HİDROKSİPROPİLSELÜLOZ / POLİ(ETİLEN İMİN) İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gamze ŞENGÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2006
ANKARA

Gamze ŞENGÜL tarafından hazırlanan " HİDROKSİPROPİLSELÜLOZ / POLİ(ETİLENİMİN) İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ " adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bekir SALİH
Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Üye : Doç. Dr. Nursel DİLSİZ
Üye : Prof. Dr. Senay TASÇIOĞLU
Üye : Doç. Dr. Murat ŞEN

Tarih: 14/12/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğun, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gamze ŞENGÜL

HİDROKSİPROPİLSELÜLOZ / POLİ(ETİLEN İMİN) İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,YAPI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gamze ŞENGÜL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2006

ÖZET

Sulu çözeltilerinden dökme metoduyla poli(etilenimin) (PEİ) ve hidroksipropilselüloz (HPC)'dan oluşan bir seri blend filmler hazırlanmıştır. Elde edilen blend filmlerinin tümü çıplak gözle optik olarak şeffaftır. Bu blend filmler Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR), Raman spektroskopisi, Nükleer Manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve değme açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. HPC ve PEİ blendlerindeki karışabilirlik termal analiz sonuçları ile tespit edilmiştir. ATR-FTIR çalışması HPC'un –OH grupları ve PEİ'in –NH grupları arasında intermoleküler hidrojen bağı etkileşimleri olduğunu göstermiştir. Blendler homopolimerleriyle karşılaştırıldığında iyi mekanik özellikler sergilemiştir. Ayrıca bu blendlerin tavlanma hali ATR-FTIR, AFM ve su değme açısı ölçümleri ile çalışılmıştır. ATR-FTIR ve su değme açısı verileri blend sistemlerinde yüksek zincir esnekliğine sahip PEİ bileşeninin yüzeyde biriktiğini yada zenginleştiğini göstermiştir. Diğer taraftan düşük zincir esnekliğine sahip HPC bileşeninin cam yüzeyinde olduğu saptanmış ve filmlerde tavlanma sıcaklığı ile artmıştır. PEİ bileşenlerinin yüzeyde birikme davranışı blendlerin yüzey morfolojilerinin

gözlendiği AFM görüntüsü ile de belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : İnterpolimer kompleksi, Poli(etilen imin), Hidroksipropilselüloz, H-Bağı
Sayfa Adedi : 84
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Tuncer ÇAYKARA

PREPARATION AND INVESTIGATION OF STRUCTURE, SURFACE PROPERTIES OF HYDROXYPROPYLCELLULOSE / POLY(ETHYLENIMINE) INTERPOLYMER COMPLEXES

(M.Sc. Thesis)

Gamze ŞENGÜL

GAZI UNIVERSTY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

December 2006

ABSTRACT

A serious blend films composed of hydroxypropylcellulose (HPC) and poly(ethylene imine) (PEI) were prepared via casting from aqueous solutions. All the obtained blend films were optically clear to the naked eye. These blend films were characterized by tensile strength test, Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR), Raman spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{1}H-NMR), Atomic Force Microscopy (AFM) and contact-angle measurements. ATR-FTIR study showed that there is the intermolecular hydrogen bonding interactions between the –OH groups of HPC and –NH groups of PEI. The blends exhibited good mechanical properties compared to those of homopolymers. In addition, annealing behavior of these blends was studied by ATR-FTIR, AFM and water contact angle measurements. ATR-FTIR and water contact angle data indicated that the PEI components with high chain flexibility of these blend systems were accumulated or enriched mainly on the air-side surface and that on the other hand, HPC components with low chain flexibility were oriented to the glass-side surface and they inside of the films increasing with annealing temperature. The surface accumulation behavior of the PEI components was further confirmed by AFM

image observation of the surface morphology of these blends.

Science Code : **201.1.117**
Key Words : **Interpolymer complex, Poly(ethylenimine), Hydroxypropylcellulose, H-Bonding**
Page Number : **84**
Adviser : **Associated Professor Dr. Tuncer ÇAYKARA**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgilerinden yararlandığım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca beni her konuda destekleyen, her zaman moral kaynağım olan anneme ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

ATR-FTIR ve RAMAN spektroskopisi ölçüm ve yorumlarında bilgilerinden yararlandığım, tezime çok büyük katkı sağlayan arkadaşım Serkan DEMİRCİ'ye çok çok teşekkür ederim.

Değme açısı ölçümlerinde bana yardımcı olan Burcu BAŞER arkadaşıma ve hocam Eylem TURAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR 4

2.1. Polimer Karışımları 4

2.1.1. Termodinamik teoriler 6

2.2. İnterpolimer Kompleksleri 7

2.2.1. Polielektrolit kompleksler 8

2.2.2. Hidrojen bağlı kompleksler 10

2.2.3. Stereo kompleksler 12

2.2.4. Yük aktarım kompleksleri 12

2.3. Hidroksipropilselüloz 13

2.4. Poli(etilen imin) 17

2.5. Yüzey Analizi 20

2.5.1. Yüzey karakterizasyon yöntemleri……..... 21

2.5.2. Yüzey kirlenmesi ……..... 22

Sayfa

2.5.3. Değme açısı teori ve hesaplamaları 23

2.6. Gerilme Uzama Testleri 29

2.7. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) 37

3. DENEYSEL KISIM 40

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 40

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Yöntemleri 40

3.2.1. HPC/PEİ interpolimer kompleks filmlerinin hazırlanması 40

3.2.2. Attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi 41

3.2.3. RAMAN spektroskopisi 41

3.2.4. ^{1}H-NMR spektroskopisi 42

3.2.5. Germe-uzama testleri 42

3.2.6. Değme açısı (contact angle) analizleri 42

3.2.7. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) 42

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44

4.1. HPC/PEİ İnterpolimer Kompleksleri 45

4.1.1. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu 45

4.1.2. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin RAMAN spektrumu 49

4.1.3. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrumu 51

4.1.4. Mekanik karakterizasyon 53

4.1.5. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yüzey karakterizasyonu 58

