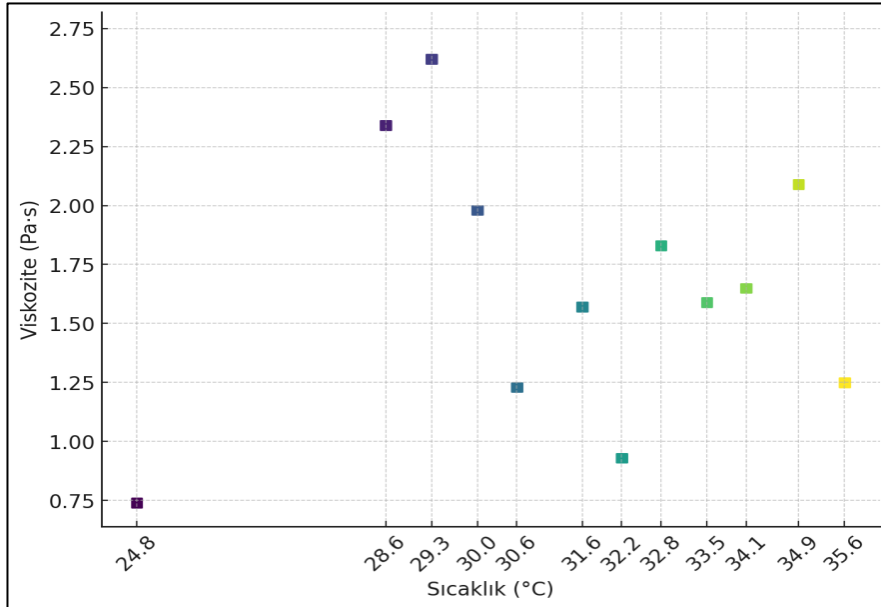
4.6.1. N-A-A numunesine ait MSD eğrileri

PNIPAM hidrojeli içerisine amin kaplı 1 µm parçacık boyutuna sahip floresan parçacıklar gömülerek hazırlanan N-A-A numunesinin, farklı sıcaklık değerlerindeki MSD değişimleri incelenerek sonuçları Şekil 4.8'de ve N-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi de Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.8. N-A-A numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki MSD değişimi

Şekil 4.8'e göre, sıcaklık arttıkça MSD değerlerinde belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, hidrojelın sıcaklığa bağlı olarak yapısal değişiklikler geçirdiğini ve bu değişimlerin parçacıkların difüzyon özelliklerine etkide bulunduğunu göstermektedir. PNIPAM hidrojelının iyi bilinen termal duyarlı özelliği nedeniyle, belirli bir kritik sıcaklık (yaklaşık 32 °C) üzerinde faz geçişi yaşadığı bilinmektedir. Grafikte, bu sıcaklık eşiğinin altında (24.8°C ve 28.6°C) parçacıkların hareketinin daha kısıtlı olduğu, buna karşın sıcaklık arttıkça özellikle 35.6°C'de hareketliliğin önemli ölçüde yükseldiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9. N-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi

Şekil 4.9’da, sıcaklık arttıkça viskozitenin belirgin bir şekilde değiştiği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (24.8°C), sistemin viskozitesinin düşük olduğu görülmektedir. Ancak sıcaklık arttıkça viskozitede belirgin bir yükselme meydana gelmektedir ve yaklaşık $28.6-30.6^{\circ}\text{C}$ civarında maksimum bir viskozite değerine ulaşıldığı gözlemlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (32°C ve üzeri), viskozitenin tekrar düşmeye başladığı görülmektedir.

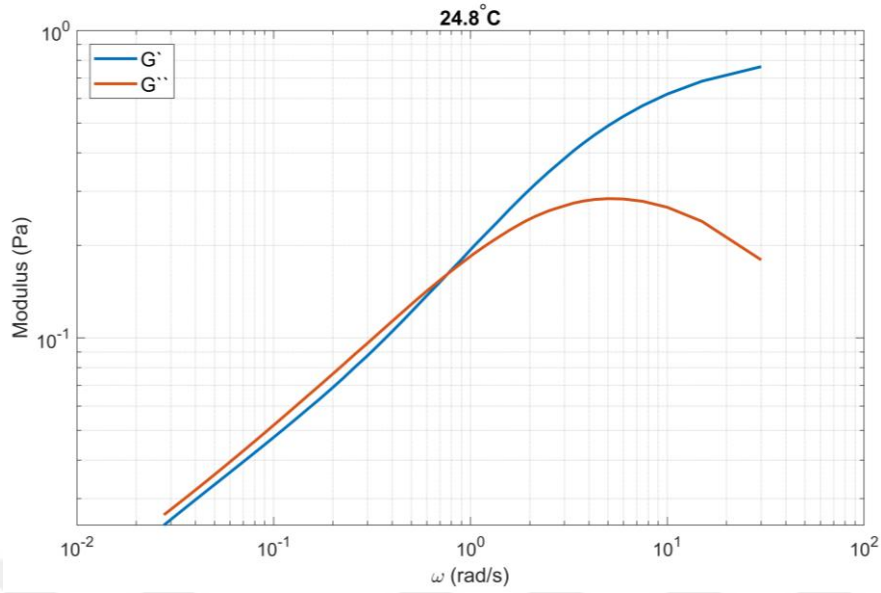
Bu davranış, PNIPAM hidrojelinin termal duyarlı özellikleri ile uyumludur. PNIPAM hidrojeli, yaklaşık 32°C civarında faz geçişi yaşamakta ve düşük sıcaklıklarda suyu absorbe ederek şişmiş bir yapıya sahip olmaktadır. Bu sıcaklık eşiğinin altında, hidrojin genişlemiş ve daha ağsı bir yapıya sahip olması, parçacıkların hareketini sınırlandırarak daha yüksek viskoziteye yol açabilir. Ancak faz geçişine yaklaşıldığında (yaklaşık $28.6-30.6^{\circ}\text{C}$), hidrojel ağının su tutma kapasitesinin azalması ve ağ yapısının yoğunlaşması nedeniyle viskozite maksimuma ulaşmaktadır.

Faz geçiş sıcaklığı aşıldığında (32°C ve üzeri), hidrojin büzülmesiyle birlikte ağ yapısının gevşediği ve parçacıkların daha serbest hareket edebildiği anlaşılmaktadır. Bu durum, sistemin genel viskozitesinde bir düşüşe neden olmaktadır. Özellikle 35.6°C ’ye kadar viskozitenin azalmaya devam etmesi, hidrojin büzülme fazında olduğunu ve sistemin daha sıvı benzeri bir hale geçtiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu grafik PNIPAM hidrojellerinin sıcaklığa bağlı reolojik davranışlarını anlamak açısından önemli bilgiler sunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda şişmiş, yüksek sıcaklıklarda büzülmüş yapı gösteren PNIPAM, belirli bir sıcaklık aralığında ($28.6-30.6^{\circ}\text{C}$) viskozitede maksimum bir artış sergilemekte ve bu sıcaklığın üzerinde yeniden daha akışkan bir yapı kazanmaktadır.

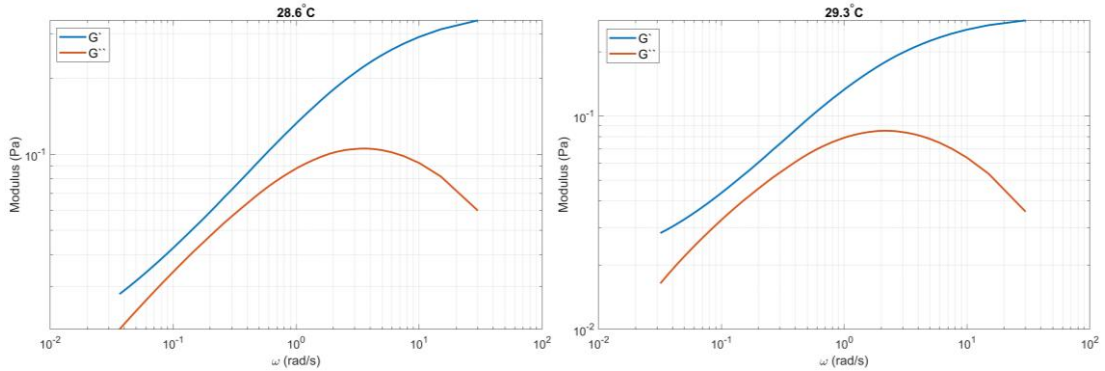
4.6.2. N-A-A numunesine ait viskoelastik bulgular

MSD ve viskozite verilerinden yararlanarak oluşturulan farklı sıcaklıklar altında elastik (G') ve viskoz (G'') modüllere ait grafikler Şekil 4.10-11-12-13-14’de verilmektedir. Bu grafik setleri amin kaplı floresan parçacıklar içeren PNIPAM hidrojeli için yapılmış mikrореolojik analizleri göstermektedir. PNIPAM hidrojelinin sıcaklığa duyarlı olması nedeniyle, belirli bir sıcaklıkta hidrojin faz geçişi yaşayarak viskozdan elastik faza geçiş yapması beklenir.



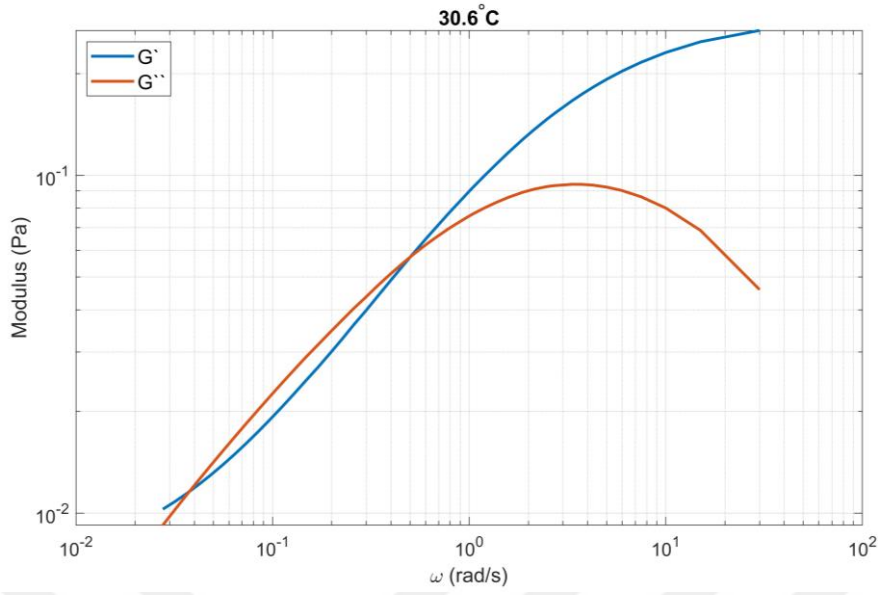
Şekil 4.10. N-A-A numunesine 24.8°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.10'da verilen 24.8°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-2} - 10^0 rad/s) viskoz modülün elastik modüle çok az da olsa baskın fakat paralel olduğu görülmektedir. $\sim 10^0$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^0$ rad/s'den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde kesişim sonrasında ortamın katıya daha yakın bir formda olduğu söylenebilir.



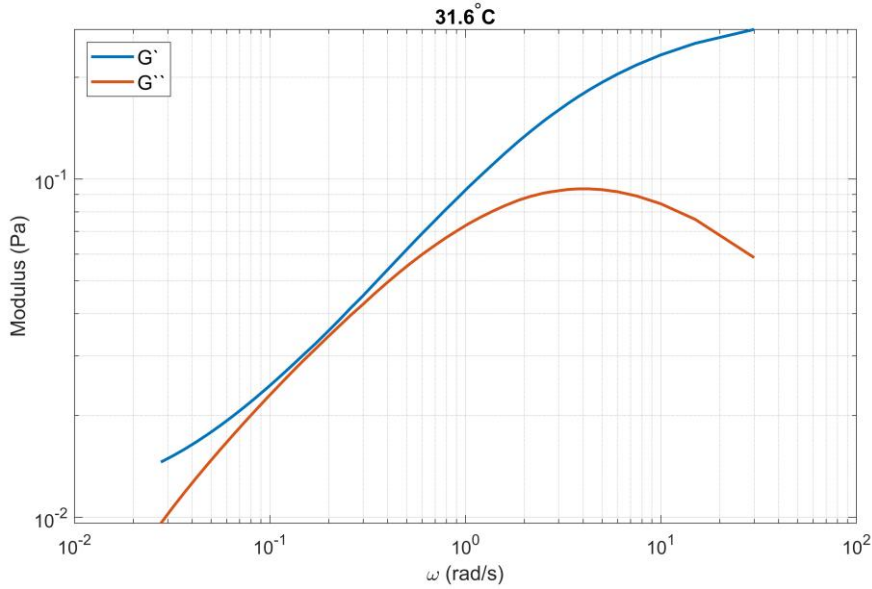
Şekil 4.11. N-A-A numunesine 28.6°C ve 29.3°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.11'de verilen 28.6°C ve 29.3°C sıcaklıklarına ait grafiklerde düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlermiştir. Bu ilerleme süresince G' modülü G'' modülüne baskın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değerlerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle daha baskın duruma geçtiği için ortam katı formda olmaya daha yatkındır şeklinde yorumlayabiliriz.



Şekil 4.12. N-A-A numunesine 30.6°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

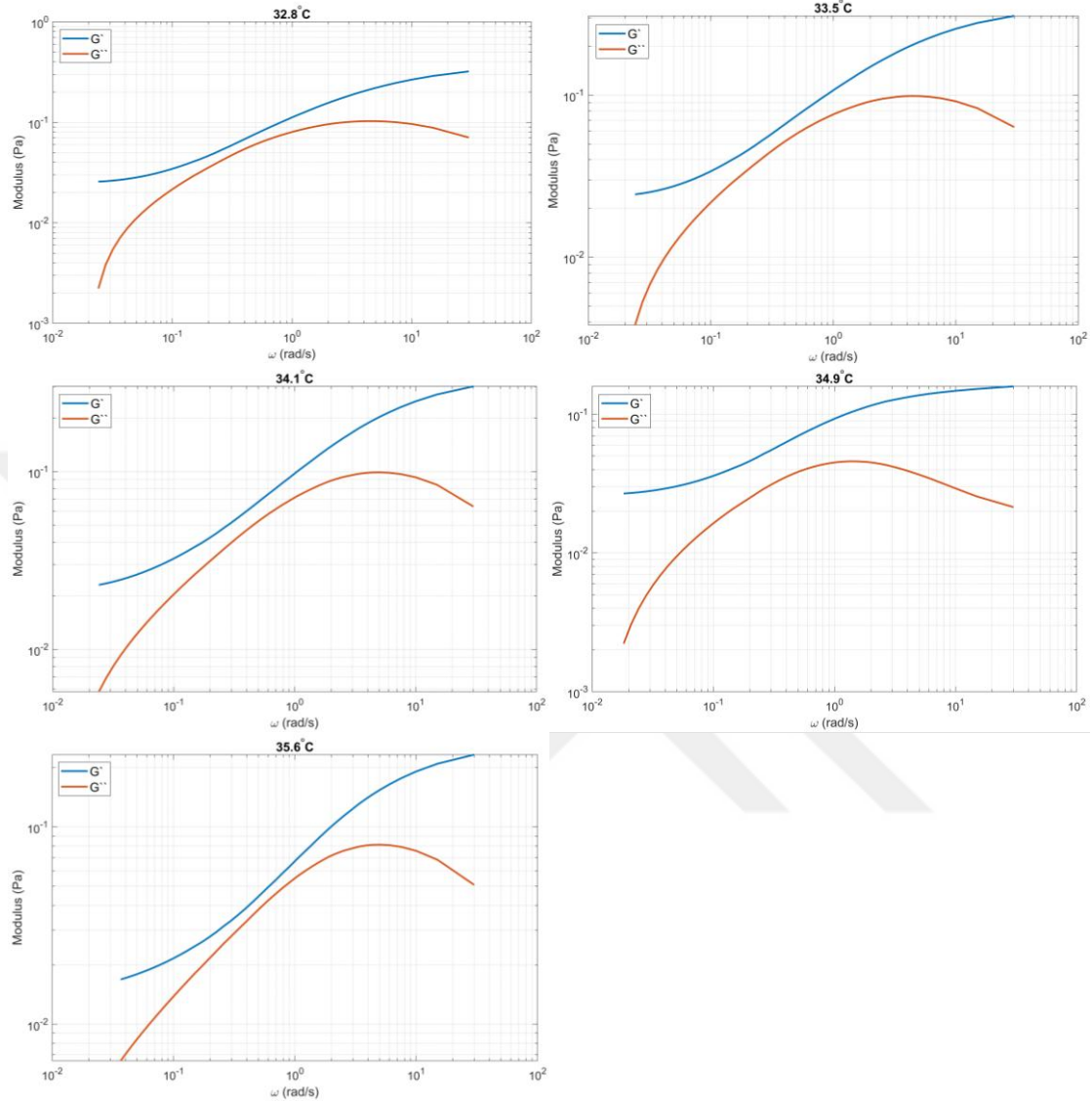
Şekil 4.12’de verilen 30.6°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlermiş ve 2 kez kesişim göstermiştir. Bu bölge de ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir ve buda ortamın katı formda kararlılığını devam ettirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. N-A-A numunesine 31.6°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.13’de verilen 31.6°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlermiştir. Fakat yüksek

frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir. Bu durum, ortamın katı formda kararlılığını koruduğunu göstermektedir.



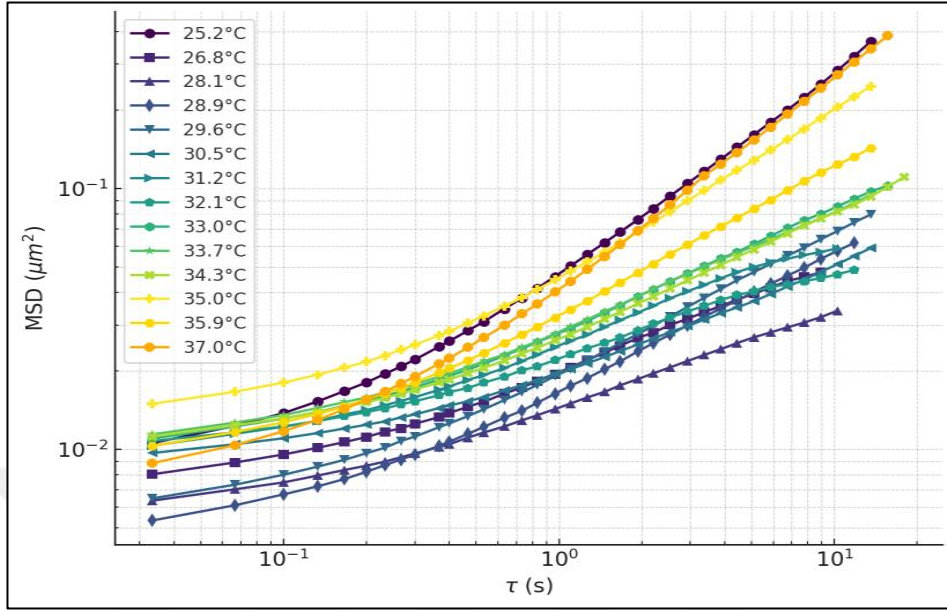
Şekil 4.14. N-A-A numunesine 32.8°C, 33.5°C, 34.1°C, 34.9°C ve 35.6°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.14’de verilen 32.8°C, 33.5°C, 34.1°C, 34.9°C ve 35.6°C sıcaklıklarına ait grafiklerde düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlemiştir. Fakat yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle biraz daha baskın durumda olduğu için katı formda kararlı kalmıştır.