4.2. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan HPC/PEİ İnterpolimer Kompleksleri 61

Sayfa

4.2.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan HPC/PEİ interpolimer kompleksl erinin yapısal karakterizasyonu 61

4.2.2. Tavlanan HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin su değme açıları 63

4.2.3. Yüzey morfolojisi 68

5.SONUÇLAR 74

KAYNAKLAR 77

ÖZGEÇMİŞ 84

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Çözelti davranışları 6

Çizelge 2.2. Hidrojen bağlı interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri 10

Çizelge 2.3. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20 ºC'da yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m^2) 27

Çizelge 4.1. HPC/PEİ filmlerinin değme açısı sonuçları 59

Çizelge 4.2. Kullanılan sıvıların yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2) 60

Çizelge 4.3. HPC/PEİ filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2) 60

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan %40'lık PEİ filmlerinin su değme açısı değerleri 65

Çizelge 4.5. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinde PEİ miktarı ile su değme açılarının (θ) değişimi 67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı 13

Şekil 2.2. Hidroksipropilselülozun kimyasal yapısı 14

Şekil 2.3. Poli(etilen imin) 'in kimyasal yapısı 17

Şekil 2.4. Elastik deformasyonda boyut değişimi 30

Şekil 2.5. Ani elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi 31

Şekil 2.6. Kauçuk-elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi 32

Şekil 2.7. Plastik deformasyonun şematik gösterimi 32

Şekil 2.8. Plastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi 33

Şekil 2.9. Değişik özelliklere sahip polimerlerin gerilim direnci-uzama eğrileri 34

Şekil 4.1. PEİ ve HPC polimerlerinin oluşturduğu interpolimer kompleksinin olası yapısı 44

Şekil 4.2. HPC, PEİ ve HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ATR-FTIR spektrumları 45

Şekil 4.3. HPC/PEİ interpolimer komplekslerindeki -OH gerilme bandındaki değişim 47

Şekil 4.4. HPC/PEİ interpolimer komplekslerindeki -NH ve $-NH_2$ eğilme bandlarındaki değişimi 48

Şekil 4.5. HPC, PEİ ve HPC/PEİ filmlerinin RAMAN spektrumları 50

Şekil 4.6. ^{1}H-NMR Spektrumları 52

Şekil 4.7. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile gerilim direncinin değişimi 53

Şekil 4.8. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile % uzamanın değişimi 54

Şekil 4.9. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile dayanıklılığın değişimi 55

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.10. HPC ve HPC/PEİ komplekslerine ait gerilim direnci-% uzama eğrileri 56

Şekil 4.11. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile elastik modülün değişimi 57

Şekil 4.12. HPC ve tavlanan HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ATR-FTIR spektrumları 62

Şekil 4.13. Tavlanan HPC/PEİ interpolimer komlekslerinin $–NH_2$ ve –NH eğilme bandlarındaki değişim 63

Şekil 4.14. Tavlanan filmlerin sıcaklık-(θ) grafiği 66

Şekil 4.15. %PEİ-(θ) grafiği 66

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. AFM görünümü 38

Resim 4.1. Saf HPC filmin (5x5) AFM görüntüleri 69

Resim 4.2. %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin AFM görüntüleri 70

Resim 4.3. 80^{o}C'de tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin AFM görüntüleri 72

Resim 4.4. 150^{o}C'de tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin AFM görüntüleri 73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
γ	Yüzey enerji bileşeni
Kısaltmalar	**Açıklama**
PEİ	Poli(etilen imin)
HPC	Hidroksipropilselüloz
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
˚C	Santigrat
KC	Kappa karaginan
IC	İota karaginan
KTS	Kitosan
N-a-PPO	Naftahoksazin işlevsel poli(propilenoksit)
RMS	Yüzey pürüzlülüğü değeri
Contact angle	Değme Açısı

1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin doğal polimerlerden daha basit yapıya sahip olmaları nedeniyle, yaşayan hücrelerde karışık reaksiyonlar sonucu meydana gelen fonksiyonel olaylar, yapay polimerler kullanılarak daha kolay belirlenebilir. Bu nedenledir ki doğal polimerler ile sentetik polimerler arasında interpolimer komplekslerinin oluşumu, bileşenlerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve canlı yapılarda meydana gelen bazı karmaşık olayların (DNA'nın kendini eşlemesi, enzimlerin seçimli reaktiflikleri, antijen/antikor reaksiyonları, vb.) mekanizmalarının daha anlaşılması için yararlı bir yöntem olarak görülmektedir [1].

İnterpolimer kompleksleri, özellikle medikal alanlarda kullanıldığı için kompleks polimerlerin biyouyumluluğu oldukça önemlidir. İnterpolimer komplekslerinin başlıca uygulama alanları şu şekilde verilebilir; dermatolojik sistemlerde, kan torbalarının yapımında, yara kaplayıcılarda, diş hekimliği materyallerinde, göz hekimliği, kontrollü ilaç salımı, antikanser bileşikleri ve proteinleri, endüstriyel su arıtma sistemleri, mevcut maddelerin son özelliklerinin modifikasyonu, genetik modifiye ediciler vb.

Sentetik ve doğal polimerlerden oluşturulan karışımlar, bu karışımları oluşturan saf polimerlere göre daha iyi biyo uyumluluk ve mekanik özellikler gösterirler. Buna örnek olarak; nişasta/poli(vinilalkol) (PVA) [2], selülozdiasetat/ poli(N-vinil-2-pirolidon) [3], kapa-karragenan/poli(diallildimetilamonyumklorür) [4], kitosan/poli(N-vinil-2-pirolidon), kitosan/ PVA, kitosan/poli(etilen oksit) [5], agar/poli(N-vinil-2-pirolidon)/poli(etilen glikol) [6], aljinat/Poli(N-izopropilakrilamit) [7], çinko perklorat / PVP [8], β-kitin/ PVA [9] ve poli(N-izopropilakrilamit)/ PVA, PVP, poli(akrilikasit) (PAA) [10] verilebilir.

İnterpolimer kompleksleri ile ilgili çalışmalar literatürde geniş yer tutmaktadır. Örneğin, poli(karboksilik asit) ile suda çözünebilen non-iyonik polisakkaritlerin

interpolimer kompleksleri elde edilmiş ve uygulamaları incelenmiştir [11]. Bununla birlikte, poli(akrilik asit) ve hidroksipropilselüloz'a dayalı interpolimer kompleksleri ve karışımları hazırlanarak elde edilen ürünlerin morfolojileri ve ısısal karakterizasyonları incelenmiştir [12]. Ayrıca, Poli(etilen oksit) ve Novalak reçinesi arasında oluşan çapraz bağlı interpolimer komplekslerinin oluşumları incelenmiştir[13]. Yapılan diğer bir çalışmada, poli(akrilik asit) ve metilselüloz arasında oluşturulan interpolimer kompleksinin reolojik özellikleri araştırılmıştır. Bununla birlikte, kitosan ve poli(akrilik asit) interpolimer kompleksleri oluşumu için gerekli elverişli koşullar araştırılmıştır [14]. Başka bir çalışmada ise, karboksimetilselüloz ve kitosanın, poli(amfolitik) hidrojel interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır [15]. Ayrıca, doğal kauçuk ve poli(metilmetakrilat) arasındaki interpolimer komplekslerinin oluşumu incelenmiştir [16]. Bir başka çalışmada ise poli(etilen oksit) sodyum alginat arasındaki interpolimer kompleksleri hazırlanarak incelenmiştir [17]. Ayrıca, poli(akrilik asit), poli(vinilamin), poli(1-aminoakrilik asit) ve poli(1-asetilaminoakrilik asit) arasındaki interpolimer kompleksleri hazırlanarak incelenmiştir [18].

Bu bilgilerden yararlanılarak hazırlanan bu çalışmada, hidroksipropilselüloz (HPC) / poli(etilen imin) (PEİ) interpolimer kompleksleri hazırlanarak yüzey özellikleri incelenmiştir. Hidroksipropilselüloz, selülozun suda çözünen kullanışlı eteridir. Bundan dolayı endüstriyel alanda uygulama bulmuştur. Metil metakrilat (MMA) ile yapılan kopolimerleri ilaç salım materyali olarak kullanım alanı bulmaktadır. Poli(etilen imin) (PEİ) suda çözünen bir poliamindir.

Bu çalışmada, interpolimer kompleks oluşumu ve HPC/PEİ kompleksleşme mekanizması araştırılmıştır. PEİ'in değişen miktarlarının interpolimer kompleksleşmelerine etkisi de incelenerek farklı bileşimlerde HPC/PEİ interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır. HPC/PEİ interpolimer kompleks oluşumunu incelemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kompleks oluşumunun yapısal karakterizasyonları için Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared

(ATR-FTIR) spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve ^{1}H-NMR kullanılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda tavlanan (80°C, 100°C, 120°C, 150°C) %40(m/m) PEİ'in ATR-FTIR spektrumları alınmış ve değme açısı ölçümleri ile yüzeyde PEİ zenginleşmesi incelenmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan komplekslerin kütlece değişen PEİ yüzdelerine göre mekanik kararlılıkları, gerilim-uzama testleri ile incelenmiştir. Çalışmanın son bölümünde ise HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yüzey analizleri, değme açısı (contact angle) analizleri ve Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) tekniği ile incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Polimer Karışımları

Polimer karışımları çok sayıda uygulama alanı bulduğundan bilim adamlarının ilgisini çekmektedir [19]. Polimer karışımları yeni materyaller oluşturarak optik, kimyasal ya da mekanik dayanımları arttırır [20]. Polimer karışımlarının yapı kontrolü karışımların makroskobik özelliklerini düzeltmek için gereklidir. Polimer zincirlerindeki yönelme polimer karışımlarının fiziksel özelliklerindeki düzenlenme için önemli faktördür.

Polimerlerin farklı polimerler, plastikleştiriciler ya da seyrelticiler ile uyumlu bir şekilde karışım oluşturduğu varsayılmaktadır. Karışımın uyumlu olup olmadığına her zaman berraklığına bakılarak karar verilemez [21].

Şeffaf filmlerin oluşturulmasında uyum için genel kriter farklı bileşenlerin kırılma indisi dengeli olmalıdır. Bu, polimer moleküllerinin ışığın dalga boyundan daha küçük farklı bölgelerde çok iyi dağılmış olmalarını ifade eder. Örneğin; bileşenlerin karışması halinde çok küçük farklar gözlenmelidir. Eğer çok iyi karışmış bir karışım elde etmek zorsa uyumlu karışım oluşmamış gibi görünebilir. Bu durumda yüksek molekül ağırlıklı iki polimer karıştırılabilir ya da çok akışkan ortamda çok viskoz bir sıvının küçük miktarı dağıtılabilir.