4.6.3. N-K-K numunesine ait MSD eğrileri

PNIPAM hidrojeli içerisine karboksil kaplı 1 µm parçacık boyutundaki floresan parçacıklar gömülerek hazırlanan N-K-K numunesinin, sıcaklığa bağlı MSD değişimleri

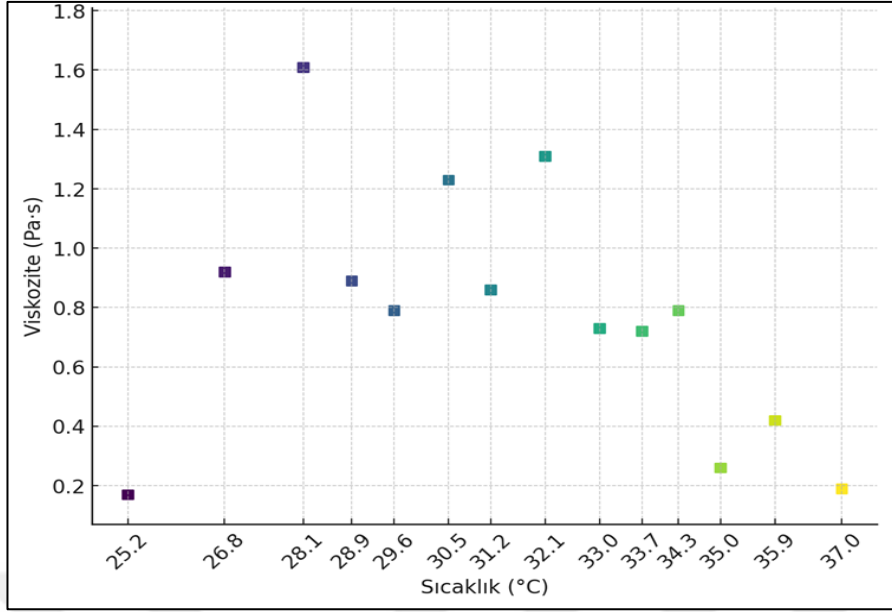
incelenerek sonuçları Şekil 4.15’de ve N-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi de Şekil 4.16’da verilmektedir.



Şekil 4.15. N-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi

Şekil 4.15’de genel olarak, sıcaklık arttıkça MSD değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda (25.2°C, 26.8°C) parçacıkların hareketliliği daha sınırlıyken, sıcaklık yükseldikçe (35.9°C ve 37.0°C) parçacıkların daha serbest hareket edebildiği görülmektedir. PNIPAM hidrojel, yaklaşık 32°C civarında faz geçişi (LCST) sergileyen termal duyarlı bir polimer olduğu literatürde sıkça belirtilmektedir. 32°C’nin altında hidrojel, suyu absorbe ederek genişlemiş (şişmiş) bir yapıya sahipken, 32°C’nin üzerinde su kaybederek büzülür ve daha yoğun bir yapı kazanır. Grafik incelendiğinde, bu geçiş sıcaklığına yakın bölgelerde (30.5°C - 33.7°C) MSD’nin önemli ölçüde değişim gösterdiği fark edilmektedir. 25.2°C - 29.6°C aralığında parçacıkların MSD değerleri düşük olup, bu sıcaklıklarda hidrojin şişmiş durumda olduğu ve ağ yapısının parçacıkların hareketini sınırlandığı anlaşılmaktadır. 34.3°C ve üzerindeki sıcaklıklarda (35.9°C, 37.0°C), hidrojin faz geçişi tamamlandığı için ağ yapısı sıkılaşmış ancak parçacıkların hareketi üzerindeki kısıtlayıcı etkisi azalmıştır. Bu, daha yüksek sıcaklıklarda parçacıkların difüzyon katsayısının artmasına ve dolayısıyla MSD değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Kullanılan karboksil kaplı parçacıklar, amin kaplı parçacıklardan farklı olarak, hidrojel matrisiyle farklı etkileşimler sergileyebilir. Karboksil grupları, hidrojin ağ yapısıyla hidrojen bağları veya elektrostatik etkileşimler yoluyla farklı düzeylerde etkileşime girebilir. Bu durum, amin kaplı parçacıklar ile yapılan çalışmalardan farklı bir MSD eğilimi gösterebilir. Özellikle düşük sıcaklıklarda karboksil gruplarının hidrojel matrisiyle daha güçlü etkileşim gösterebileceği ve parçacıkların hareketini daha fazla kısıtlayabileceği düşünülebilir.

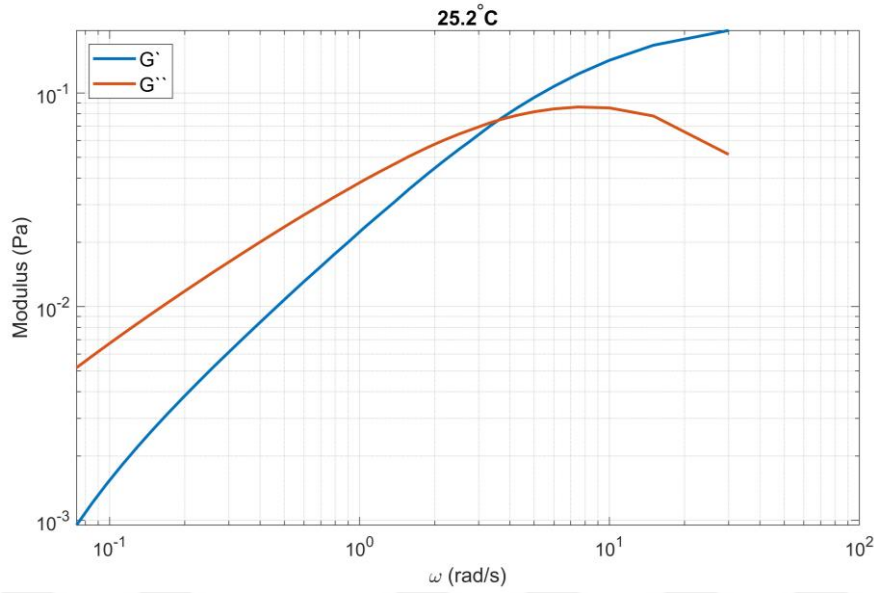


Şekil 4.16. N-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi

Şekil 4.16’da viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak önce arttığını, belirli bir sıcaklıkta maksimuma ulaştığını ve daha sonra azaldığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (25.2°C - 28.1°C) başlangıçta viskozitenin düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında hidrojel, şişmiş durumda olup, genişlemiş polimer ağı içindeki su içeriği yüksektir. Karboksil kaplı parçacıkların hidrojel matrisi ile olan etkileşimleri nedeniyle sistemin akışkanlığı görece yüksektir. Orta sıcaklık aralığında (28.9°C - 32.1°C) viskozitenin belirgin bir şekilde artış gösterdiği görülmektedir. Özellikle yaklaşık 28.1°C - 30.5°C civarında viskozite maksimum bir değere ulaşmaktadır. Bu durum, PNIPAM hidrojelinin faz geçiş sıcaklığına (yaklaşık 32°C civarı) yaklaşmasıyla açıklanabilir. Bu sıcaklık bölgesinde hidrojelin ağ yapısı yoğunlaşmakta ve su içeriği azalmaktadır. Bu da sistemin viskozitesinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (32.1°C ve üzeri) viskozite maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlamaktadır. 33.7°C ve üzerinde, viskozitede önemli bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu sıcaklık bölgesinde PNIPAM hidrojelini tamamlamış olup, daha hidrofobik ve büzülmüş bir yapı sergilemektedir. Hidrojin ağ yapısı daraldığı için parçacıklar daha serbest hareket edebilmekte ve sistemin akışkanlığı artmaktadır. Özellikle 35.9°C ve 37.0°C’de viskozitenin en düşük seviyelere ulaştığı görülmektedir.

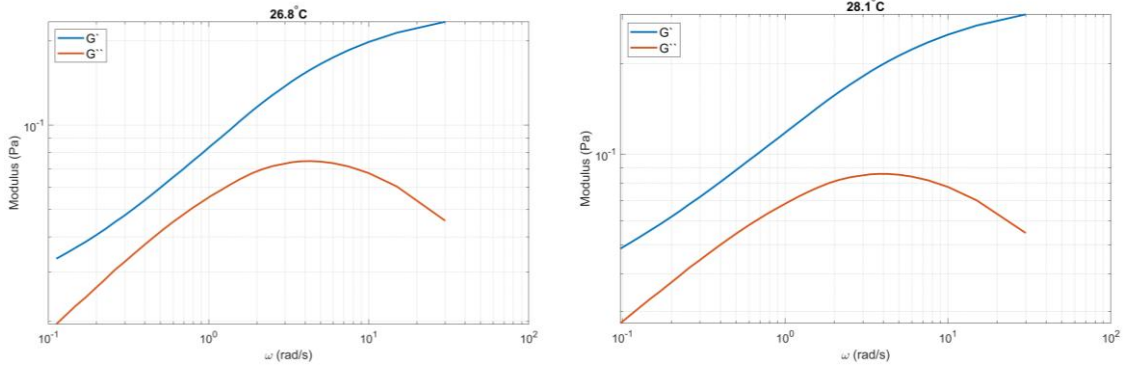
4.6.4. N-K-K numunesine ait viskoelastik bulgular

MSD ve viskozite verilerinden yararlanarak oluşturulan farklı sıcaklıklar altında elastik (G') ve viskoz (G'') modüllere ait grafikler Şekil 4.17-18-19-20-21-22’de verilmektedir. Bu grafik setleri karboksil kaplı floresan parçacıklar içeren PNIPAM hidrojelini için yapılmış mikroeolojik analizleri göstermektedir. PNIPAM hidrojelinin sıcaklığa duyarlı olması nedeniyle, belirli bir sıcaklıkta hidrojin faz geçişi yaşayarak viskozdan elastik faza geçiş yapması beklenir.



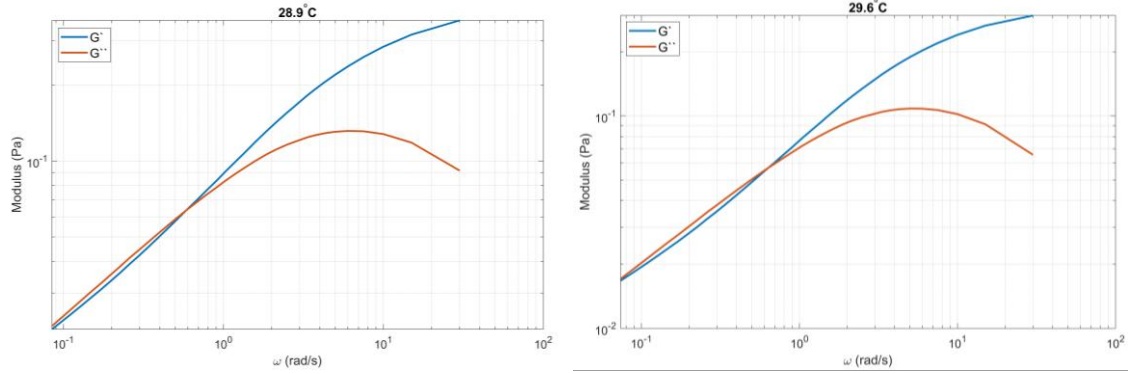
Şekil 4.17. N-K-K numunesine 25.2°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.17’de verilen 25.2°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-2} - $10^{0.5}$ rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). Yaklaşık $10^{0.8}$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^{0.8}$ rad/s’den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde kesişim öncesinde ortamın sıvıya daha yakın formda kesişim sonrasında ise katıya daha yakın bir formda olduğu söylenebilir.



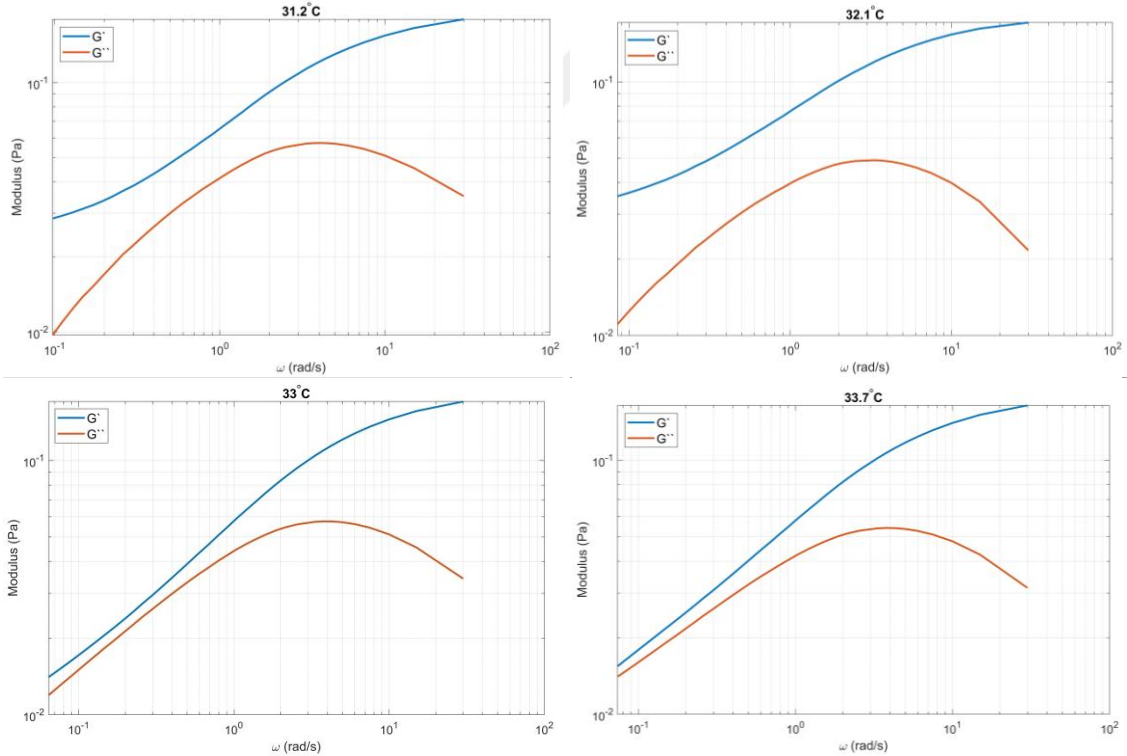
Şekil 4.18. N-K-K numunesine 26.8°C ve 28.1°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.18’de verilen 26.8°C ve 28.1°C sıcaklıklarına ait grafiklerde düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlemiştir. Fakat yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değerlerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle biraz daha baskın duruma geçmektedir buda ortamın katı forma geçmeye başladığını gösterebilir.



Şekil 4.19. N-K-K numunesine 28.9°C ve 29.6°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

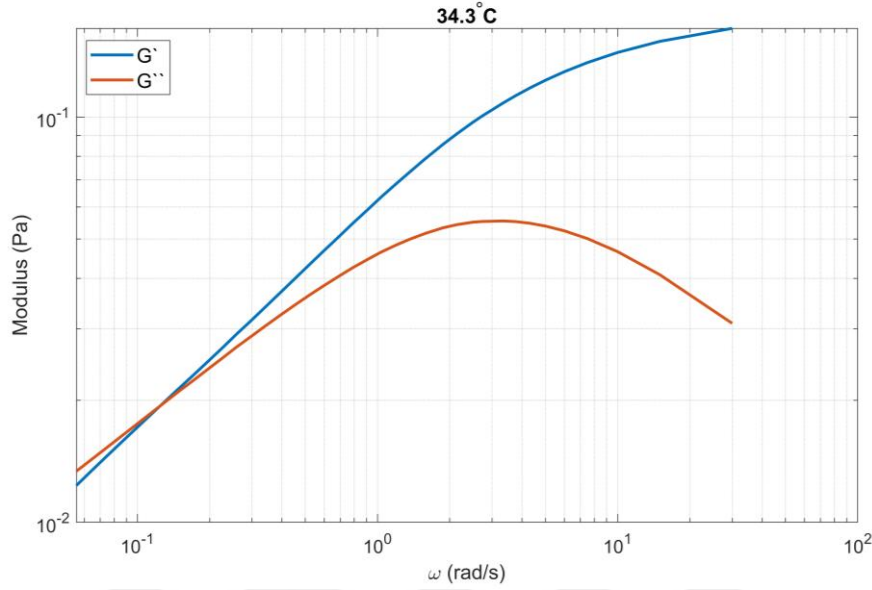
Şekil 4.19'da verilen 28.9°C ve 29.6°C sıcaklıklarına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - 10^0 rad/s) yaklaşık olarak viskoz modülünde elastik modülünde eşit olduğu görülmektedir ($G'' \approx G'$). Yaklaşık 10^0 rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^0$ rad/s'den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde kesişim sonrasında katıya daha yakın bir formda olduğu ve kararlılığını devam ettirdiği söylenebilir.



Şekil 4.20. N-K-K numunesine 31.2°C, 32.1°C, 33.0°C ve 33.7°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

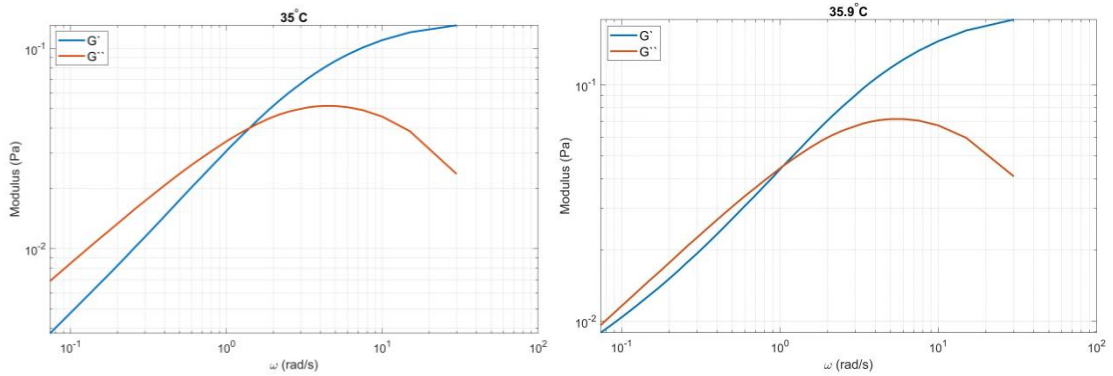
Şekil 4.20'de verilen 31.2°C ve 32.1°C sıcaklıklarına ait grafiklerde düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlermişler ve elastik modül bu ilerlemede viskoz modüle göre biraz daha baskın durumdadır. Bu sıcaklık değerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak

elastikdir. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle biraz daha baskın duruma geçtiği için ortamın katı formdaki durumunu korumaktadır.



Şekil 4.21. N-K-K numunesine 34.3°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.21'de verilen 34.3°C sıcaklığına ait grafik de kesişim düşük frekansda gerçekleşmiştir bölgelerinde (10^{-0} rad/s). Düşük frekans bölgelerinden (10^{-0} rad/s) yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri bir süre paralel olarak ilerlermiştir ve elastik modül bu ilerlemede viskoz modüle göre biraz daha baskın durumdadır. Yüksek frekanslarda ise elastik modül viskoz modüle daha baskın duruma geçtiği için ortamın katı formdaki durumunu korumaktadır.