Karışan polimer karışımları oluşturmadaki diğer temel kural karışımın tek camsı geçiş sıcaklığı (Tg) sergilemesidir. Polimer uyumlu seyreltici ile karıştığında camsı hal-kauçuğumsu hal geçiş aralığı genişler ve Tg düşük sıcaklıklara kayar. Genellikle karışımdaki iki polimer birbirine zayıf kuvvetlerle bağlı olduğu için polimer karışımının Tg değeri beklenen değerden daha da düşük olmaktadır. Tg değerinde olduğu gibi karışımın mekanik özellikleri, kimyasal direnci yada ısıl özellikleri karışımdaki polimer miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir [22]. Homojen karışım, bileşenlerin Tg leri arasında tek bir değer gösterir. Bazı özelliğin ölçüm

değerleri, karışımın hazırlanmasına ya da filmler çözeltiden dökme ile oluşturulduğunda çözücü cinsine bağlılık gösterir.
Örneğin, A ve B polimeri ile polimer karışımı hazırlanıyorsa, Tg karışım içindeki A ve B polimerinin oranına bağlı olarak değişir. Eğer B polimerinin Tg değeri A polimerinin Tg değerinden yüksek ise, polimer karışımının Tg değeri karışım içindeki B polimerinin miktarının artmasıyla artar [22].

Heterojen karışımlar geniş Tg aralığına, iyi optik şeffaflığa sahiptirler. Karışımların uyumlu olup olmadığı ise kesin değildir. Eğer bileşenler birbiriyle çok iyi karışmamış ise karışım dengede değildir. Fakat kullanıcı sürekli yarı-kararlı hal ve gerçek karışım arasındaki ayrımı yapamayabilir.

Polimer karışımını oluşturan iki polimerin miktarlarında değişiklik yapıldığında farklı özelliklerdeki malzemeler elde edilir. Örneğin, poli(fenilen oksit) (PPO) ısıya oldukça dayanıklı bir polimerdir. Bu özelliğin avantajı olduğu gibi işlenme zorluğu gibi dezavantajı da vardır. Amorf polimerler genellikle Tg değerlerinden yüksek sıcaklıklarda işlenebilirler. Bu sayede yumuşak ve yapışkan hale gelebilir.

Birçok araştırmacı çözücü karışımlarındaki çözünmüş polimerlerin uyumluluğu hakkında çalışmaktadır. Bunun nedeni denge halinde yığın karışımının gerçek olup olmadığı kararsızlığının varolmasıdır. Uyumlu bileşenler çözücü karışımındaki çözeltilerde şeffaf faz sergilerken, uyumsuz polimerler çözelti aşırı seyreltik değilse faz ayrımı gösterirler.

Denge, seyreltik çözeltilerde ve uyumluluğun modern teorilerinin temelindeki çalışmalarda nispeten kolayca elde edilir. Bu teorilerin pratik problemlere uygulanması için gereken varsayım şöyle belirtilebilir; faydalı polimer karışımlarının varlığı karışımdaki maddelerin seçimini gerektirir ve uyumluluk karışımın termodinamik kararlılığının şartlarında olabilir.

Geçmiş yıllarda polimer karışımlarındaki polimer zincirlerinin kontrollü yönelmesi kapsamlı olarak çalışılmıştır. Çünkü tek bileşenli polimerik materyallerden oluşan ürünleri tek yönelme karakteri ile şekillendirmek mümkündür [23].

2.1.1. Termodinamik teoriler

Çözelti çeşitleri sınıflaması Çizelge 2.1. de özetlenmektedir. Termodinamik teoriler çözelti için ihtiyaç olarak varsayılmaktadır ve uyumluluk, karışım bileşenleri karıştığında negatif Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG_m) ifade etmektedir. Yani;

$$\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m < 0 \quad (2.1)$$

Burada ortak olan 'm' karışımın oluşumundaki karşılıklı hal değişimini ifade etmektedir ve diğer semboller her zamanki anlamlarında kullanılmaktadır. Hacim değişimi (ΔV_m) ya da entalpi değişimi (ΔH_m) olmadığı durumda ideal çözelti oluşturulur. İdeal çözeltinin özellikleri tamamen entropi sonucuna bağlıdır ve;

$$\Delta G_m=-T\Delta S_m \quad \text{(ideal çözelti)} \quad (2.2)$$

Şeklinde ifade edilebilir.

Çizelge.2.1. Çözelti davranışları [21]

Çözelti türü	ΔH_m	ΔS_m
İdeal	0	İdeal
Düzenli	≠0	İdeal
Termal olmayan	0	İdeal değil
Düzensiz	≠0	İdeal değil

Karışımın ideal entropisi ΔS_m;

$\Delta S_{m\ ideal} = -R\sum N_i \ln x_i$

(2.3)

x_i; karışımdaki i bileşeninin mol oranı

N_i; i türlerinin mol sayısı

Eş. 2.3 bütün türlerin rastgele karışımdaki entropi değişimini göstermektedir. Karışımdaki bileşenler eşitliğin doğru olması için benzer büyüklüğe ve şekle sahip olmalıdır [21].

2.2. İnterpolimer Kompleksleri

İnterpolimer kompleksleri bileşenleri arasında özel etkileşimlerin olduğu bir tür polimer karışımlarıdır. Makromoleküler zincirler, çözelti içinde, ideal durum dışında bir takım etkileşimlere uğrayabilirler. Elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, yük aktarımı gibi ikincil bağlanma kuvvetlerinin sebep olduğu, iki ya da ikiden fazla farklı makromoleküler zincirin birleşmesiyle elde edilen bileşikler, genellikle "*İnterpolimer kompleksleri"* olarak adlandırılır [24].