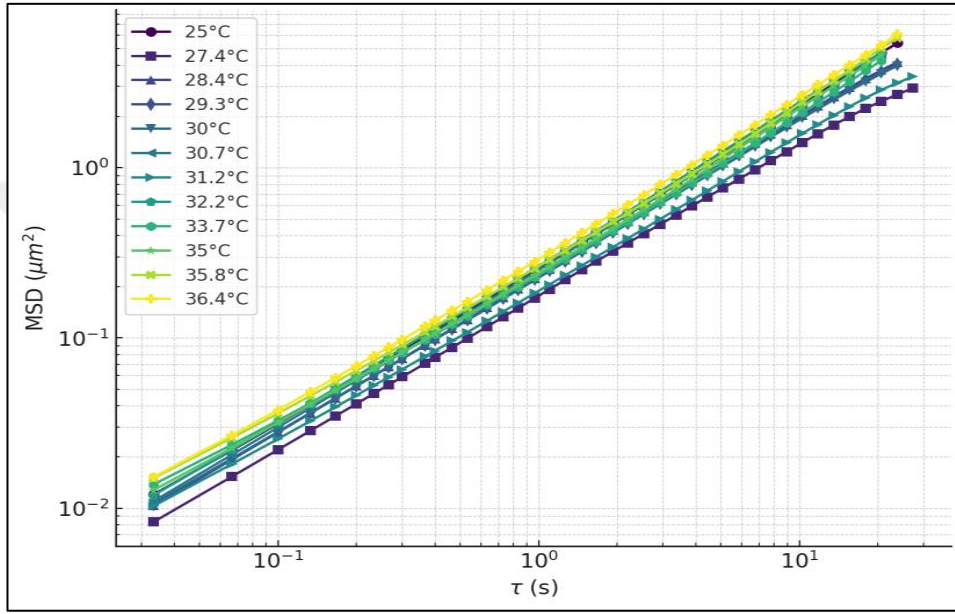
Şekil 4.22. N-K-K numunesine 35.0°C ve 35.9°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.22'de verilen 35.0°C ve 35.9°C sıcaklıklarına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - $10^{-0,1}$ rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^{0,2}$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^{0,2}$ rad/s'den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde G' ve G'' modüllerinin kesişimi öncesinde ortamın sıvıya daha yakın formda

G' ve G'' modüllerinin kesişimi sonrasında ise katıya daha yakın bir formda olduğu söylenebilir.

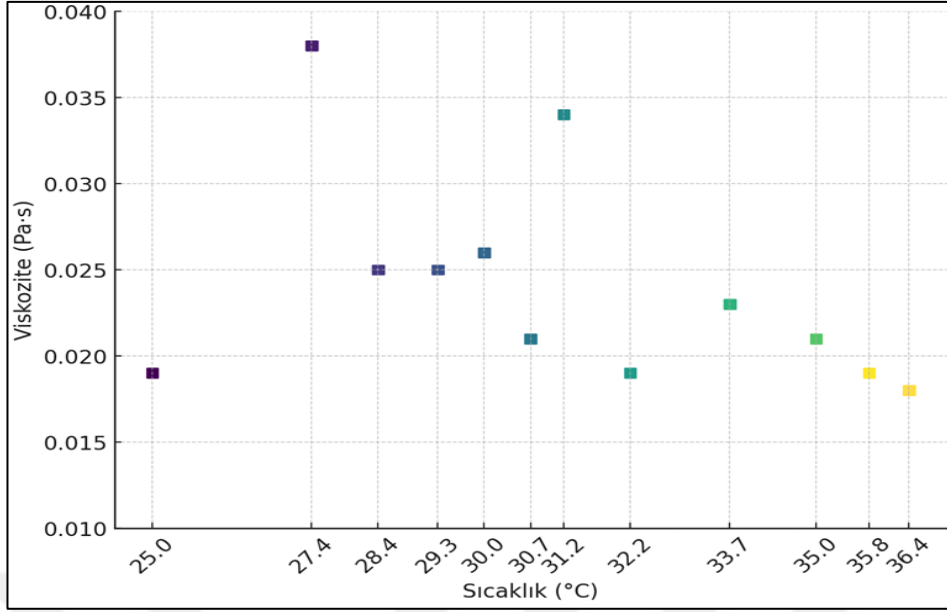
4.6.5. V3-A-A numunesine ait MSD verileri

PEGMA hidrojeli içerisine amin kaplı 1 μm parçacık boyutundaki floresan özellikli parçacıklar gömülerek hazırlanan V3-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimleri incelenmiştir. Bunun sonucunda ilgili numunenin MSD eğrisi Şekil 4.23'de ve viskozite değişim eğrisi ise sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.24'da verilmektedir.



Şekil 4.23. V3-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi

Sıcaklık arttıkça MSD değerlerinin düzenli bir şekilde arttığı ve eğrilerin neredeyse paralel bir artış sergilediği görülmektedir. Bu da parçacıkların serbest difüzyona yakın bir hareket gösterdiğini düşündürmektedir. PEGMA hidrojeli, PNIPAM gibi keskin bir faz geçişi sergilememekle birlikte, sıcaklık yükseldikçe daha geçirgen ve esnek hale gelerek parçacıkların hareketini artırmaktadır. Bu durum, PEGMA bazlı hidrojellerin sıcaklığa duyarlı kontrollü difüzyon mekanizmalarına uygun olduğunu ve biyomedikal uygulamalar, ilaç salımı ve biyosensör teknolojileri gibi alanlarda potansiyel kullanım sağlayabileceğini göstermektedir. 30°C sonrası hidrojelde bir faz değişimi veya ağ yapısının sıkılaşması şeklinde bir etkinin olduğu düşünülmektedir. 25°C'de hidrojel nispeten akışkan, ancak 31°C sonrası elastik özellikleri daha baskın hale gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda MSD'nin neredeyse sabit kalması, PEGMA hidrojellerinin sıcaklığa duyarlı faz geçişleri veya jelden katıya geçiş sürecine girebildiğini göstermektedir.

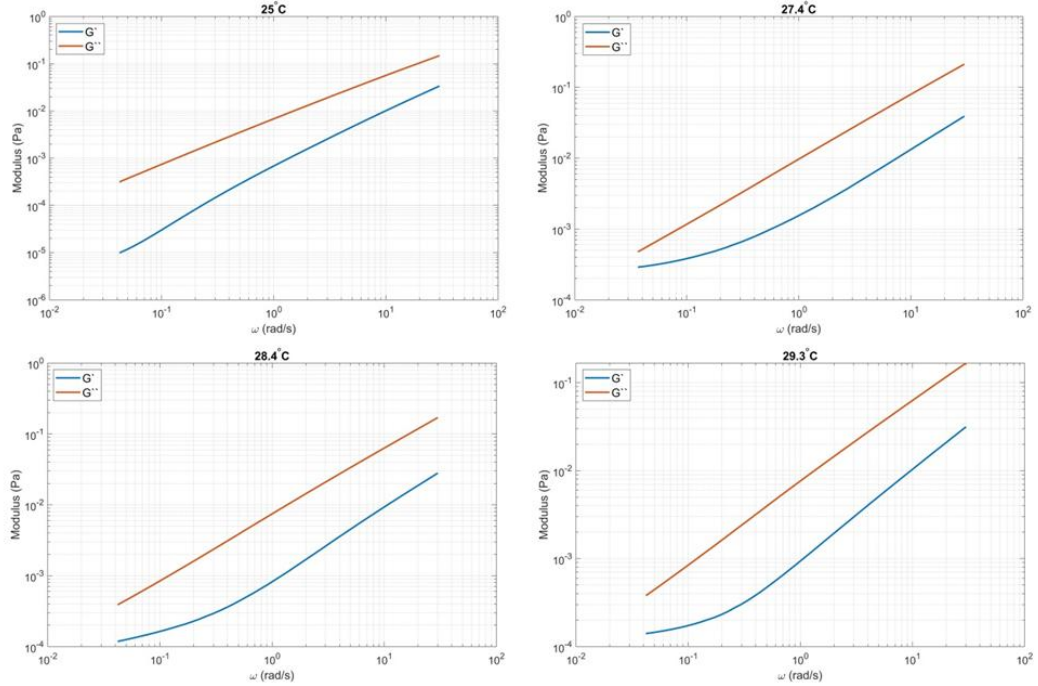


Şekil 4.24. V3-A-A numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi

Başlangıçta viskozite değerleri nispeten yüksek olup, yaklaşık 27.4°C - 30.7°C aralığında maksimum seviyelere ulaşmakta, ardından sıcaklık arttıkça belirgin bir düşüş göstermektedir. Bu durum, PEGMA hidrojelinin sıcaklık ile daha esnek ve geçirgen hale geldiğini, böylece parçacık hareketliliğinin arttığını ve ortamın akışkanlığının yükseldiğini göstermektedir. PNIPAM gibi keskin bir faz geçişi sergilemeyen PEGMA, sıcaklığa bağlı olarak viskozitesinde kademeli bir azalma göstermekte, bu da PEGMA bazlı sistemlerin biyomedikal uygulamalar, ilaç salımı ve biyosensör teknolojileri gibi alanlarda kontrollü difüzyon süreçlerine uygun olabileceğini göstermektedir. Ayrıca MSD verilerini de desteklemektedir.

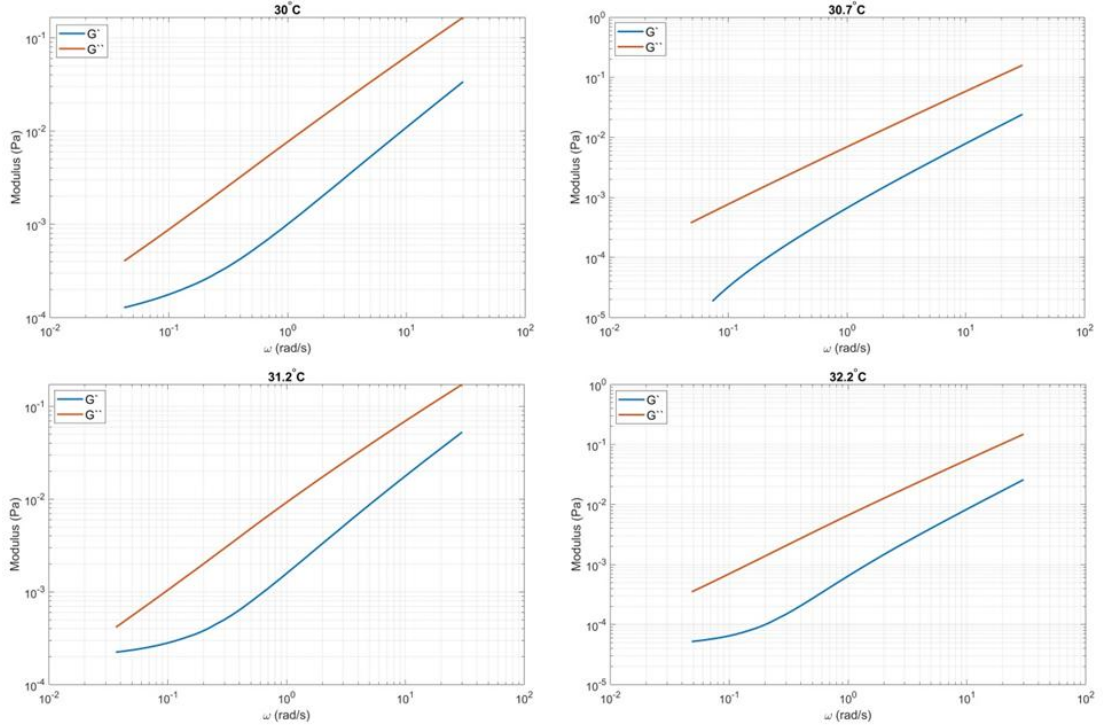
4.6.6. V3-A-A numunesine ait viskoelastik bulgular

MSD ve viskozite verilerinden yararlanarak oluşturulan farklı sıcaklıklar altında elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerin frekansa göre değişimlerine ait grafikler Şekil 4.25-26-27'de verilmektedir. Grafiklerde verilen G' ve G'' eğrileri, PEGMA hidrojeli içinde gömülü 1 μm büyüklüğündeki amin kaplı floresan parçacıkların mikroeolojik davranışını temsil etmektedir.



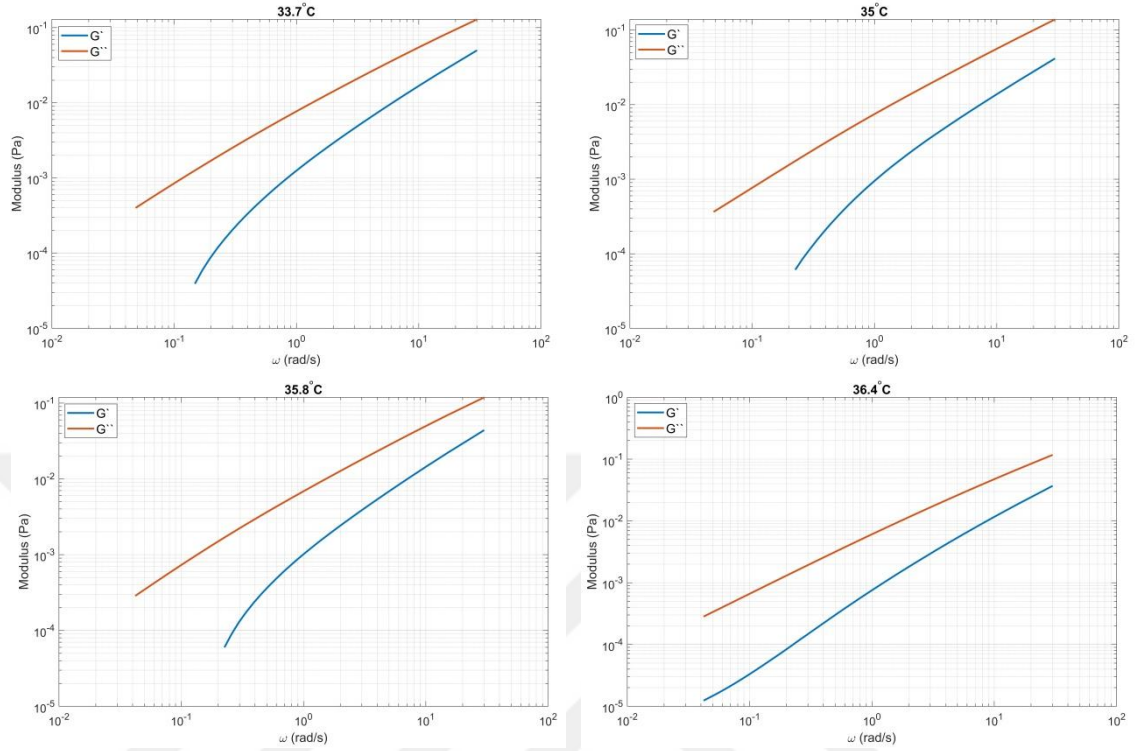
Şekil 4.25. V3-A-A numunesine 25.0°C, 27.4°C, 28.4°C, 29.3°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.25’de verilen 25.0°C, 27.4°C, 28.4°C, 29.3°C sıcaklıklarına ait grafiklerin tüm frekanslarda viskoz modülün baskın durumda olduğu görülmektedir. $G'' > G'$ olduğu için ortam viskozdur yani daha sıvı formadadır.



Şekil 4.26. V3-A-A numunesine 30.0°C, 30.7°C, 31.2°C, 32.2°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.26’da verilen 30.0°C, 30.7°C, 31.2°C, 32.2°C sıcaklıklarına ait grafiklerin tüm frekanslarda viskoz modülün baskın durumda olduğu görülmektedir. Yine burada da $G'' > G'$ olduğu için ortam viskozdur yani daha sıvı formadadır.

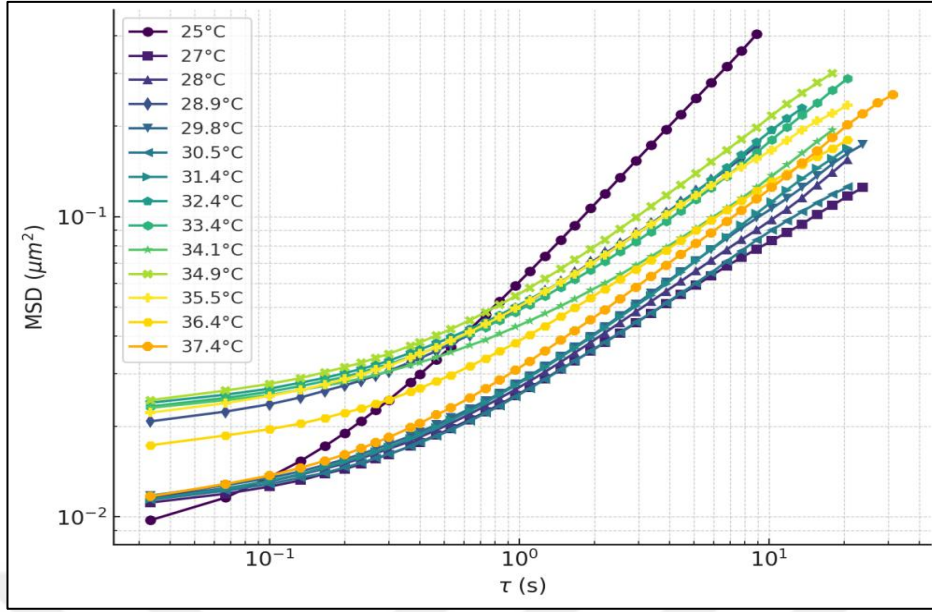


Şekil 4.27. V3-A-A numunesine 33.7°C, 35.0°C, 35.8°C, 36.4°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.27’de verilen 33.7°C, 35.0°C, 35.8°C, 36.4°C sıcaklıklarına ait grafiklerin tüm frekanslarda viskoz modülün baskın durumda olduğu görülmektedir. Yine burada da $G'' > G'$ olduğu için ortam viskozdur yani daha sıvı formadadır.

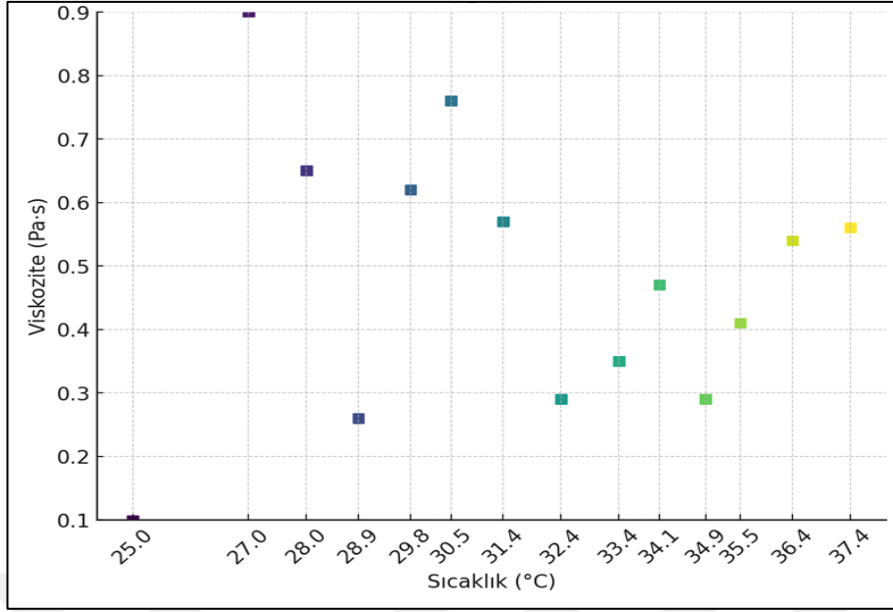
4.6.7. V3-K-K numunesine ait MSD eğrileri

PEGMA hidrojel içersine karboksil kaplı 1 µm parçacık boyutundaki floresan parçacıklar gömülerek hazırlanan V3-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimleri incelenmiştir. Bunun sonucunda ilgili numunenin MSD eğrisi Şekil 4.28’de ve viskozite değişim eğrisi ise sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.29’da verilmektedir.



Şekil 4. 28. V3-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı MSD değişimi

Şekil 4.28’de MSD değerleri sıcaklık arttıkça genel olarak artış eğilimi göstermekte olup, bu durum PEGMA hidrojelinin sıcaklığa bağlı olarak daha geçirgen ve esnek hale geldiğini ve parçacık hareketliliğinin arttığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (25°C - 30.5°C) MSD değerleri daha düşük olup, bu sıcaklık aralığında hidrojin nispeten daha sert ve sıkı bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. 32.4°C ve üzerindeki sıcaklıklarda MSD değerlerinin belirgin şekilde artması, hidrojin yapısının daha esnek hale geldiğini ve partiküllerin daha serbest hareket ettiğini göstermektedir. Özellikle 35.5°C - 37.4°C aralığında MSD değerlerindeki hızlı artış, hidrojin sıcaklık ile mekanik özelliklerinde belirgin bir değişim yaşandığını ve parçacıkların difüzyon katsayısının arttığını göstermektedir. Karboksil gruplarının hidrojel matrisiyle elektrostatik ve hidrojen bağları yoluyla etkileşime girmesi nedeniyle parçacık hareketliliğinin amin kaplı parçacıklara kıyasla farklılık gösterebileceği değerlendirilmektedir.

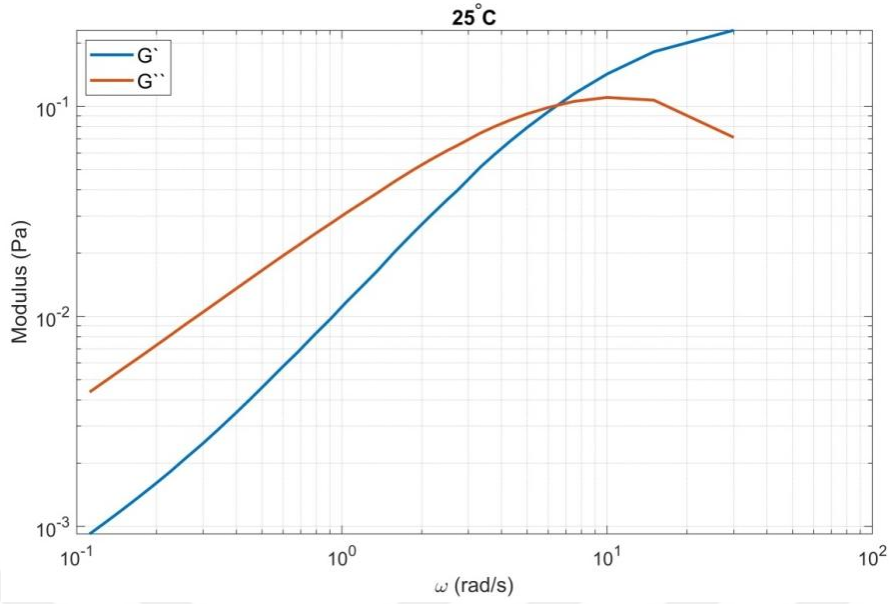


Şekil 4.29. V3-K-K numunesinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimi

Viskozitenin başlangıçta düşük bir değere sahip olduğu, sıcaklık arttıkça belirgin bir artış gösterdiği ve yaklaşık 27°C - 30.5°C aralığında maksimum seviyeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum, PEGMA hidrojelinin sıcaklığa duyarlı yapısı nedeniyle bu sıcaklık aralığında daha yoğun ve sıkı bir ağ yapısı oluşturduğunu göstermektedir. Ancak sıcaklık 32.4°C ve üzeri değerlere ulaştığında viskozitenin düştüğü ve hidrojinin daha geçirgen hale geldiği görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (35.5°C - 37.4°C) viskozitedeki artış, hidrojinin iç yapısında sıcaklığa bağlı yeniden düzenlenmelerin olabileceğini düşündürmektedir.

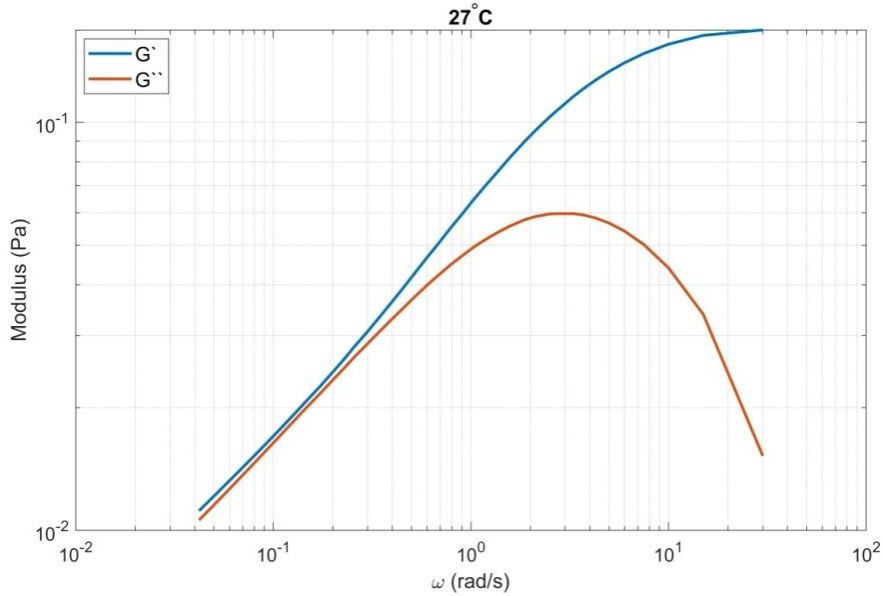
4.6.8. V3-K-K numunesine ait viskoelastik bulgular

MSD ve viskozite verilerinden yararlanarak oluşturulan farklı sıcaklıklar altında elastik (G') ve viskoz (G'') modüllere ait grafikler Şekil 4.30-31-32-33-34-35-36-37'de verilmektedir. Bu grafik setleri karboksil kaplı floresan parçacıklar içeren PEGMA hidrojeli için yapılmış mikroeolojik analizleri göstermektedir. Önceki çalışmadan farklı olarak (diğer çalışmada amin kaplı floresan özellikli parçacık kullanılmıştır), karboksil kaplı parçacıkların varlığı nedeniyle hidrojinin yapısal ve dinamik özelliklerinde bazı değişiklikler beklenebilir.



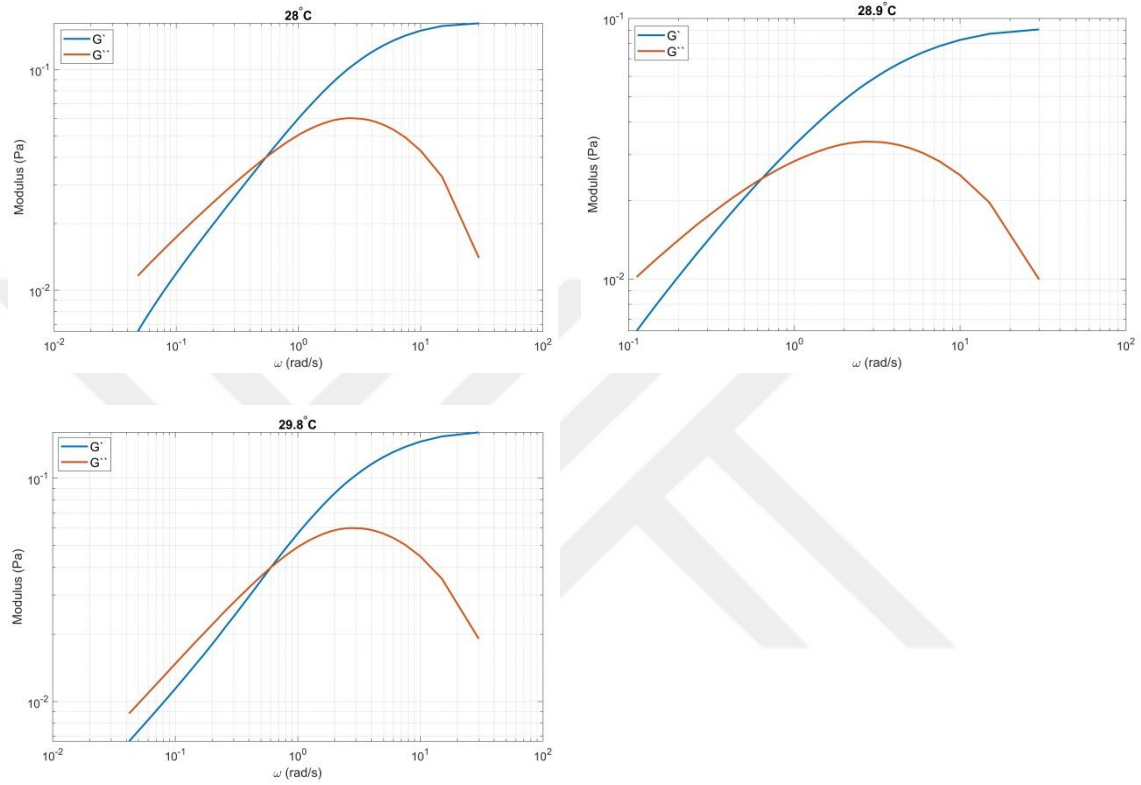
Şekil 4.30. V3-K-K numunesine 25.0°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.30'da verilen 25.0°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - $10^{0,8}$ rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^1$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^1$ rad/s'den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde kesişim öncesinde ortamın sıvıya daha yakın formda kesişim sonrasında ise katıya daha yakın bir formda olduğu söylenebilir.



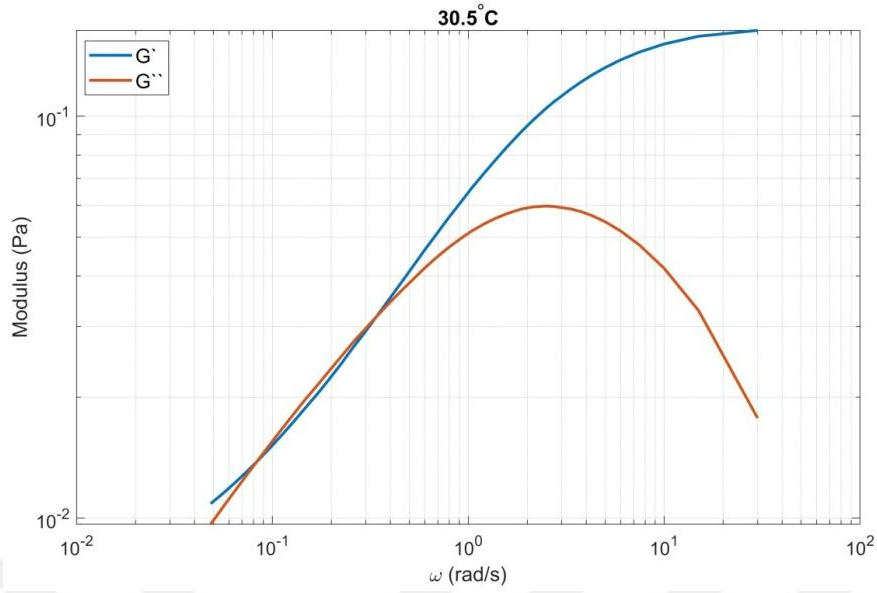
Şekil 4.31. V3-K-K numunesine 27.0°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.31’de verilen 27.0°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlermiştir. Fakat yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle biraz daha baskın duruma geçmektedir buda ortamın katı forma geçmeye başladığını göstrebilir.



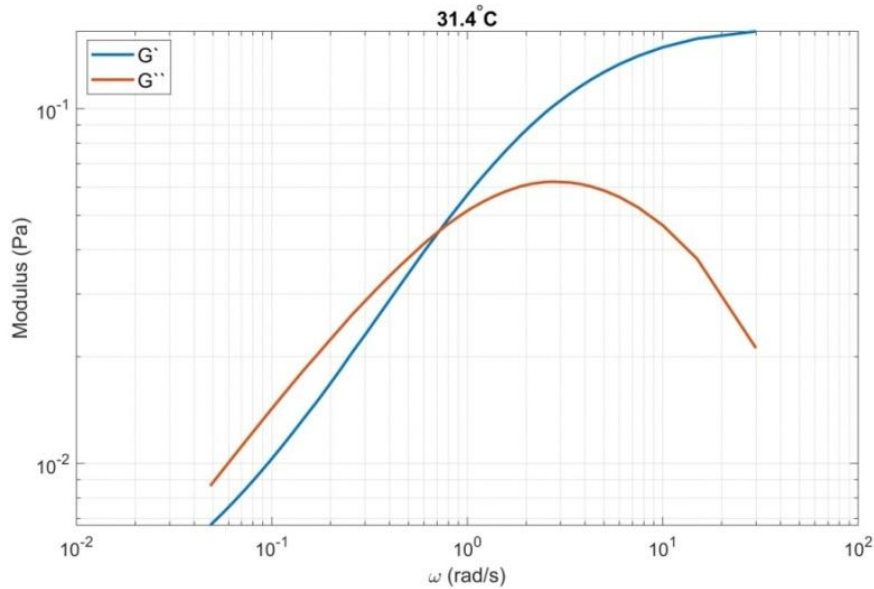
Şekil 4.32. V3-K-K numunesine 28.0°C, 28.90°C ve 29.8°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.32’de verilen 28.0°C, 28.90°C ve 29.8°C sıcaklıklarına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - 10^0 rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^0$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^0$ rad/s’den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Bu sıcaklık değerinde kesişim öncesinde ortamın sıvıya daha yakın formda kesişim sonrasında ise katıya daha yakın bir formda olduğu ve kararlılığını devam ettirdiği söylenebilir.



Şekil 4.33. V3-K-K numunesine 30.5°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

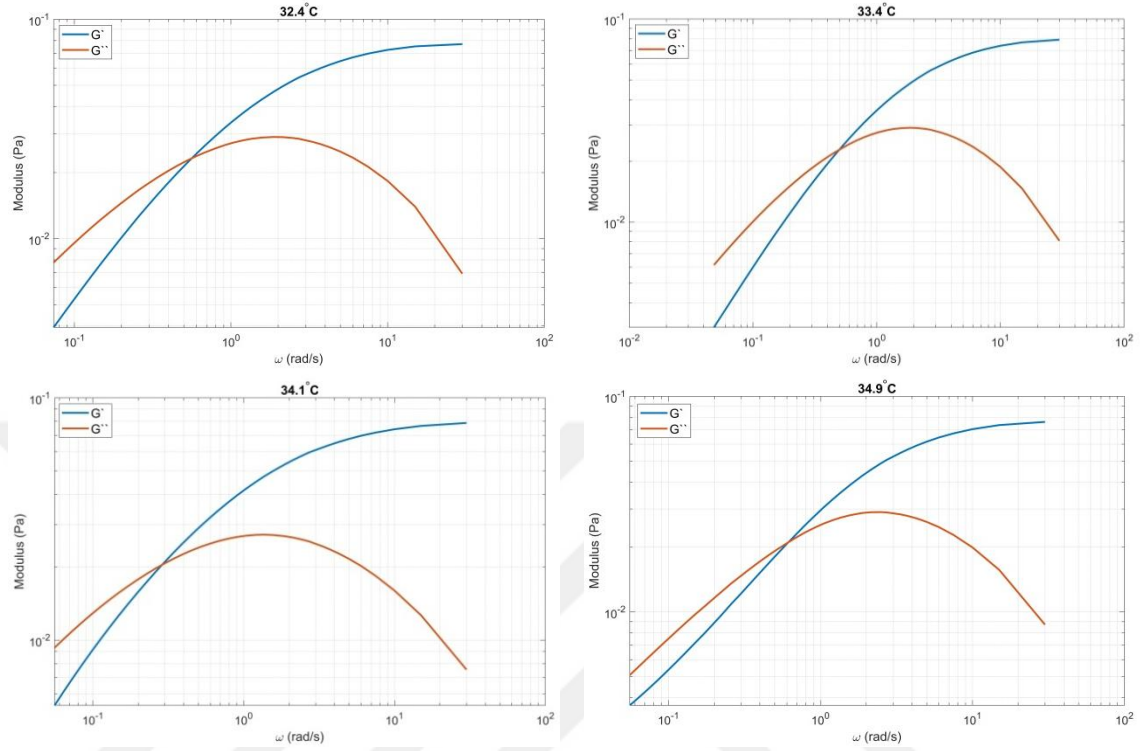
Şekil 4.33’de verilen 30.5°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlemiş ve 2 kez kesişim göstermiştir. Bu bölge de ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir ve buda ortamın katı formda kararlılığını devam ettirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.34. V3-K-K numunesine 31.4°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

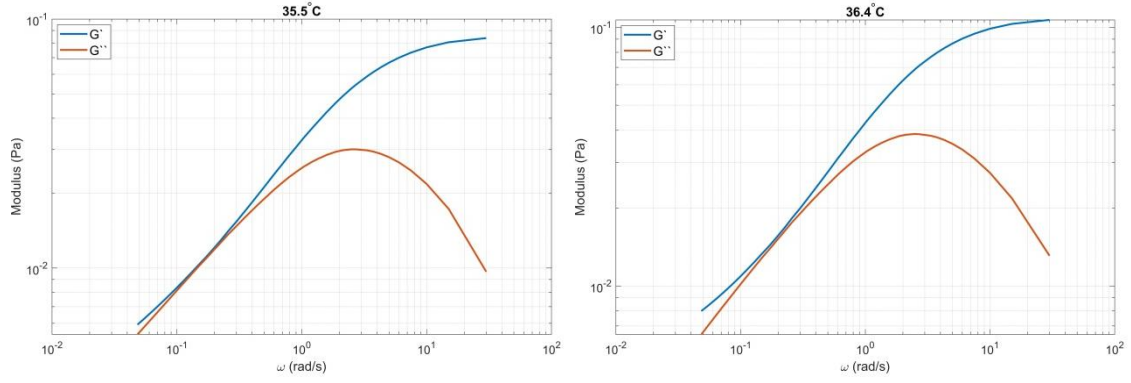
Şekil 4.34’de verilen 31.4°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - 10^0 rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^0$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir.

Frekans arttıkça ($\sim 10^0 \text{ rad/s'den sonrası}$) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Buda ortamın katı formda kararlılığını devam ettirdiğini göstermektedir.



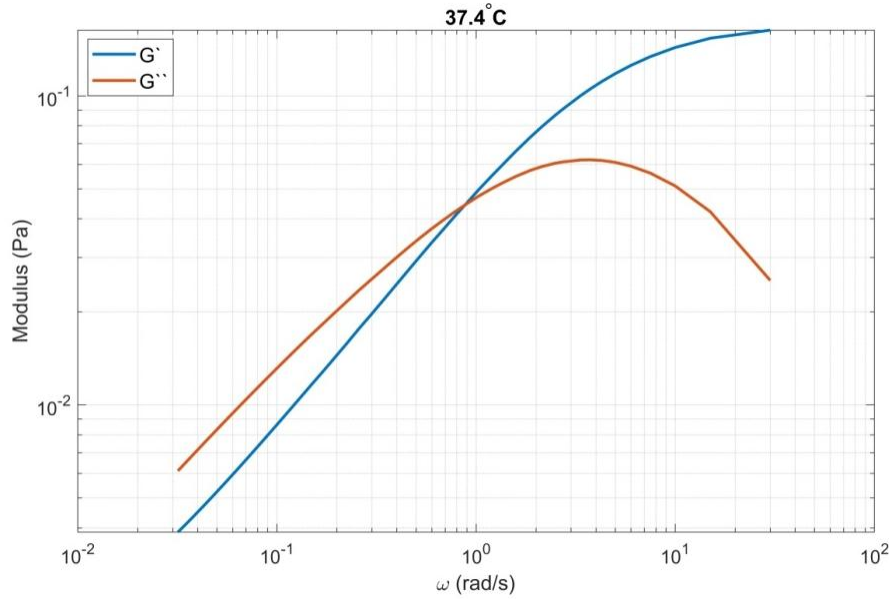
Şekil 4.35. V3-K-K numunesine 32.4°C, 33.4°C, 34.1°C ve 34.9°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.35'de verilen 32.4°C, 33.4°C, 34.1°C ve 34.9°C sıcaklıklarına ait grafiklerde düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - 10^0 rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^0 \text{ rad/s}$ frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^0 \text{ rad/s'den sonrası}$) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Buda ortamın katı formda kararlılığını devam ettirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.36. V3-K-K numunesine 35.5°C ve 36.4°C sıcaklıklarına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.36'da verilen 35.5°C ve 36.4°C sıcaklıklarına ait grafikte düşük frekans bölgelerinden yüksek frekanslara doğru G' ve G'' modülleri paralel olarak ilerlemiştir. Fakat yüksek frekanslara ulaştıkça G' modülü G'' modülüne daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değerinde ortam ne tam olarak viskoz ne de tam olarak elastiktir çünkü düşük frekanslarda iki modülde eşit baskınlıktadır. Fakat yüksek frekanslarda elastik modül viskoz modüle daha baskın duruma geçmektedir. Bu da ortamın katı formda kararlılığını sürdürdüğünün bir göstergesidir.