Biyolojide iki ya da üç kenarlı polinükleotidlerin oluşumu, virüs kabuklarındaki süper moleküler topluluklar ve kas kasılması gibi moleküler birleşmenin önemi göz önüne alındığında, sentetik moleküller içeren birçok polimer-polimer kompleksleşmesi yıllar boyunca çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Sentetik polimerlerin, biyopolimerlerden daha basit yapılara sahip olmalarından dolayı, yaşayan hücrelerde karışık reaksiyonlarla meydana gelen fonksiyonel olaylar, sentetik polimerler kullanılarak daha kolay anlaşılabilir. Bu nedenle, sentetik ve doğal polimerler arasında interpolimer kompleksi oluşumu, bileşenlerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve canlı yapılarda meydana gelen bazı karmaşık olayların (DNA'nın kendini eşlemesi, enzimlerin seçimli reaktiflikleri,

antijen/antikor reaksiyonları, vb.) mekanizmalarının daha anlaşılır hale getirilmesi için yararlı bir yöntem olarak görülmektedir.

İnterpolimer kompleksi oluşumu ile ilgili yapılan çalışmalarda dikkat edilmesi gereken bazı önemli noktalar aşağıda verildiği gibidir.

1. Deneysel bilgilerin toplanması yoluyla, interpolimer kompleksleri oluşum mekanizmasını kurmak ve aydınlatmak için temel teori ve yöntemi oluşturmak,

2. Polimer reaksiyon sistemlerinin ayırıcı özelliği olan "polimer etkisi"ni aydınlatmak,

3. Spesifik fiziksel ve kimyasal özellik ve fonksiyonellikler sergileyen polimer maddelerin yeni çeşitleri olarak, bileşen polimerlerden tamamen farklı bu polimer kompleksleri için kullanım alanları araştırmak [24].

İnterpolimer kompleksi oluşumunu etkileyen en önemli faktörler ise,

- pH
- Polimer zincir uzunluğu, stereo regülaritesi
- Termodinamik özellikleri (entalpi, entropi)
- Seçimlilik ve yer değiştirme reaksiyonları
- Katı hal özelliklerindeki değişimler
- İyonlarla etkileşim özellikleri

şeklinde sıralanabilir.

Makromoleküler zincirlerin, ideal hal dışında çözelti içerisinde etkileşim halinde olabileceği daha önce de belirtilmişti. İnterpolimer komplekslerini, genel olarak ana etkileşim kuvvetlerine göre dört gruba ayırmak mümkündür.

1. Polielektrolit kompleksler

2. Hidrojen bağlı kompleksler
3. Stereo kompleksler
4. Yük transfer kompleksleri

2.2.1. Polielektrolit kompleksler

Polielektrolit kompleksler, zıt yüklü polielektrolitlerin, yani polianyonlar ve polikatyonların karıştırılmasıyla, coulomb kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimler sonucu oluşurlar.

Polielektrolit kompleksler, zayıf ve kuvvetli polielektrolit çift türlerine bağlı olarak dört alt gruba ayrılırlar. Bu polielektrolit kompleksler, elektrokimyasal davranışları, hidrodinamik özellikleri, mikroiyon salımları, moleküler ağırlık değişimleri, dönme konformasyonu, dönme yarıçapı ve ürünlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile belirtilir ve analiz edilirler. Genel olarak, polielektrolit komplekslerin kompozisyonu, bileşenlerinin (fonksiyonel gruplarının) ayrışma derecesine bağlıdır. Bu nedenle kuvvetli poliasit ve polibaz sistemlerinde elde edilen kompleks bileşimi eşit orandadır. Diğer taraftan, zayıf polielektrolitler kullanıldığında bileşim, doğrudan ayrışma derecesine bağlıdır.

Polielektrolit kompleksler, genellikle ya polikatyonlar ve polianyonların sulu çözeltilerinin karıştırılmasıyla ya da uygun fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin polimer kalıpları üzerine polimerizasyonuyla oluşurlar. Polielektrolit komplekslerin oluşumu, bileşenlerin karakteristik özelliklerinden (yük yoğunluğu ve polimer zincirinin sertliği, iyonik bölgelerin pozisyonu) ve kimyasal çevreden (pH, iyonik kuvvet, sıcaklık, derişim) etkilenir. Ayrıca, polielektrolit etkileşimlerin incelenmesi, bazı biyolojik topluluklara benzerliklerinden dolayı, biyolojik olayların anlaşılmasına yardımcı olabilir [24].

Bu tür kompleksleşmeyle ilgili olarak yapılan çalışmalara literatürde çok sık rastlanmaktadır. Örneğin, kitosan ve poli(2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit) arasında yeni polielektrolit kompleksleri, bu polimerlerin sulu çözeltilerin karıştırılması ya da kitosan kalıbının üzerine serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır [25]. Bir çalışmada, kitosan ve karboksimetilselülozun interpolimer kompleksleri sentezlenmiştir [10]. Ayrıca, kitosanın tripolifosfat (TPP) ya da polifosfat (PP) ile interpolimer kompleksleri oluşumu ve bunun antikanser ilaçlarının kontrollü salımında kullanımı araştırılmıştır [26]. Poli(akrilik asit) ve metilselüloz arasında interpolimer kompleksinin reolojik özellikleri incelenmiştir [14]. Bununla birlikte, poli(vinil alkol) ve poli(diallildimetilamonyum klorür) arasında oluşan interpolimer etkileşimler seyreltik sulu çözeltilerde araştırılmıştır [27]. Bir başka çalışmada ise, poli(etilenimin) ile akrilamid-alkilakrilat kopolimerlerinin interpolimer komplekslerinin oluşumu ve termodinamik parametreleri incelenmekle birlikte interpolimer etkileşimler üzerinde kopolimerlerinin alkil grupları ve mikro yapılarının etkileri araştırılmıştır [28]. Poli(etilen glikol) ve poli(metakrilik asit)'in interpolimer kompleksleşmesinin incelendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır [29].

2.2.2. Hidrojen bağlı kompleksler

Hidrojen bağı içeren kompleksler, proton alan ve proton veren birimler taşıyan polimerlerin birleşiminden oluşurlar. Hidrojen bağı içeren komplekslerin oluşumu, polielektrolit komplekslerde kullanılan yöntemler ile incelenir. Bundan başka Infrared, Raman ve NMR gibi spektoskopik metotlar, bu amaçla kullanılan verimli analitik yöntemlerdir. Çizelge 2.2.'de hidrojen bağlı komplekslerle ilgili yapılan çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Hidrojen bağlı interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri [24]

Polimer A	Polimer B
Poli(karboksilik asit)	Poli(oksietilen)
Poli(karboksilik asit)	Poli(N-vinil 2-pirrolidon)
Poli(karboksilik asit)	Polivinil alkol
Poli(karboksilik asit)	Poliakrilamit
Poli(karboksilik asit)	Poli(1,2-dimetoksietilen)
Poli(karboksilik asit)	Poli(dimetiltetrametilen-fosforiktriamit)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinilmetileter)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinilbenzo-18-crown-6)
Polivinil alkol	Poli(N-vinil-2-pirrolidon)
Polivinil alkol	Poliakrilamit
Poliakrilat	Poli(oksietilen)

Çizelge 2.2.'ye ek olarak, hidrojen bağlanması etkileşimiyle oluşan interpolimer kompleksi çalışmalarına örnek olarak, Novalak reçinesi ve poli(etilen oksit)'in çapraz bağlı interpolimer kompleksi oluşumu verilebilir [13]. Diğer bir çalışma ise maleik asit – vinilasetat kopolimerlerinin poli(etilen glikol), poli(akrilamid) ve poli(N-izoprpilakrilamid) arasındaki interpolimer kompleksinin sentezidir [30]. Ayrıca kalıp polimer olarak poli(oksamer) kullanılmasıyla akrilik asitin kalıp polimerizasyonu yoluyla yeni bir mukoadhezif polimer hazırlanması sağlanmış ve poli(oksamer)'in eter grupları ve poli(akrilik asit)'in karboksil grupları arasındaki hidrojen bağlanmasıyla interpolimer kompleks oluşumu FT-IR ile kanıtlanmıştır [31]. Başka bir çalışmada ise, Novalak reçinesi ile poli(N-vinil-2-pirrolidon) arasındaki interpolimer kompleksi oluşumu araştırılmıştır [32]. Poli(akrilik asit) jeli ve lineer poli(etilen glikol) arasındaki interpolimer kompleksi oluşumu incelenmiştir [33]. Bununla birlikte, poli(akrilik asit)'in, poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(akrilamid), poli(etilen oksit), poli(vinilmetileter), poli(vinilalkol), poli(N-izopropilakrilamid), poli(2-hidroksietilvinileter), hidroksipropilselüloz ve hidrodksietilselüloz gibi çeşitli non-iyonik polimerler ile sulu sistemlerde kompleks oluşumuna inorganik tuzların

etkisi incelenmiştir [34]. Bu konu ile ilgili diğer bir çalışmada ise, poli(akrilik asit) ve hidroksipropilselüloz arasında hidrojen bağıyla interpolimer kompleksleri ve karışımlarının oluşumu gerçekleştirilerek morfolojik özellikleri ve ısısal karakterizasyonları araştırılmıştır [35]. Poli(karboksilik asit) ile suda çözünebilen non-iyonik polisakkaritlerin (metilselüloz, hidroksietilselüloz, hidroksipropilselüloz, hidroksipropilmetilselüloz, dekstran ve nişasta) hidrojen bağlanmasıyla interpolimer kompleks oluşumu ve oluşan komplekslerin biyouyumluluklarının incelendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır [36]. Poli(N-vinil-2-pirolidon) ve poli(stiren-ko-4-vinilfenilmetilfenilsilanol) arasındaki interpolimer kompleksleri ve karışımları hazırlanmıştır [37]. Vinilbütileter-akrilik asit, bütilvinil eter-etilen glikol'ün vinil eter ile kopolimerleri, akrilik asit-bütilvinil eter kopolimeri ve etilen glikol'ün poli(vinileter) ile arasında stokiyometrik interpolimer komplekslerinin ultra incelikte membranları ve kompozit filmleri sentezlenmiştir [38]. Bir başka çalışmada ise karbopol ve çeşitli derecelerdeki poli(N-vinil-2-pirolidon) arasındaki interpolimer kompleksi oluşumu ve adezyon kuvveti ve şişme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır [39]. Hidroksipropil selüloz ve maleik asit'in vinil asetat, akrilik asit ve stiren ile kopolimerlerinin arasındaki interpolimer komplekslerin varlığı türbidimetri, viskozimetri ve floresan ölçümleriyle ispatlanmıştır [40].

2.2.3. Stereo kompleksler

Stereo kompleksler, genel olarak van der Waals kuvvetleriyle, izotaktik ve sindiotaktik polimer çift türlerinin etkileşimi sonucunda gözlenir. Stereo kompleksler, yüksek düzeyde özel yapısal düzenlilik gösterirler. Stereo komplekslerinin oluşumunun belirlenmesinde kullanılan analitik metodlar özellikle de kompleks çözeltisinin hidrodinamik ve ürünün fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde diğer kompleks türlerinde kullanılan yöntemlerle aynıdır. Polar organik çözücülerde kompleks, bir çözelti olarak elde edilir ve kompozisyonu ([izotaktik]/[sindiotaktik] birimlerinin mol oranı) yaklaşık 1/2 kadardır. Tersine apolar çözücülerde kompleks jel olarak elde edilir, ancak kompozisyonu yine 1/2'dir [24].