Şekil 4.37. V3-K-K numunesine 37.4°C sıcaklığına ait frekans değişimine karşı G' ve G'' verileri

Şekil 4.37'de verilen 37.4°C sıcaklığına ait grafikte düşük frekans bölgelerinde (10^{-1} - 10^0 rad/s) viskoz modülün elastik modüle daha baskın olduğu görülmektedir ($G'' > G'$). $\sim 10^0$ rad/s frekansında G' ve G'' modülleri bir kesişme gerçekleştirmektedir. Frekans arttıkça ($\sim 10^0$ rad/s'den sonrası) elastik modülün viskoz modüle göre daha baskın duruma geçtiği görülmektedir ($G' > G''$). Buda ortamın katı formda kararlılığını devam ettirdiğini göstermektedir.

Tüm sıcaklık aralıklarında alınan verilere ait frekans değişimine karşı G' ve G'' modüllerini veren grafiklerde ortamın düşük sıcaklıklarda hem viskoz hem elastik formda da olduğu fakat yüksek sıcaklıklara ulaştıkça ve yüksek frekanslarda elastik formun viskoz forma biraz daha baskın duruma geçtiği görülmektedir.



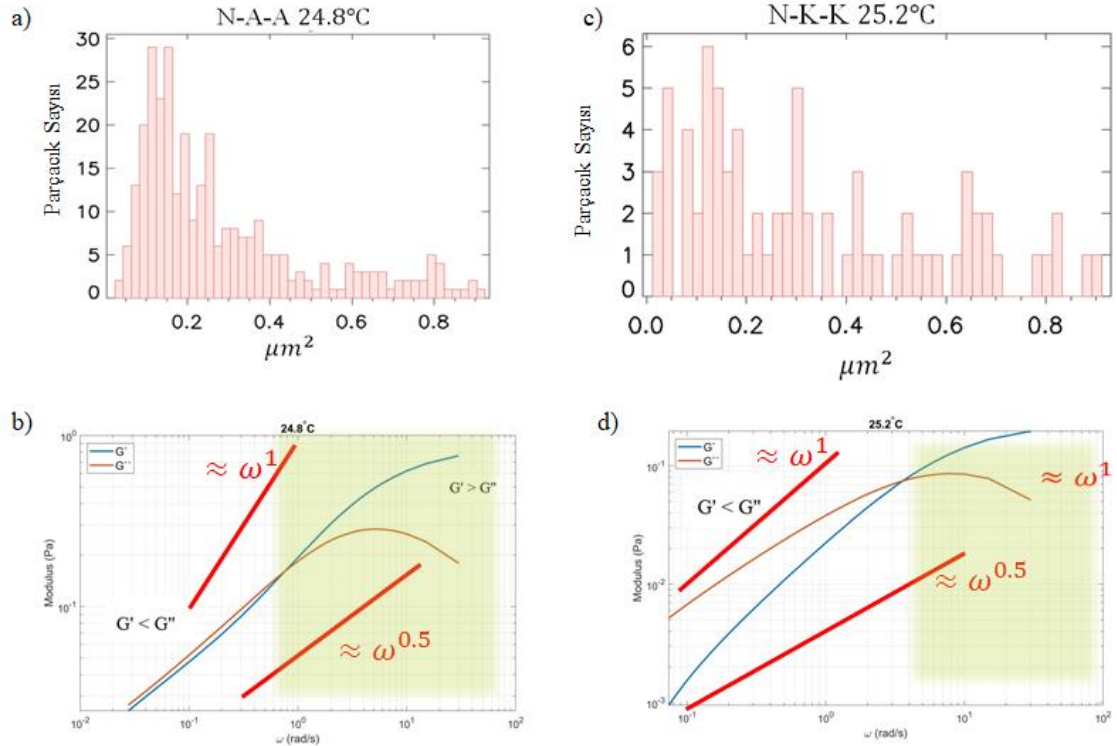
5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, sıcaklığa duyarlı PNIPAM ve PEGMA hidrojellerinin viskoelastik özellikleri, pasif video mikoreoloji yöntemi kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Mikoreolojik analizler, koloit parçacıklarının Brownian hareketlerini gözlemleyerek, bu polimerlerin sıcaklıkla değişen reolojik davranışlarının kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamıştır. Çalışmanın bulguları, hem literatürdeki mevcut bilgileri destekleyen hem de PEGMA hidrojellerine dair yeni bir perspektif sunan özgün sonuçlar ortaya koymuştur.

5.1. PNIPAM Hidrojeli

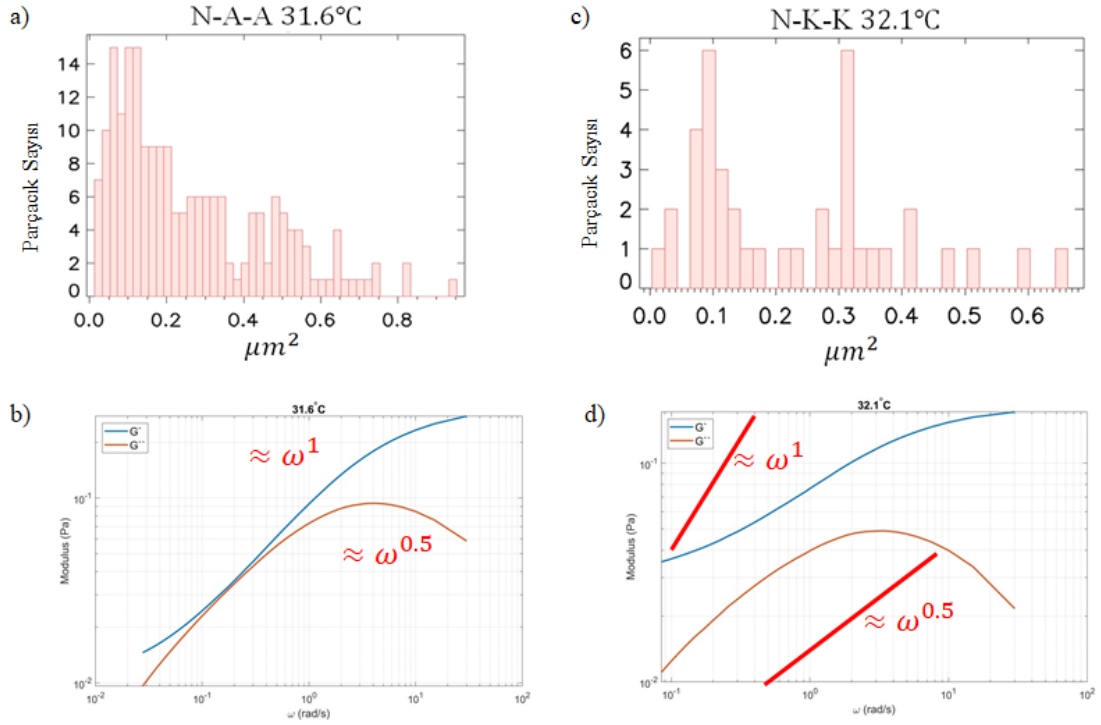
PNIPAM hidrojellerinin, literatürdeki sıcaklık duyarlı davranış profiline uygun olarak (Bischofberger ve Trappe 2015), kritik sıcaklık aralığında (yaklaşık 32-35°C) belirgin bir faz geçişi sergilediği tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında, elastik modülde kayda değer bir artış gözlenmiş olup, bu durum, hidrojellerin yapısındaki su kaybı ve polimer zincirlerinin sıkılaşmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Şekil 5.1-2-3'de PNIPAM hidrojeli içerisine gömülen amin ve karboksil kaplı parçacıkların histogram dağılımları ve viskoelastik modülünün frekansa göre değişimleri başlangıç sıcaklığı (düşük sıcaklık), faz geçişi beklenen sıcaklık (orta sıcaklık) ve yüksek sıcaklık değerlerindeki sonuçları verilmektedir.



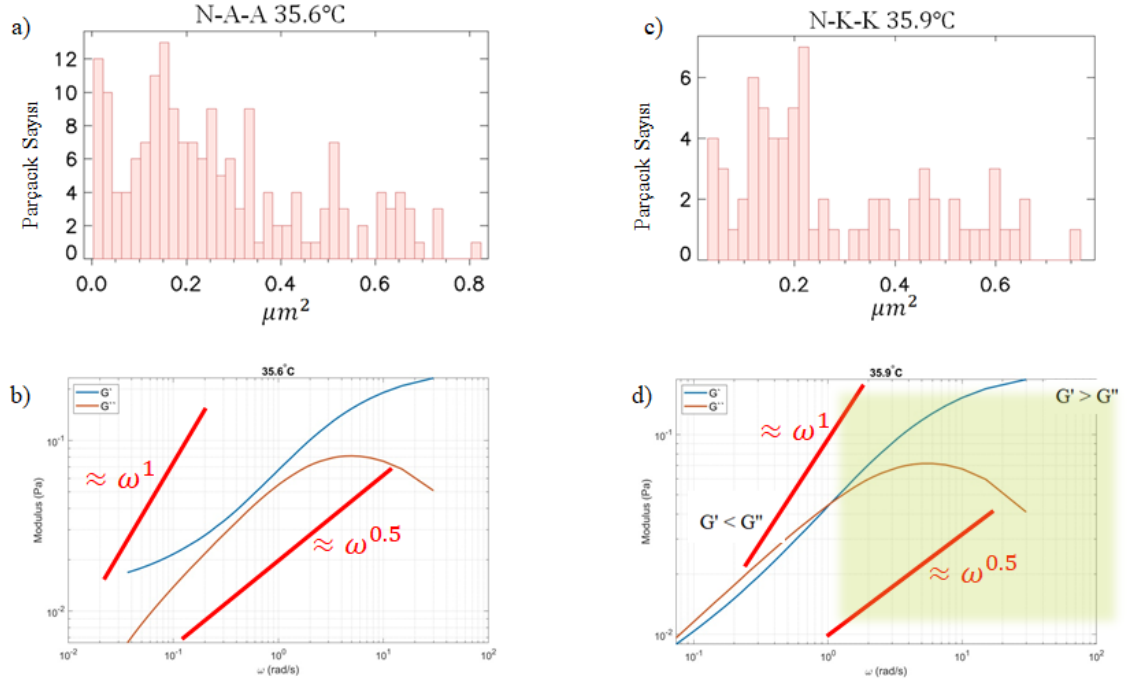
Şekil 5.1. N-A-A ve N-K-K numunelerinin $\sim 25.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** N-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** N-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** N-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** N-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.1-a'da N-A-A numunesine ait parçacık dağılım histogramı verilmiştir. Histogram incelendiğinde, parçacıkların çoğunlukla $0.2 \mu\text{m}^2$ civarında yoğunlaştığı görülmektedir. Ancak, parçacık boyutlarının geniş bir dağılım göstermesi, sistemin homojen olmayan (heterojen) bir yapı sergilediğine işaret etmektedir. Bu durum, polimer matrisi içindeki parçacıkların düzensiz dağıldığını ve viskoelastik özelliklerin bölgesel farklılık gösterebileceğini düşündürmektedir. Şekil 5.1-b'de verilen viskoelastik modül grafiğinde, elastik modülü (G') ve viskoz modülü (G'') arasındaki ilişki incelendiğinde, düşük frekanslarda $G'' > G'$ olduğu, yani sistemin viskoz karakter gösterdiği belirlenmiştir. Ancak, frekans arttıkça $G' > G''$ geçişi yaşanmakta ve sistemin elastik özellik kazandığı gözlemlenmektedir. Bu durum, PNIPAM matrisinin düşük frekansta akışkan özellikler gösterirken, yüksek frekansta daha katı form kazandığını ifade etmektedir. Sonuç olarak, parçacık dağılımının geniş spektrumlu olması sistemin heterojen yapısını gösterirken, frekansa bağlı olarak viskoz ve elastik davranışların baskın hale gelmesi, sistemin kompleks bir reolojik geçiş süreci sergilediğini ortaya koymaktadır. Şekil 5.1-c'de N-K-K numunesine ait parçacık dağılım histogramı verilmiştir. Histogram incelendiğinde, parçacık boyutlarının daha geniş bir aralıkta dağıldığı ve belirgin bir yoğunluk göstermediği görülmektedir. Parçacık dağılımının düzensiz olması, sistemin daha heterojen bir yapı sergilediğini ve polimer matrisi içerisindeki parçacıkların rastgele dağıldığını göstermektedir. Şekil 5.1-d'de verilen viskoelastik modül grafiğinde ise, düşük frekanslarda $G'' > G'$ olup sistemin viskoz özelliklerinin baskın olduğu gözlemlenmiştir. Frekans arttıkça sistemin elastik bileşeninin daha hızlı yükseldiği ve $G' > G''$ geçişinin N-A-A'ya kıyasla daha erken gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar, N-K-K sisteminin polimer matrisi ile farklı bir etkileşim gösterdiğini ve reolojik özelliklerinin N-A-A'ya kıyasla daha belirgin bir geçiş sergilediğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, N-A-A ve N-K-K numuneleri karşılaştırıldığında, parçacık boyut dağılımının heterojen yapıyı doğrudan etkilediği ve viskoelastik modüllerdeki değişimin parçacık-polimer matrisi etkileşimine bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. N-A-A ve N-K-K numunelerinin $\sim 32.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** N-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** N-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** N-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** N-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.2-a'da, N-A-A numunesine ait parçacık dağılımı histogramını göstermektedir. Bu histogram incelendiğinde, parçacıkların büyük bir kısmının $0.1 - 0.3 \mu m^2$ aralığında yoğunlaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, parçacıkların geniş bir dağılım göstermesi, sistemin heterojen olduğunu ve parçacıkların homojen bir şekilde dağılmadığını göstermektedir. Şekil 5.2-b, N-A-A numunesinin frekansa bağlı viskoelastik modül değişimini göstermektedir. Düşük frekanslarda $G'' > G'$, yani sistemin viskoz karakterinin baskın olduğu görülmektedir. Ancak, frekans arttıkça $G' > G''$ haline gelmekte ve sistemin elastik karakter kazandığı gözlemlenmektedir. Şekil 5.2-c, N-K-K numunesine ait parçacık dağılımı histogramını sunmaktadır. Histogramda parçacık boyutlarının daha geniş bir spektruma yayıldığı, küçük parçacıkların belirgin bir yoğunluk göstermediği görülmektedir. Parçacık dağılımındaki düzensizlik, N-K-K sisteminin daha heterojen ve kararsız bir yapı sergilediğini göstermektedir. Şekil 5.2-d, N-K-K numunesinin viskoelastik modül değişimini göstermektedir. Düşük frekanslarda yine $G'' > G'$ olup sistemin viskoz özellik gösterdiği görülmektedir. Ancak, N-K-K numunesinde yüksek frekanslarda $G' > G''$ geçişi daha erken gerçekleşmekte ve sistemin elastik bileşenlerinin baskın hale geldiği gözlemlenmektedir. Ayrıca, N-A-A sistemine kıyasla N-K-K numunesinde G' modülü daha düşük olup, sistemin daha yumuşak bir yapı gösterdiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, sıcaklık artışıyla birlikte her iki sistemde de elastik özellikler baskın hale gelmekte olup, N-K-K numunesinin reolojik geçiş sürecinin daha düzensiz ve heterojen olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.3. N-A-A ve N-K-K numunelerinin $\sim 36.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** N-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** N-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** N-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** N-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.3-a'da histogram grafiğinde, parçacıkların çoğunluğunun $0.1 - 0.3 \mu m^2$ aralığında yoğunlaştığı gözlemlenmektedir. Daha önceki sıcaklıklarla karşılaştırıldığında, dağılımın hala geniş olduğu ancak büyük parçacıkların sayısının azaldığı görülmektedir. Sistemin heterojenliği belirgin şekilde korunmakta olup, sıcaklık arttıkça polimer matrisi içinde parçacık dağılımının daha düzensiz hale geldiği söylenebilir. Şekil 5.3-b'de düşük frekanslarda $G'' > G'$, yani sistemin viskoz özellikleri baskın olup, polimer ağının akışkan benzeri bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. Ancak yüksek frekanslarda $G' > G''$, sistemin elastik karakter kazandığını ve katı faza yaklaştığını göstermektedir. Şekil 5.3-c'de parçacıkların dağılımı $0.1 - 0.4 \mu m^2$ aralığında yoğunlaşmıştır, ancak histogramdaki düzensizlik N-K-K sisteminin daha heterojen bir yapı sergilediğini göstermektedir. Parçacıkların büyük kısmının belirgin bir boyut aralığında yoğunlaşmadığı, bunun da sistemin faz geçiş sürecinde farklı dinamikler sergileyebileceğini gösterdiği söylenebilir. Şekil 5.3-d'de düşük frekanslarda $G'' > G'$, ancak sıcaklığın artışı ile birlikte $G' > G''$ geçişi belirgin hale gelmiştir. N-A-A ile karşılaştırıldığında, bu geçiş daha düşük bir frekansta gerçekleşmektedir, bu da N-K-K sisteminin daha erken elastik özellik kazandığını göstermektedir. $G' > G''$ durumu, polimer ağının daha rijit hale geldiğini ve sıcaklık etkisiyle faz geçişinin tamamlanmış olabileceğini düşündürmektedir.

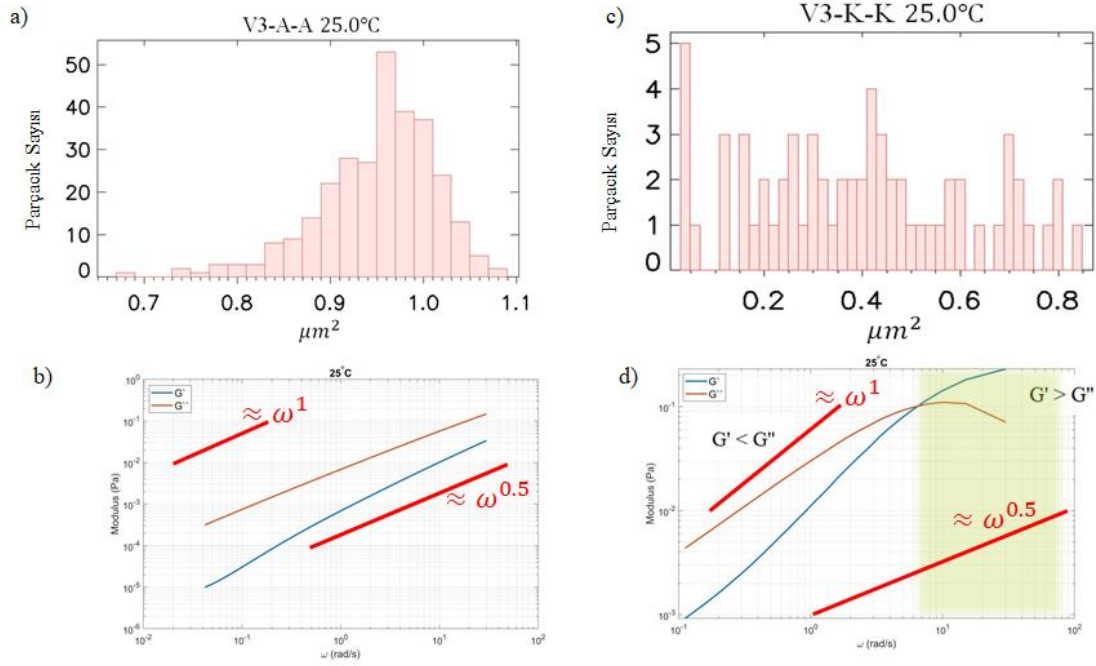
Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında, PNIPAM bazlı hidrojenlerin yaklaşık 32°C 'de alt kritik çözünürlük sıcaklığına (LCST) ulaştığı ve faz geçişine girdiği bilinmektedir (Pelton 2000; Wu ve Wang 1998). Yapılan analizler, bu sıcaklıkta hem N-A-A hem de N-K-K sistemlerinde viskoelastik özelliklerin değiştiğini göstermiştir. N-A-A numunesinde faz geçişi daha belirgin ve

kademeli olurken, N-K-K numunesinde daha düzensiz ve heterojen bir geçiş gözlemlenmiştir. 36°C'ye ulaşıldığında, $G' > G''$ geçişinin tamamlanması, sistemin elastik özellik kazandığını doğrulamaktadır. Literatürde, PNIPAM sistemlerinde 36°C'nin üzerinde polimer ağlarının tamamen çöktüğü ve suyun sistemden dışlandığı belirtilmektedir (Ansari vd. 2022). Bu çalışmada gözlemlenen modül değişimleri ve parçacık dağılım heterojenliği, yüzey kimyasının ve sıcaklık etkisinin faz geçiş sürecine doğrudan etkisi olduğunu göstermektedir. Özellikle, N-K-K numunesinde sıcaklığa bağlı olarak daha fazla düzensizlik ve viskoelastik özelliklerde değişim gözlemlenmesi, polimer-parçacık etkileşimlerinin N-A-A sistemine kıyasla farklılık gösterdiğini düşündürmektedir.

PNIPAM'ın sıcaklığa duyarlı davranışı, biyomedikal uygulamalarda kontrollü ilaç salınımı ve doku mühendisliği gibi alanlarda kullanılabilecek termal mekanizmaları desteklemektedir. PNIPAM'ın bu bilinin durumunun yeniden yapılması PEGMA için gerçekleştirilen deneysel ve analiz sonuçlarının doğruluğunu karşılaştırmak içindir.

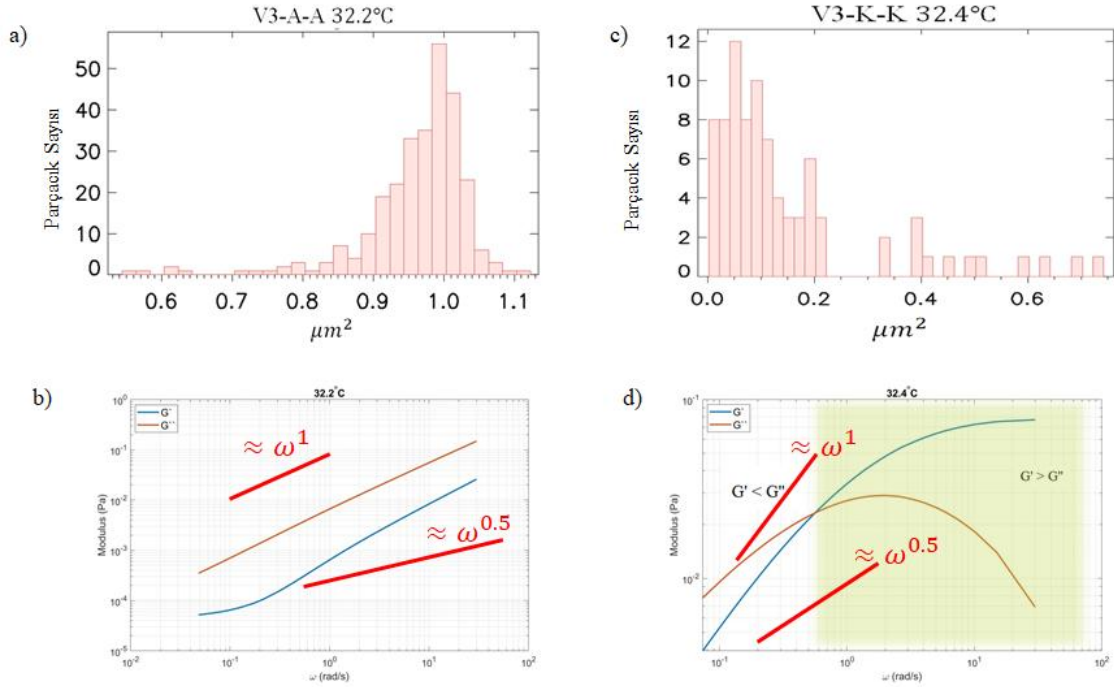
5.2. PEGMA Hidrojeli

PEGMA hidrojeli içerisine amin ve karboksil kaplı floresan parçacıkların gömülmesiyle elde edilen kompleks sistemin viskoelastik özellikleri, DVM yöntemi kullanılarak farklı sıcaklık koşulları altında incelenmiştir. Hidrojellerin mekanik ve reolojik davranışları, sıcaklık değişimine duyarlılıkları açısından büyük önem taşımakta olup, özellikle biyomedikal (Hoffman 2012) ve akıllı malzeme uygulamaları (Ahmed 2015) için kritik bir parametre teşkil etmektedir. Özellikle PEGMA hidrojellerinin yüksek biyouyumluluğu ve kontrollü şişme-düşme özellikleri, onları ilaç salınımı (Peppas vd. 2000) ve doku mühendisliği (Annabi vd. 2013) gibi alanlarda avantajlı kılmaktadır. DVM yöntemi, sıcaklık değişimleri altındaki viskoelastik tepkileri hassas bir şekilde analiz etmeye olanak tanıyan güçlü bir teknik olup, özellikle polimer bazlı malzemelerin reolojik davranışlarını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ferry 1980). Bu bağlamda, çalışmada elde edilen sonuçlar, PEGMA hidrojellerine gömülü floresan parçacıkların yapıya entegrasyonunun viskoelastik özelliklere olan etkisini değerlendirmeye yönelik olup, sistemin sıcaklık değişimleri karşısındaki mekanik yanıtını detaylı şekilde ortaya koymaktadır. Aşağıda sunulan analiz grafikleri, elde edilen bulguların kapsamlı bir şekilde yorumlanmasını sağlamak amacıyla değerlendirilmiştir.



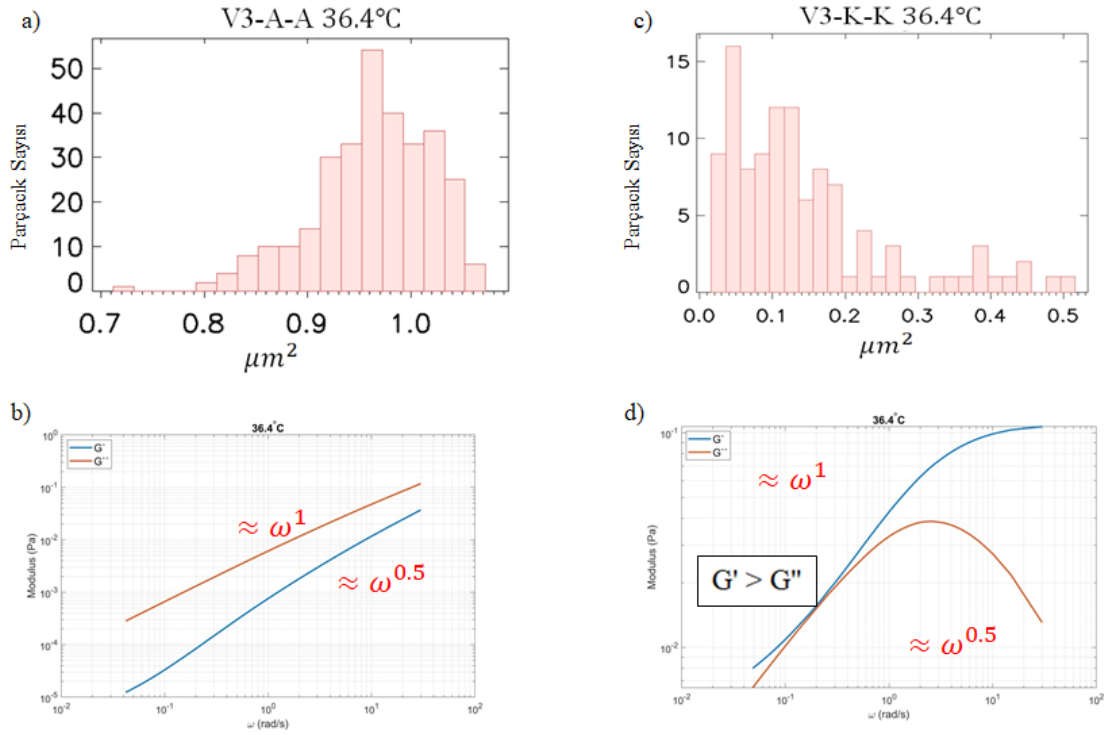
Şekil 5.4. V3-A-A ve V3-K-K numunelerinin $\sim 25.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** V3-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** V3-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** V3-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.4-a'da V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı verilmiştir. Histogram incelendiğinde, parçacık boyutlarının $0.8 - 1.0 \mu\text{m}^2$ aralığında yoğunlaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum, V3-A-A numunesinde parçacıkların daha büyük ve daha dar bir dağılım aralığında yoğunlaştığını, dolayısıyla daha homojen bir yapı sergileyebileceğini göstermektedir. Şekil 5.4-b'de V3-A-A numunesinin viskoelastik değişimi sunulmaktadır. Grafik incelendiğinde, düşük frekanslarda $G'' > G'$ olup sistemin viskoz karakterde olduğu, yüksek frekanslarda ise $G' > G''$ geçişinin belirginleşerek elastik özelliklerin baskın hale geldiği görülmektedir. Şekil 5.4-c'de V3-K-K numunesine ait parçacık dağılımı histogramı sunulmaktadır. Histogramda, parçacık boyutlarının daha geniş bir aralığa yayıldığı ve belirgin bir dağılım merkezi bulunmadığı görülmektedir. $0.2 - 0.8 \mu\text{m}^2$ aralığında değişen parçacık yoğunluğu, sistemin daha heterojen bir yapıya sahip olduğunu ve polimer matrisi içerisindeki parçacıkların düzensiz dağıldığını göstermektedir. Son olarak, Şekil 5.4-d'de V3-K-K numunesinin viskoelastik modül değişimi sunulmaktadır. Düşük frekanslarda $G'' > G'$ olup sistemin viskoz özelliklerinin baskın olduğu gözlemlenirken, frekans arttıkça $G' > G''$ geçişi yaşanmakta ve sistem elastik özellik kazanmaktadır. Ancak, G' ve G'' arasındaki fark V3-A-A sistemine kıyasla daha az belirgindir, bu da sistemin daha zayıf bir elastik bileşene sahip olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, V3-A-A numunesi daha homojen bir parçacık dağılımına sahip olup daha belirgin elastik özellikler sergilerken, V3-K-K numunesi daha heterojen bir parçacık dağılımına sahip olup daha düzensiz viskoelastik değişim göstermektedir.



Şekil 5.5. V3-A-A ve V3-K-K numunelerinin $\sim 32.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** V3-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** V3-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** V3-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.5-a'da V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı verilmiştir. Histogram incelendiğinde, parçacık dağılımının $0.8 - 1.0 \mu\text{m}^2$ aralığında yoğunlaştığı ve en yüksek parçacık sayısının yaklaşık $1.0 \mu\text{m}^2$ civarında olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, sistemin daha homojen bir yapıya sahip olduğunu ve parçacıkların belirgin bir dağılım merkezinde toplandığını göstermektedir. Şekil 5.5-b'de V3-A-A numunesinin viskoelastik değişimi sunulmaktadır. Grafik incelendiğinde, düşük frekanslarda $G' > G''$ olup sistemin viskoz karakterde olduğu, yüksek frekanslarda ise $G' < G''$ geçişinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Şekil 5.5-c'de V3-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı verilmiştir. Parçacıkların geniş bir aralıkta dağıldığı ve belirgin bir merkezlenmenin olmadığı görülmektedir. $0.0 - 0.4 \mu\text{m}^2$ aralığında yoğunlaşan parçacıkların, sistemin daha heterojen bir yapı sergilediğini ve polimer matrisi içerisinde parçacık dağılımının düzensiz olduğunu gösterdiği söylenebilir. Son olarak, Şekil 5.5-d'de V3-K-K numunesinin viskoelastik modül değişimi gösterilmektedir. Düşük frekanslarda $G'' > G'$ olup sistemin viskoz özellikleri baskınken, frekans arttıkça $G' > G''$ geçişi yaşanmakta ve sistemin elastik özellik kazandığı görülmektedir. Ancak, bu geçiş V3-A-A numunesine kıyasla daha düzensiz olup, sistemin daha kompleks bir yapı sergilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, V3-A-A numunesi daha homojen bir parçacık dağılımı gösterirken, V3-K-K numunesi daha heterojen bir yapı sergilemektedir ve bu durum reolojik özelliklere doğrudan yansımaktadır.



Şekil 5.6. V3-A-A ve V3-K-K numunelerinin $\sim 36.0^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki **a)** V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **b)** V3-A-A numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi; **c)** V3-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı; **d)** V3-K-K numunesinin frekans değişimine karşı viskoelastik değişimi

Şekil 5.6-a'da V3-A-A numunesinin parçacık dağılımı histogramı verilmiştir. Histogram incelendiğinde, parçacık boyutlarının $0.8 - 1.0 \mu m^2$ aralığında yoğunlaştığı ve en yüksek parçacık sayısının $1.0 \mu m^2$ civarında olduğu gözlemlenmektedir. Önceki sıcaklıklarla kıyaslandığında, parçacık dağılımının benzer bir homojenlik sergilediği ve sistemin faz geçişinden etkilenmediği söylenebilir. Şekil 5.6-b'de V3-A-A numunesinin viskoelastik değişimi sunulmaktadır. Grafik incelendiğinde, düşük frekanslarda $G' > G''$ olup sistemin viskoz karakterde olduğu, yüksek frekanslarda ise $G' > G''$ geçişinin belirginleşerek elastik özelliklerin baskın hale geldiği gözlemlenmektedir. Şekil 5.6-c'de V3-K-K numunesinin parçacık dağılımı histogramı sunulmaktadır. Parçacıkların daha geniş bir aralıkta dağıldığı ve belirgin bir merkezlenmenin olmadığı görülmektedir. $0.0 - 0.3 \mu m^2$ aralığında yoğunlaşan parçacıkların sistemin faz geçişiyle birlikte heterojenliğinin arttığını ve polimer matrisi içerisindeki parçacık dağılımının düzensizleştiğini gösterdiği söylenebilir. Son olarak, Şekil 5.6-d'de V3-K-K numunesinin viskoelastik modül değişimi gösterilmektedir. $G' > G''$ geçişi açıkça belirgin hale gelmiş olup, sistemin elastik özelliklerinin sıcaklık artışıyla baskın hale geldiği görülmektedir. Düşük frekanslarda $G'' > G'$ olup sistemin viskoz özellikleri baskınken, frekans arttıkça $G' > G''$ geçişi yaşanmakta ve sistemin tamamen elastik özellik kazandığı gözlemlenmektedir. Bu durum, polimerin çökelme sürecinin tamamlanmış olabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak, V3-A-A numunesi faz geçişinden daha az etkilenerek homojen bir dağılım gösterirken, V3-K-K numunesi sıcaklık etkisiyle daha heterojen hale gelmiş ve elastik özellikleri daha keskin değişimler sergilemiştir.

Bu tez çalışmasında, PEGMA bazlı hidrojelere 1 µm parçacık boyutunda amin ve karboksil kaplı floresan özellikli parçacıkların eklenmesiyle elde edilen V3-A-A ve V3-K-K numunelerinin parçacık dağılımı ve viskoelastik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular, literatürdeki PEGMA bazlı hidrojellerin termal ve reolojik özellikleriyle uyumlu görünmektedir. V3-A-A numunesinin daha homojen bir parçacık dağılımı ve belirgin elastik özellikler sergilemesi, amin kaplı parçacıkların PEGMA matrisiyle uyumlu bir etkileşim içinde olduğunu düşündürmektedir. Öte yandan, V3-K-K numunesinin heterojen parçacık dağılımı ve düzensiz viskoelastik geçişleri, karboksil kaplı parçacıkların matriksle daha zayıf veya farklı etkileşimlere sahip olabileceğini göstermektedir. Bu farklılıklar, PEGMA hidrojellerinin tasarımında yüzey kimyasının ve polimerizasyon parametrelerinin mekanik ve termal özellikler üzerindeki kritik rolünü vurgulamaktadır (Lutz, Akdemir, ve Hoth 2006; Schmaljohann 2006).



6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular, PEGMA ve PNIPAM hidrojellerinin mikroskobik viskoelastik davranışlarının sıcaklık değişimlerine bağlı olarak nasıl farklılaştığını ve içerisine gömülen parçacıkların bu süreci nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır. Hidrojellerin sıcaklık duyarlılığı ve faz geçişleri, uygulama alanlarına özgü mekanik özellikler sunduğundan, bu bulgular biyomedikal ve akıllı malzeme uygulamalarına yönelik tasarım kriterlerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlamaktadır.

PNIPAM hidrojelleri, belirli bir sıcaklık aralığında viskoz-dominanttan elastik-dominant faza geçiş göstermiş, bu geçiş süreci hidrojelde bulunan amin veya karboksil kaplı parçacıkların varlığına bağlı olarak değişmiştir. Amin kaplı parçacıklar, PNIPAM'ın faz geçiş sürecini daha kademeli hale getirirken, karboksil kaplı parçacıklar geçiş sıcaklığını düşürerek daha keskin bir faz geçişine neden olmuştur. Yaklaşık 30°C'den itibaren hidrojin elastik karakteri artarken, 35°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sistem büyük ölçüde elastik hale gelmiş ve katı benzeri bir yapıya ulaşmıştır.

PEGMA hidrojellerinde, PNIPAM'a kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda faz geçişi gözlemlenmiş ve ağ yapısının daha homojen bir elastik karakter sunduğu belirlenmiştir. PEGMA sisteminde karboksil kaplı parçacıkların varlığı, faz geçişini hızlandırarak hidrojin daha erken bir sıcaklıkta elastik faza geçmesini sağlamıştır. Yaklaşık 30°C civarında başlayan geçiş süreci, 35°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojin tamamen elastik bir ağ yapısına sahip olmasına yol açmıştır. PEGMA'nın yüksek sıcaklıklardaki mekanik stabilitesi, biyomedikal uygulamalarda, özellikle de mekanik dayanıklılık gerektiren taşıyıcı sistemlerde önemli bir avantaj sağlayabileceğini göstermektedir (Ahmed 2015).