2.2.4. Yük aktarım kompleksleri

Yük aktarım kompleksleri, elektron alan ve elektron veren polimerlerin yer aldığı sistemlerde yük transferleri sırasında meydana gelen etkileşimler yoluyla oluşur. Yük aktarım kompleksleri, genellikle UV-Görünür bölge spektrumlarıyla karakterize edilirler. Tekrarlanan birim oranı hemen hemen eşit orandadır. Bu tür intermoleküler komplekslerin oluşumu üzerine bugüne değin sadece birkaç teorik çalışma yapılmıştır. Bunun nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir :

1. Her bir ikincil bağlanma kuvvetinin katkısının açık bir biçimde ayrılamaması,

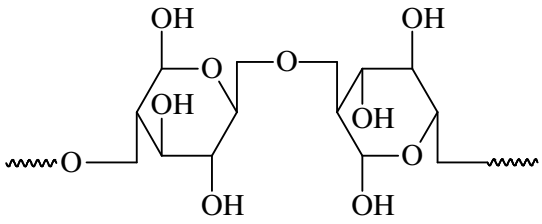
2. Sentetik polimerlerin genelde gelişigüzel molekül ağırlığı, taktisite, zincir sıralanması ve ikincil yapı göstermesi,

3. Biyopolimerlerin çok fazla fonksiyonel grup içermesi nedeniyle herbir bağ üzerinden karakterizasyonu sırasında o bağlara ait net bir karakterizasyonunun yapılamamasıdır.

Konuyla ilgili yapılan sayılı çalışmalara örnek olarak, poli (akrilik asit)-metal-poli(akrilamid) üçlü komplekslerinin elektriksel özelliklerinin ve yapısal karakterizasyonun incelenmesi verilebilir. Bu çalışmada kullanılan metal iyonları Er^{3+} ve La^{3+}'tür [41]. Bu konu ile ilgili diğer bir çalışmada ise, polimer-poli(pirol)-Ce(IV) interpolimer kompleksi hazırlanmıştır. Burada polimer olarak poli(akrilik asit), poli(N-vinil-2-pirolidon) ve akrilik asit ile vinil pirolidonun farklı komposizyonlardaki kopolimerleri kullanılmıştır [42]. Başka bir çalışmada da poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(akrilik asit) ve Cu^{2+} arasında interpolimer kompleksi oluşturulmuştur [43].

2.3. Hidroksipropilselüloz (HPC)

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir ve insanlar her dönem bu polimerleri değişik alanlarda kullanmışlardır. Çok farklı doğal polimerler vardır. Selüloz doğada en bol bulunan polimerdir. Selüloz bitkilerin temel yapı taşıdır. Odun hamuru, pamuk ve samanın başlıca bileşenidir. Tamamen hidroliz edilirse, glukoz verir. Selülozun molekül kütlesi 300.000 – 500.000 akb arasında olup, bu da 1800 – 3000 glukoz birimine karşılık gelir. İnsan dahil, pek çok hayvan β bağını koparacak enzime sahip değildir. Bu nedenle, selülozu sindiremez. Geviş getiren hayvanlarda ve termitlerde bulunan bazı bakteriler selülozu hidroliz edebilir ve yiyecek olarak kullanılmasını sağlarlar [44]. Şekil 2.1.'de selülozun kimyasal yapısı verilmiştir.



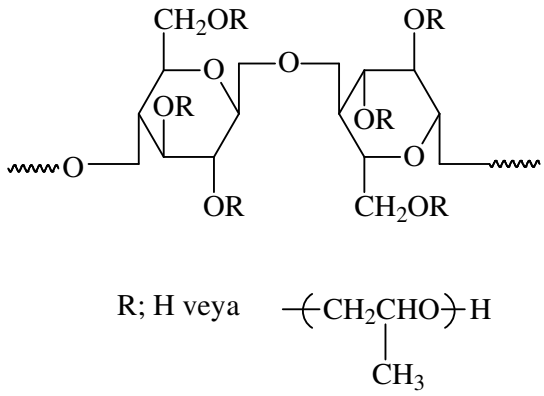
Şekil 2.1. Selülozun kimyasal yapısı

Hidroksipropilselüloz, selülozun suda çözünen kullanışlı eteridir. Hazırlanması(51);

Selüloz+NaOH ⟶ Na-selüloz

Na-selüloz + propilen oksit ⟶ Hidroksipropilselüloz

şeklindedir. Şekil 2.2.'de Hidroksipropilselülozun kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2. Hidroksipropilselülozun kimyasal yapısı

Hidroksipropilselüloz (HPC), selüloz türevidir, kaplama, kapsülleme, bağlanma materyalleri, köpük taşıyıcı, korunmuş koloitler ve yiyecek, ilaç, kağıt, seramikler ve plastik materyaller gibi çoğu materyallerde çöktürücü olarak uygulama alanını bulmaktadır. Bugünlerde ilaç endüstrisindeki birçok formül HPC'a dayanmaktadır. Örneğin; Japonya'da ki Aftach tabletleri HPC ve Akrilikasit'in homo ya da kopolimerlerine dayanarak Aptha tedavisi için kullanılmıştır. Bu tabletlerin iyi oral mukozal adezyon özelliklerinin ve kontrollü ilaç salımında önemli rolü olduğu kanıtlamıştır.