Mikroreolojik ölçümlerde kullanılan DVM yöntemi, bu iki hidrojel sisteminin yerel mekanik özelliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini ortaya koymuş ve hidrojel ağ yapılarındaki farklılıkları belirlemeye olanak tanımıştır. PEGMA hidrojellerinin daha homojen bir elastik yapı sunduğu, PNIPAM hidrojellerinin ise sıcaklık artışıyla belirgin bir faz geçişi yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, her iki hidrojin farklı çevresel koşullara ve uygulama gerekliliklerine göre optimize edilebileceğini göstermektedir (Mason vd. 1995; Valentine vd. 2004).

Bu çalışmanın literatüre katkısı, hidrojellerin mikroskobik ölçekteki yapısal ve mekanik özelliklerinin çevresel faktörlere bağlı değişimlerini anlamaya yönelik yeni bir perspektif sunmasıdır. Özellikle, PEGMA ve PNIPAM gibi iki farklı özellikteki hidrojin kıyaslanması, akıllı malzemelerin uygulama alanlarının genişletilmesine yönelik tasarım kriterlerinin belirlenmesine katkı sağlamaktadır (Gasser vd. 2001; Waigh 2005). Hidrojellerin yerel viskoelastik davranışlarının detaylı bir şekilde analiz edilmesi, biyomedikal, endüstriyel ve çevresel uygulamalardaki potansiyel kullanımlarını optimize etmek için kritik öneme sahiptir.

Ayrıca, DVM tabanlı mikroreolojik ölçümlerin polimerik malzemelerin ağ yapılarının heterojenliğini değerlendirme konusundaki başarısı bir kez daha doğrulanmıştır. Floresan parçacık hareketlerinden elde edilen veriler, makroskobik ve

mikroskobik ölçeklerde hidrojel davranışını anlamaya yönelik yeni analiz yöntemlerinin geliştirilmesine ilham kaynağı olabilir (Mason vd. 1995).

6.1. Kullanılan Yöntemlerin Güçlü Yönleri ve Sınırlamaları

Video mikrореoloji yöntemi, koloit parçacıklarının rastlantısal hareketlerini analiz ederek ortamın viskoelastik özelliklerini belirlemek için oldukça etkili bir yöntemdir. Özellikle pasif mikrореolojinin, dışsal bir kuvvet uygulanmadan ölçüm yapılmasını sağlaması, deneysel süreçlerin basitliği ve doğruluğu açısından büyük bir avantaj sunmaktadır. Ancak bu yöntemin, koloit parçacıklarının boyutuna, konsantrasyonuna ve polimer matrisi içindeki homojen dağılımına duyarlı olduğu da unutulmamalıdır.

Bu tez çalışmasında, kullanılan yöntemlerin hassasiyeti, sıcaklık değişimlerinin etkilerini başarılı bir şekilde ortaya koymuş olsa da, ölçüm sistemlerinin çevresel faktörlerden etkilenebilirliği (örneğin, optik sapmalar ve sıcaklık kontrolündeki dalgalanmalar) sonuçların hassasiyetinde sapmalar yaratabilir.

6.2. Gelecekteki Çalışmalara Katkılar ve Öneriler

Bu tez çalışması, PEGMA polimerinin viskoelastik özelliklerinin mikrореoloji yöntemiyle analizine dair literatürdeki boşluğu doldurarak, özellikle sıcaklık duyarlı hidrojellerin reolojik davranışlarının zamana ve sıcaklığa bağlı değişimlerinin hassas bir şekilde belirlenmesine yönelik eksikliği gidermekte ve bu alanda yeni bir bakış açısı sunmaktadır.

Gelecekteki çalışmalarda, PEGMA'nın farklı moleküler ağırlıklarda ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında incelenmesi, bu polimerin termal ve mekanik özelliklerinin daha kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir. Ayrıca, PEGMA ve PNIPAM gibi hidrojellerin mikrореolojik davranışlarının, biyomedikal uygulamalar (örneğin, ilaç taşıma sistemleri) veya çevresel sensör teknolojileri bağlamında değerlendirilmesi önerilmektedir.

Son olarak, bu çalışmanın yalnızca video mikrореoloji yöntemine odaklandığı göz önünde bulundurulduğunda, diğer reolojik ölçüm teknikleri (örneğin, makroskobik reometre, brillouin ışık saçılımı yöntemi) ile elde edilen verilerle karşılaştırmalı çalışmalar yapılması, sonuçların güvenilirliğini artırabilir ve yöntemin sınırlarını daha net bir şekilde ortaya koyabilir.

7. KAYNAKLAR

- Ahmed, Enas M. 2015. "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review". *Journal of Advanced Research* 6(2):105-21. doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- Akhras, Georges. 2000. "Smart materials and smart systems for the future". *Canadian Military Journal* 25-32.
- Akiyoshi, Kazunari, Eui-Chul Kang, Satoshi Kurumada, Junzo Sunamoto, Tania Principi, ve Françoise M. Winnik. 2000. "Controlled Association of Amphiphilic Polymers in Water: Thermosensitive Nanoparticles Formed by Self-Assembly of Hydrophobically Modified Pullulans and Poly(N-isopropylacrylamides)". *Macromolecules* 33(9):3244-49. doi: 10.1021/ma991798d.
- Amblard, F., A. C. Maggs, B. Yurke, A. N. Pargellis, ve S. Leibler. 1996. "Subdiffusion and Anomalous Local Viscoelasticity in Actin Networks". *Physical Review Letters* 77(21):4470-73. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.4470.
- Annabi, Nasim, Ali Tamayol, Jorge Alfredo Uquillas, Mohsen Akbari, Luiz E. Bertassoni, Chaenyung Cha, Gulden Camci-Unal, Mehmet R. Dokmeci, Nicholas A. Peppas, ve Ali Khademhosseini. 2013. "25th Anniversary Article: Rational Design and Applications of Hydrogels in Regenerative Medicine". *advanced materials* 26(1):85-124. doi: <https://doi.org/10.1002>.
- Anonim. 2025a. "Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate - Methoxy PEG methacrylate, Methoxy poly(ethylene glycol) monomethacrylate". *Merck*. Geliş tarihi 05 Ocak 2025 (<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/substance/polyethyleneglycolmethylethermethacrylate1234526915720>).
- Anonim. 2025b. "Poly(N-Isopropylacrylamide) Mn 40,000 25189-55-3". *Merck*. Geliş tarihi 05 Ocak 2025 (<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/535311>).
- Ansari, Mohammad Javed, Rahul R. Rajendran, Sourav Mohanto, Unnati Agarwal, Kingshuk Panda, Kishore Dhotre, Ravi Manne, A. Deepak, Aameeduzzafar Zafar, Mohd Yasir, ve Sheersha Pramanik. 2022. "Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Hydrogels for Biomedical Applications: A Review of the State-of-the-Art". *Gels* 8(7):454. doi: 10.3390/gels8070454.
- Baselga, J., M. A. Llorente, I. Hernández-Fuentes, ve I. F. Piérola. 1989. "Network defects in polyacrylamide gels". *European Polymer Journal* 25(5):471-75. doi: 10.1016/0014-3057(89)90188-2.
- Battista, Edmondo, Filippo Causa, ve Paolo Antonio Netti. 2017. "Bioengineering Microgels and Hydrogel Microparticles for Sensing Biomolecular Targets". *Gels* 3(2):20. doi: <https://doi.org/10.3390/gels3020020>.

- Bergman, Theodore L., Adrienne S. Lavine, Frank P. Incropera, ve David P. DeWitt. 2011. *Introduction to Heat Transfer*. John Wiley & Sons.
- Berne, Bruce J., ve Robert Pecora. 2000. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Corporation.
- Bischofberger, Irmgard, ve Veronique Trappe. 2015. "New Aspects in the Phase Behaviour of Poly-N-Isopropyl Acrylamide: Systematic Temperature Dependent Shrinking of PNiPAM Assemblies Well beyond the LCST". *Scientific Reports* 5(1):15520. doi: 10.1038/srep15520.
- Blackburn, William H. 2008. "Microgel bioconjugates for targeted delivery to cancer cells". Ph.D.
- Boltzmann, Ludwig. 1876. "Zur Theorie der Elastischen Nachwirkung",. *Pogg. Ann. Physik* 7:430-32.
- Bordbar-Khiabani, Aydin, ve Michael Gasik. 2022. "Smart Hydrogels for Advanced Drug Delivery Systems". *International Journal of Molecular Sciences* 23(7):3665. doi: <https://doi.org/10.3390/ijms23073665>.
- Bueche, F. 1970. "Light scattering from swollen gels". *Journal of Colloid and Interface Science* 33(1):61-66. doi: 10.1016/0021-9797(70)90072-X.
- Cerid, Handan, ve Oguz Okay. 2004. "Minimization of spatial inhomogeneity in polystyrene gels formed by free-radical mechanism". *European Polymer Journal* 40(3):579-87. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.10.014.
- Cheng, Z., ve T. G. Mason. 2003. "Rotational Diffusion Microrheology". *Physical Review Letters* 90(1):018304. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.018304>.
- Clayden, Jonathan, Nick Greeves, ve Stuart Warren. 2012. *Organic Chemistry*. 2. bs. OUP Oxford.
- Cohen Addad, Jean-Pierre, ed. 1996. *Physical Properties of Polymeric Gels*. Repr. Chichester: Wiley.
- Collier, Joel H., Bi-Huang Hu, Jeffrey W. Ruberti, Jerry Zhang, Pochi Shum, David H. Thompson, ve Phillip B. Messersmith. 2001. "Thermally and Photochemically Triggered Self-Assembly of Peptide Hydrogels". *Journal of the American Chemical Society* 123(38):9463-64. doi: <https://doi.org/10.1021/ja011535a>.
- Costa Cruz Pinto, José Joaquim, ve José Reinas dos Santos André. 2024. "Review of Classical Phenomenological Models of Linear Viscoelasticity". Ss. 29-53 içinde *Analytical Molecular Dynamics of Amorphous Condensed Matter: Thermal and Non-equilibrium Response Behavior*, editör J. J. Costa Cruz Pinto ve J. R. dos Santos André. Cham: Springer International Publishing.

- Crocker, John C., ve David G. Grier. 1994. "Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid". *Physical Review Letters* 73(2):352-55. doi: 10.1103/PhysRevLett.73.352.
- Crocker, John C., ve David G. Grier. 1996. "Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies". *Journal of Colloid and Interface Science* 179(1):298-310. doi: 10.1006/jcis.1996.0217.
- Crocker, John C., ve Brenton D. Hoffman. 2007. "Multiple-Particle Tracking and Two-Point". *Methods in Cell Biology* 83:141-78. doi: [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(07\)83007-X](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(07)83007-X).
- Crocker, John C., M. T. Valentine, Eric R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh, ve D. A. Weitz. 2000. "Two-Point Microrheology of Inhomogeneous Soft Materials". *Physical Review Letters* 85(4):888-91. doi: 10.1103/PhysRevLett.85.888.
- DeRossi, Danilo, Kanji Kajiwar, Yoshihito Osada, ve Aizo Yamauchi. 1991. *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*. New York, NY: Springer.
- Drury, Jeanie L., ve David J. Mooney. 2003. "Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications". *Biomaterials* 24(24):4337-51. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00340-5.
- Dumitriu, R. P., Oprea, A. M., ve Vasile, C. 2009. "A drug delivery system based on stimuli-responsive alginate/N-isopropylacryl amide hydrogel". *Cell. Chem. Technol* 43:251-62.
- Einstein, Albert. 1905. "On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat". *Annalen der physik* 17:549-60.
- Fan, Ranran, Yi Cheng, Rongrong Wang, Ting Zhang, Hui Zhang, Jianchun Li, Shenghan Song, ve Aiping Zheng. 2022. "Thermosensitive Hydrogels and Advances in Their Application in Disease Therapy". *Polymers* 14(12):2379. doi: 10.3390/polym14122379.
- Ferry, John D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons.
- Freundlich, Herbert, ve William Seifriz. 1923. "Über die Elastizität von Solen und Gelen". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 104U(1):233-61. doi: 10.1515/zpch-1923-10415.
- Fujigaya, Tsuyohiko, Tatsuro Morimoto, ve Naotoshi Nakashima. 2011. "Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes in a Gel as a Molecular Reservoir and Its Application to Controlled Drug Release Triggered by near-IR Laser Irradiation". *Soft Matter* 7(6):2647-52. doi: 10.1039/C0SM01234C.
- Fung, Y. C. 1993. *Biomechanics: Mechanical Properties of Living Tissues*. Springer Science & Business Media.

- Funke, W., O. Okay, B. Joos-Müller, Part, ve Part. 1999. "Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure". *Advances in Polymer Science* 136:139-234. doi: https://doi.org/10.1007/3-540-69682-2_4.
- Gardel, Margaret L., Megan T. Valentine, ve David A. Weitz. 2005. "Microrheology". Ss. 1-49 içinde *Microscale Diagnostic Techniques*, editör K. S. Breuer. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Gasser, U., Eric R. Weeks, Andrew Schofield, P. N. Pusey, ve D. A. Weitz. 2001. "Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization". *science* 292(5515):258-62. doi: 10.1126/science.1058457.
- Guan, Ying, ve Yongjun Zhang. 2011. "PNIPAM microgels for biomedical applications: from dispersed particles to 3D assemblies". *Soft Matter* 14(7):6375-84. doi: <https://doi.org/10.1039/C0SM01541E>.
- Gupta, Piyush, Kavita Vermani, ve Sanjay Garg. 2002. "Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery". *Drug Discovery Today* 7(10):569-79. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(02\)02255-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(02)02255-9).
- Habdas, Piotr, ve Eric R. Weeks. 2002. "Video microscopy of colloidal suspensions and colloidal crystals". *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7(3-4):196-203. doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00049-3).
- He, Jun, ve Jay X. Tang. 2011. "Surface adsorption and hopping cause probe-size-dependent microrheology of actin networks". *Physical Review E* 83(4):041902. doi: 10.1103/PhysRevE.83.041902.
- Hennink, W. E., ve C. F. van Nostrum. 2012. "Novel crosslinking methods to design hydrogels". *Advanced Drug Delivery Reviews* 64:223-36. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.009.
- Hermanson, Greg T. 2013. *Bioconjugate Techniques*. Academic Press.
- Hoffman, Allan S. 2001. "Hydrogels for Biomedical Applications". *Annals of the New York Academy of Sciences* 944(1):62-73. doi: 10.1111/j.1749-6632.2001.tb03823.x.
- Hoffman, Allan S. 2012. "Hydrogels for biomedical applications". *Advanced Drug Delivery Reviews* 64:18-23. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.010.
- Huang, Bo, Mark Bates, ve Xiaowei Zhuang. 2009. "Super-Resolution Fluorescence Microscopy". *Annual Review of Biochemistry* 78(Volume 78, 2009):993-1016. doi: 10.1146/annurev.biochem.77.061906.092014.
- Humphrey, Jay D., ve Sherry L. O'Rourke. 2015. *An Introduction to Biomechanics: Solids and Fluids, Analysis and Design*. 2nd edition. New York, NY: Springer.
- Ismail, Yahya A., Jose G. Martínez, Ahmad S. Al Harrasi, Seon J. Kim, ve Toribio F. Otero. 2011. "Sensing characteristics of a conducting polymer/hydrogel hybrid

- microfiber artificial muscle”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 160(1):1180-90. doi: 10.1016/j.snb.2011.09.044.
- Jahnel, Marcus, Thomas A. Waigh, ve Jian R. Lu. 2008. “Thermal Fluctuations of Fibrin Fibres at Short Time Scales”. *Soft Matter* 4(7):1438-42. doi: 10.1039/B802555J.
- Jain, Anil K. 1989. *Fundamentals of digital image processing*. USA: Prentice-Hall, Inc.
- Jeong, Byeongmoon, You Han Bae, ve Sung Wan Kim. 1999. “Thermoreversible Gelation of PEG–PLGA–PEG Triblock Copolymer Aqueous Solutions”. *Macromolecules* 32(21):7064-69. doi: 10.1021/ma9908999.
- Jong, Lei, ve R. S. Stein. 1991. “Synthesis, Characterization, and Rubber Elasticity of End-Linked Poly(tetrahydrofuran) Elastomer”. *Macromolecules* 24(9):2323-29.
- Juntanon, Kanokporn, Sumonman Niamlang, Ratana Rujiravanit, ve Anuvat Sirivat. 2008. “Electrically controlled release of sulfosalicylic acid from crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel”. *International Journal of Pharmaceutics* 356(1):1-11. doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.12.023.
- Keller, Gizem Büşra. 2019. “Mikrojellerde Katı-Sıvı Faz Geçiş Dinamiklerinin Video Mikroskop Yöntemiyle İncelenmesi”. yüksek Lisans, Akdeniz Üniversitesi, Ulusal Tez Merkezi.
- Kemal, Evren, ve Sanjukta Deb. 2012. “Design and Synthesis of Three-Dimensional Hydrogel Scaffolds for Intervertebral Disc Repair”. *Journal of Materials Chemistry* 22(21):10725-35. doi: 10.1039/C2JM30886J.
- Keskinel, Muzaffer, ve Oğuz Okay. 1998. “Effects of Cyclization and Electrostatic Interactions on the Termination Rate of Macroradicals in Free-Radical Crosslinking Copolymerization”. *Polymer Bulletin* 40(4):491-98. doi: 10.1007/s002890050281.
- Kim, Soyeon, ve Kevin E. Healy. 2003. “Synthesis and Characterization of Injectable Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels with Proteolytically Degradable Cross-Links”. *Biomacromolecules* 4(5):1214-23. doi: 10.1021/bm0340467.
- Kim, Young-Min, Mi-Ran Park, ve Soo-Chang Song. 2012. “Injectable Polyplex Hydrogel for Localized and Long-Term Delivery of siRNA”. *ACS Nano* 6(7):5757-66. doi: 10.1021/nn300842a.
- Kizilay, Mine Yener, ve Oguz Okay. 2003a. “Effect of hydrolysis on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels of various crosslink densities”. *Polymer* 44(18):5239-50. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00494-4.
- Kizilay, Mine Yener, ve Oguz Okay. 2003b. “Effect of Initial Monomer Concentration on Spatial Inhomogeneity in Poly(acrylamide) Gels”. *Macromolecules* 36(18):6856-62. doi: 10.1021/ma021366u.

- Kopeček, Jindřich. 2007. "Hydrogel biomaterials: A smart future?" *Biomaterials* 28(34):5185-92. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.044.
- Kopecek, Jindrich. 2009. "Hydrogels: From Soft Contact Lenses and Implants to Self-Assembled Nanomaterials". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47(22):5929-46. doi: 10.1002/pola.23607.
- Kunze, Anja, Arnaud Bertsch, Michele Giugliano, ve Philippe Renaud. 2009. "Microfluidic hydrogel layers with multiple gradients to stimulate and perfuse three-dimensional neuronal cell cultures". *Procedia Chemistry* 1(1):369-72. doi: 10.1016/j.proche.2009.07.092.
- Lam, K. Y., Hua Li, T. Y. Ng, ve Rongmo Luo. 2006. "Modeling and simulation of the deformation of multi-state hydrogels subjected to electrical stimuli". *Engineering Analysis with Boundary Elements* 30(11):1011-17. doi: 10.1016/j.enganabound.2006.03.011.
- Langevin, Paul. 1908. "On the theory of brownian motion." *CR Acad Sci* 146:530.
- Larson, Ronald G. 2000. "The Structure and Rheology of Complex Fluids". *applied rheology* 110-11. doi: 10.1515/arh-2000-0024.
- Lee, Won-Ki, David D. Wells, Robyn E. Goacher, ve Joseph A. Gardella Jr. 2011. "The Control of Surface Segregation of Blend Films Using Stereocomplex Formation between Enantiomeric Polylactide Chains". *Surface and Interface Analysis* 43(1-2):385-88. doi: 10.1002/sia.3487.
- Levine, Alex J., ve T. C. Lubensky. 2001. "Two-point microrheology and the electrostatic analogy". *Physical Review E* 65(1):011501. doi: 10.1103/PhysRevE.65.011501.
- Linden, Heiko J. van der, Sebastiaan Herber, Wouter Olthuis, ve Piet Bergveld. 2003. "Stimulus-Sensitive Hydrogels and Their Applications in Chemical (Micro)Analysis". *Analyst* 128(4):325-31. doi: 10.1039/B210140H.
- Lippincott-Schwartz, Jennifer, ve George H. Patterson. 2003. "Development and Use of Fluorescent Protein Markers in Living Cells". *Science* 400(5616):87-91. doi: DOI: 10.1126/science.1082520.
- Lutz, Jean-François, Özgür Akdemir, ve Ann Hoth. 2006. "Point by Point Comparison of Two Thermosensitive Polymers Exhibiting a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over?" *Journal of the American Chemical Society* 128(40):13046-47. doi: 10.1021/ja065324n.
- Macosko, Christopher W. 1994. *Rheology : principles, measurements, and application*. C. 2. New York, NY: Wiley-VCH.
- Mansel, Bradley W., Stephen Keen, Philipus J. Patty, Yacine Hemar, Martin A. K. Williams, Bradley W. Mansel, Stephen Keen, Philipus J. Patty, Yacine Hemar, ve Martin A. K. Williams. 2013. "A Practical Review of Microrheological

- Techniques”. içinde *Rheology - New Concepts, Applications and Methods*. IntechOpen.
- Mao, Yating, Paige Nielsen, ve Jamel Ali. 2022. “Passive and Active Microrheology for Biomedical Systems”. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10.
- Mason, T. G., K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz, ve S. C. Kuo. 1997. “Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids”. *Physical Review Letters* 79(17):3282-85. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.3282.
- Mason, T. G., ve D. A. Weitz. 1995. “Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids”. *Physical Review Letters* 74(7):1250-53. doi: 10.1103/PhysRevLett.74.1250.
- Mason, Thomas G. 2000. “Estimating the Viscoelastic Moduli of Complex Fluids Using the Generalized Stokes–Einstein Equation”. *Rheologica Acta* 39(4):371-78. doi: 10.1007/s003970000094.
- Masser, Kevin Allen. 2010. “Dynamics of hydrogen bonding polymer blends exhibiting minimized self associations and liquid crystalline polymers of unique chemistry”. Ph.D.
- Mazzarotta, Alessia, Tania Mariastella Caputo, Edmondo Battista, Paolo Antonio Netti, ve Filippo Causa. 2021. “Hydrogel Microparticles for Fluorescence Detection of miRNA in Mix-Read Bioassay”. *Sensors* 21(22):7671. doi: 10.3390/s21227671.
- Medintz, Igor L., H. Tetsuo Uyeda, Ellen R. Goldman, ve Hedi Mattoussi. 2005. “Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing”. *Nature Materials* 4:435-46. doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1390>.
- Michalet, Xavier, Achillefs N. Kapanidis, Ted Laurence, Fabien Pinaud, Soeren Doose, Malte Pflughoeft, ve Shimon Weiss. 2003. “The Power and Prospects of Fluorescence Microscopies and Spectroscopies”. *Annual Review of Biophysics* 32(Volume 32, 2003):161-82. doi: 10.1146/annurev.biophys.32.110601.142525.
- Miyata, Takashi, Tadashi Uragami, ve Katsuhiko Nakamae. 2002. “Biomolecule-sensitive hydrogels”. *Advanced Drug Delivery Reviews* 54(1):79-98. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00241-1.
- Mukhopadhyay, Ashis, ve Steve Granick. 2001. “Micro- and nanorheology”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6(5):423-29. doi: 10.1016/S1359-0294(01)00119-4.
- Naficy, Sina, Joselito M. Razal, Philip G. Whitten, Gordon G. Wallace, ve Geoffrey M. Spinks. 2012. “A pH-Sensitive, Strong Double-Network Hydrogel: Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylates–Poly(Acrylic Acid)”. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50(6):423-30. doi: 10.1002/polb.23016.

- Nakayama, Masamichi, Teruo Okano, ve Françoise M. Winnik. 2025. “Poly(N-isopropylacrylamide)-based Smart Surfaces for Cell Sheet Tissue Engineering”. *Merck*. Geliş tarihi 04 Ocak 2025 (https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/polymer-synthesis/poly-n-isopropylacrylamide?utm_source=chatgpt.com).
- Nguyen, Kytai Truong, ve Jennifer L. West. 2002. “Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications”. *Biomaterials* 23(22):4307-14. doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00175-8).
- Ni, Xiping, Alan Cheng, ve Jun Li. 2008. “Supramolecular hydrogels based on self-assembly between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and α -cyclodextrin”. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 88A(4):1031-36. doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31906>.
- Odian, George. 2004. *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons.
- Ogawa, Kei-Ichi, Masumi Hyuga, Tomoko Okada, ve Norihiko Minoura. 2012. “Development of lipid A-imprinted polymer hydrogels that selectively recognize lipopolysaccharides”. *Biosensors and Bioelectronics* 38(1):215-19. doi: [10.1016/j.bios.2012.05.028](https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.05.028).
- Okano, Teruo. 1993. “Molecular Design of Temperature-Responsive Polymers as Intelligent Materials”. Ss. 179-97 içinde *Responsive Gels: Volume Transitions II* *Responsive Gels: Volume Transitions II. Advances in Polymer Science*, 110, editör K. Dušek. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Okay, Oguz, Manfred Kurz, Karin Lutz, ve Werner Funke. 1995. “Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-Radical Cross-Linking Polymerization of 1,4-Divinylbenzene”. *Macromolecules* 28:2728-37.
- Oppermann, Wilhelm, Brigitte Lindemann, ve Bettina Vögerl. 2002. “Network Inhomogeneities in Polymer Gels”. Ss. 37-50 içinde *Polymer Gels*. C. 833, ACS Symposium Series. American Chemical Society.
- Ostuni, Emanuele, Robert G. Chapman, R. Erik Holmlin, Shuichi Takayama, ve George M. Whitesides. 2001. “A Survey of Structure–Property Relationships of Surfaces that Resist the Adsorption of Protein”. *Langmuir* 17(18):5605-20. doi: [10.1021/la010384m](https://doi.org/10.1021/la010384m).
- Pelton, Robert. 2000. “Temperature-sensitive aqueous microgels - ScienceDirect”. *Advances in Colloid and Interface Science* 85(1):1-33. doi: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00023-8).
- Peppas, N. A., P. Bures, W. Leobandung, ve H. Ichikawa. 2000. “Hydrogels in pharmaceutical formulations”. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 50(1):27-46. doi: [10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4).

- Peppas, Nikolaos A., ve Atul R. Khare. 1993. "Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release". *Advanced Drug Delivery Reviews* 11(1):1-35. doi: 10.1016/0169-409X(93)90025-Y.
- Peppas, Nikolaos A., Antonios G. Mikos, Barbara D. Barr-Howell, Buddy D. Ratner, Wayne R. Gombotz, Allan S. Hoffman, ve Thomas A. Horbett. 1986. *Hydrogels in medicine and pharmacy*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Perrin, Jean. 1909. "MOUVEMENT BROWNIEN ET RÉALITÉ MOLÉCULAIRE". *Annales de chimie et de physique*.
- Pine, D. J., D. A. Weitz, J. X. Zhu, ve E. Herbolzheimer. 1990. "Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit". *J. Phys. France* 51(18):2101-27. doi: <https://doi.org/10.1051/jphys:0199000510180210100>.
- Prime, Kevin L., ve George M. Whitesides. 1991. "Self-Assembled Organic Monolayers: Model Systems for Studying Adsorption of Proteins at Surfaces". *science* 252(5009):1164-67. doi: <https://doi.org/10.1126/science.252.5009.1164>.
- Qiu, Yong, ve Kinam Park. 2001. "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery". *Advanced Drug Delivery Reviews* 53(3):321-39. doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00203-4).
- Rastello De Boisseson, M., M. Leonard, P. Hubert, P. Marchal, A. Stequert, C. Castel, E. Favre, ve E. Dellacherie. 2004. "Physical alginate hydrogels based on hydrophobic or dual hydrophobic/ionic interactions: Bead formation, structure, and stability". *Journal of Colloid and Interface Science* 273(1):131-39. doi: 10.1016/j.jcis.2003.12.064.
- Reddy, N. Narayana, K. Varaprasad, S. Ravindra, G. V. Subba Reddy, K. M. S. Reddy, K. M. Mohan Reddy, ve K. Mohana Raju. 2011. "Evaluation of blood compatibility and drug release studies of gelatin based magnetic hydrogel nanocomposites". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 385(1):20-27. doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.05.006.
- Rudolph, Natalie, ve Milena Riedl. 2020. "Elyaf Takviyeli Epoksinin Viskoelastik Özelliklerinin Ölçülmesi". *NETZSCH - Analiz ve Test. Termal Analiz, Reoloji ve Yangın Testlerinde Lider*. Geliş tarihi 04 Ocak 2025 (<https://analyzing-testing.netzsch.com/tr/blog/2020/fiber-takviyeli-epoksinin-viskoelastik-ozelliklerinin-olculmesi>).
- Savin, Thierry, ve Patrick S. Doyle. 2005. "Static and Dynamic Errors in Particle Tracking Microrheology". *Biophysical Journal* 88(1):623-38. doi: 10.1529/biophysj.104.042457.
- Savin, Thierry, ve Patrick S. Doyle. 2007. "Electrostatically Tuned Rate of Peptide Self-Assembly Resolved by Multiple Particle Tracking". *Soft Matter* 3(9):1194-1202. doi: 10.1039/B700434F.

- Schmaljohann, Dirk. 2006. "Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery". *Advanced Drug Delivery Reviews* 58(15):1655-70. doi: 10.1016/j.addr.2006.09.020.
- Schröder, U. P., ve W. Oppermann. 1993. "Mechanical and Stress-Optical Properties of Strongly Swollen Hydrogels". *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 76(1):63-74. doi: 10.1002/masy.19930760109.
- Shibayama, Mitsuhiro. 1998. "Spatial Inhomogeneity and Dynamic Fluctuations of Polymer Gels". *Macromolecular Chemistry and Physics* 199(1):1-30. doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(19980101)199:1<1::AID-MACP1>3.0.CO;2-M.
- Shin, Heungsoo, P. Quinten Ruhé, Antonios G. Mikos, ve John A. Jansen. 2003. "In vivo bone and soft tissue response to injectable, biodegradable oligo(poly(ethylene glycol) fumarate) hydrogels". *Biomaterials* 24(19):3201-11. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00168-6.
- Slopek, Ryan P., Haris K. McKinley, Clifford L. Henderson, ve Victor Breedveld. 2006. "In situ monitoring of mechanical properties during photopolymerization with particle tracking microrheology". *Polymer* 47(7):2263-68. doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.095.
- Spero, Richard Chasen, Rachel K. Sircar, Ryan Schubert, Russell M. Taylor, Alisa S. Wolberg, ve Richard Superfine. 2011. "Nanoparticle Diffusion Measures Bulk Clot Permeability". *Biophysical Journal* 101(4):943-50. doi: 10.1016/j.bpj.2011.06.052.
- Squires, Todd M., ve Thomas G. Mason. 2010. "Fluid Mechanics of Microrheology". *Annual Review of Fluid Mechanics* 42(Volume 42, 2010):413-38. doi: 10.1146/annurev-fluid-121108-145608.
- Stein, R. S. 1969. "The Determination of the Inhomogeneity of Crosslinking of a Rubber by Light Scattering". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 7(9):657-60. doi: 10.1002/pol.1969.110070905.
- Süren, Fulya. 2010. "Haşhaş tohumu ezmesi ve üzüm pekmezi karışımlarının reolojik özellikleri". yüksek Lisans, Pamukkale Üniversitesi, Ulusal Tez Merkezi.
- Tauer, Klaus, Daniel Gau, Susanne Schulze, Antje Völkel, ve Rumiana Dimova. 2009. "Thermal Property Changes of Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgel Particles and Block Copolymers". *Colloid and Polymer Science* 287(3):299-312. doi: 10.1007/s00396-008-1984-x.
- Tsien, Roger Y. 1998. "THE GREEN FLUORESCENT PROTEIN". *Annual Review of Biochemistry* 67(Volume 67, 1998):509-44. doi: 10.1146/annurev.biochem.67.1.509.
- Tsuji, Hideto, Mao Hosokawa, ve Yuzuru Sakamoto. 2012. "Ternary Stereocomplex Formation of One l-Configured and Two d-Configured Optically Active Polyesters, Poly(l-2-hydroxybutanoic acid), Poly(d-2-hydroxybutanoic acid),

- and Poly(d-lactic acid)". *ACS Macro Letters* 1(6):687-91. doi: <https://doi.org/10.1021/mz300155f>.
- Valentine, M. T., P. D. Kaplan, D. Thota, J. C. Crocker, T. Gisler, R. K. Prud'homme, M. Beck, ve D. A. Weitz. 2001. "Investigating the microenvironments of inhomogeneous soft materials with multiple particle tracking". *Physical Review E* 64(6):061506. doi: 10.1103/PhysRevE.64.061506.
- Valentine, M. T., Z. E. Perlman, M. L. Gardel, J. H. Shin, P. Matsudaira, T. J. Mitchison, ve D. A. Weitz. 2004. "Colloid Surface Chemistry Critically Affects Multiple Particle Tracking Measurements of Biomaterials". *Biophysical Journal* 86(6):4004-14. doi: 10.1529/biophysj.103.037812.
- Van Tomme, Sophie R., Mies J. van Steenberg, Stefaan C. De Smedt, Cornelus F. van Nostrum, ve Wim E. Hennink. 2005. "Self-gelling hydrogels based on oppositely charged dextran microspheres". *Biomaterials* 26(14):2129-35. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.05.035.
- Vora, Ankit, Baoqing Zhao, David To, Joy Y. Cheng, ve Alshakim Nelson. 2010. "Blends of PS-PMMA Diblock Copolymers with a Directionally Hydrogen Bonding Polymer Additive | Macromolecules". *Macromolecules* 43(3):1199-1202. doi: <https://doi.org/10.1021/ma902280e>.
- Waigh, T. A. 2005. "Microrheology of Complex Fluids". *Reports on Progress in Physics* 68(3):685. doi: 10.1088/0034-4885/68/3/R04.
- Wartelle, Corinne, Wolfgang Schuhmann, Andrea Blöchl, ve Fethi Bedioui. 2005. "Integrated compact biocompatible hydrogel-based amperometric sensing device for easy screening of drugs involved in nitric oxide production by adherent cultured cells". *Electrochimica Acta* 50(25):4988-94. doi: 10.1016/j.electacta.2004.12.048.
- Wu, Chi, ve Xiaohui Wang. 1998. "Globule-to-Coil Transition of a Single Homopolymer Chain in Solution". *Physical Review Letters* 80(18):4092-94. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4092.
- Wu, Pei-Jung, Irina V. Kabakova, Jeffrey W. Ruberti, Joseph M. Sherwood, Iain E. Dunlop, Carl Paterson, Peter Török, ve Darryl R. Overby. 2018. "Water Content, Not Stiffness, Dominates Brillouin Spectroscopy Measurements in Hydrated Materials". *Nature Methods* 15(8):561-62. doi: 10.1038/s41592-018-0076-1.
- Yang, Liangrong, ve Huizhou Liu. 2013. "Stimuli-responsive magnetic particles and their applications in biomedical field". *Powder Technology* 240:54-65. doi: 10.1016/j.powtec.2012.07.007.
- Yavuz, Mustafa Selman, Fatih Buyukserin, Zuleyha Zengin, ve Sevket Tolga Camli. 2011. "Thermoresponsive oligo(ethylene glycol) methacrylate colloids with

- antifouling surface properties”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 49(22):4800-4808. doi: <https://doi.org/10.1002/pola.24927>.
- Yazici, Ilknur, ve Oguz Okay. 2005. “Spatial inhomogeneity in poly(acrylic acid) hydrogels”. *Polymer* 46(8):2595-2602. doi: 10.1016/j.polymer.2005.01.079.
- Yoon, Jeong Ae, Sidi A. Bencherif, Burak Aksak, Eun Kyung Kim, Tomasz Kowalewski, Jung Kwon Oh, ve Krzysztof Matyjaszewski. 2011. “Thermoresponsive Hydrogel Scaffolds with Tailored Hydrophilic Pores”. *Chemistry – An Asian Journal* 6(1):128-36. doi: 10.1002/asia.201000514.
- Zhang, Junping, ve Aiqin Wang. 2009. “pH- and thermo-responsive dispersion of single-walled carbon nanotubes modified with poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid)”. *Journal of Colloid and Interface Science* 334(2):212-16. doi: 10.1016/j.jcis.2009.03.074.
- Zhang, Li Fang, De Juan Yang, He Chun Chen, Rui Sun, Liang Xu, Zuo Chun Xiong, Thirumala Govender, ve Cheng Dong Xiong. 2008. “An ionically crosslinked hydrogel containing vancomycin coating on a porous scaffold for drug delivery and cell culture”. *International Journal of Pharmaceutics* 353(1):74-87. doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.11.023.
- Zhang, Rhongsheng, Mingguo Tang, Adrian Bowyer, Robert Eiseenthal, ve John Hubble. 2005. “A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel”. *Biomaterials* 26(22):4677-83. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.11.048.
- Ziemann, F., J. Rädler, ve E. Sackmann. 1994. “Local Measurements of Viscoelastic Moduli of Entangled Actin Networks Using an Oscillating Magnetic Bead Micro-Rheometer”. *Biophysical Journal* 66(6):2210-16. doi: 10.1016/S0006-3495(94)81017-3.

ÖZGEÇMİŞ

GİZEM BÜŞRA GÖK

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2019-2025	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2010-2014	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Yök 100/2000 Bursiyeri	Akdeniz Üniversitesi
2019-2023	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
TÜBİTAK Proje Bursiyeri No:	Akdeniz Üniversitesi
(116M396)	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya
01.06.2017-01.06.2019	

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Gök G.B., Dağtaş R., Bayrak O., (2024). The molecular potential for the cluster decay. Modern Physics Letters A, DOI: 10.1142/S021773232450214

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Isarc international science and art research center, ‘Flyback Converters In Modern Electrical Small Home Appliances: Design And Performance Enhancements’, 16 Ağu 2024

2-Orclever Proceedings of Research and Development, ‘The Role Of Air Flow Optimization For Battery Life And Performance In Cordless Stick Vacuum CleanersThe Role Of Air Flow Optimization For Battery Life And Performance In Cordless Stick Vacuum Cleaners’, 31 Ara 2023

3-Europen Journal of Engineering And Applied Sciences , ‘A Variational Problem for the Power Factor in Capacitance Charging ProcessA Variational Problem for the Power Factor in Capacitance Charging Process’, 31 Ara 2023

4-9th International asian congress on contemporary sciences, ‘Şarjlı Dik Süpürgelerde Hava Sirkülasyonu Tasarımının Batarya Yönetim Sistemi Ve Süpürge Verimliliği Üzerine Etkisi’ , 2 Ara 2023

5-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 Keller G.B. vd., ‘Gamma-ray Spectroscopy’ International Workshop on Acceleration and

6-Application of Heavy Ions, Warsaw/Poland, Şubat 23- Mart 10, 2013