Yapılan bir araştırmada HPC ve maleik asitin vinilasetat (MAc-VA), akrilik asit (MAc-AA) ve Stiren (MAc-S) kopolimerleri arasında interpolimer kompleksinin varlığı türbidimetri, viskozimetri ve floresan ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Viskozite ölçümleri HPC ve maleik asit kopolimerleri arasında oluşan interpolimer kompleksi için sıkı bir ağ yapının olduğunu göstermektedir. HPC ve MAc-S arasındaki hidrojen bağının yanında güçlü hidrofobik kuvvetlerin görülmesi interpolimer kompleksinin varlığını güçlendirmektedir. İnterpolimer etkileşimlerin kuvvetinin şu şekilde arttığı tahmin edilmiştir; HPC:MAc-VA < HPC:MAc-AA < HPC:MAc-S. HPC ile MAc-VA ya da MAc-AA'in interpolimer kompleksleri 3 den büyük pH değerinde suda çözünürken, HPC ve MAc-S arasındaki interpolimer kompleksi 4,5 dan büyük pH değerinde suda çözünmektedir [42].

Hidrofilik polimerler kontrollü ilaç salımında matriks tabletler olarak fazlasıyla kullanılmaktadır. Hidroksipropil metilselüloz (HPMC) ve poli(etilen oksit) (PEO) 'in kombinasyonu, iki iyonik olmayan polimer, iyi matriks tablet sistem saf HPMC ile ilaç serbestleştirme karşılaştırma oranının modifikasyonuna izin vermektedir. Örneğin; HPMC/PEO sistemi geciktirmeli serbestleştirme oranını arttırmak için kullanılabilir. Kondo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada selülozda ki birincil hidroksil grubu ve metilselülozların, PEO deki eter oksijenine hidrojen bağı yapabildiğini düşünmüşlerdir. Benzer etkileşimler PEO ve HPMC un hidroksil grupları arasında da mümkündür. Bu amaçla PEO ve HPMC 'un karışımları spesifik polimer : polimer etkileşimleri için incelenmiştir. PEO'in kristalizasyonuna HPMC'un etkisi diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve geniş açılı X ışını kırınımı kullanılarak araştırılmıştır. Termodinamik etkileşim parametreleri karışımın Flory-Huggins teorisi kullanılarak su ve N,N-dimetil asetamid (DMAc) den dökülen filmler için hesaplanmıştır. Hesaplanan etkileşim parametreleri negatif olduğundan uyumlu karışım oluşmuştur ve hidrojen bağı etkileşimleri ortaya çıkmıştır. Hidrojen bağı suda dökülen filmlerde DMAc den dökülen filmelere göre daha az olmaktadır. Çünkü artan su etkileşim alanlarını koruyabilir. Yüksek sıcaklıklarda ısı kapasitesindeki geçiş isteğinde keskin azalma görülmektedir [46].

Sulu sistemlerin kontrollü reolojik özelliklerine hidrofobik modifiye edilmiş suda çözünür polimerlerin yiyecek, yağ geri kazanımı, kozmatik ve ilaç gibi teknolojik uygulama alanı olarak kullanımı yaygındır. Sentetik polimerlerle ilgili yapılan nadir çalışmalar hidrofobik sübstitüentlerin sayısı ve doğası arasında ki zincirin temel bilgisi ve onların reolojik özelliklerini sağlar. Sulu çözeltilerinde yüksek sıcaklıklarda tersinir sol-jel değişimi gösteren HPMC ve diğer selüloz eterlerinin eğilimi oldukça çok çalışılmıştır. Çözünürlük ve sıcaklık kaybında selüloz eter çözeltilerinin ısıtılması polimer ve/ya da jel oluşumunun çökelmesini sağlar. HPC; metoksi sübstitüentler içermeyen, jel yapısında olmayan ısınmayı hızlandırıcıdır. HPC, metil selüloza daha düşük jelleşme sıcaklığı ve HPMCun eşit çözeltisinde ve molekül ağırlığında sağlamlaştırıcı jeller oluşturur, hidroksipropil sübstitüentler

jelleşme davranışı gösterir. Bir araştırmada selüloz eter, HPMC'un sulu çözeltilerinin termal jelleşme davranışını araştırmak için Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR) ile PLS veri analizlerinin kullanımı anlatılmaktadır. İnfrared spektrumunun γ(CO) oranındaki spektroskopik değişimler jelleşmenin başlangıcını göstermekte, jelleşme sıcaklığı hakkında bilgi vermekte ve su hidrojen bağı ağına jel yapının etkisini açıklamaktadır. ATR arayüzeyindeki jelin içindeki su konsantrasyonun miktarına PLS veri analizlerinin kullanımı vurgulanmaktadır. Çözeltide ki selüloz eterin içinde intramoleküler hidrojen bağının üstünde intermoleküler hidrojen bağının egemen olduğu gözlenmiştir. ATR-FTIR verisi aynı sistemle yürütülen reolojik ve DSC ölçümleriyle iyi uygunluktadır. Jelleşme esnasında ki γ(OH) bandının şeklindeki değişimler jelleşme sırasındaki polimer tabakaları arasındaki zayıf hidrojen bağlı su türlerinin uzaklaştırılmasını tercih ettiğini göstermektedir. Hidrojen bağı gibi etkileşimler hakkında eklenen bilgi ile bağıl serbestlik gelecekteki çalışmalar için güçlü teknikler geliştirilerek spektroskopik veriden açıklanabilmektedir [47].

HPC düşük maliyete kolaylıkla elde edilebilir ve UV ışığında iyi kararlılık gösterir. HPC katı film formu hava ve neme bariyer gibi davranır, bu sebeple kaplamalarda kullanılabilir. Fazla nemde yapışkan değildir, biyobozunurdur ve dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Son zamanlarda HPC'nin katı filmleri ve diizosiyonat ile çapraz bağlı HPC, polimer/sıvı kristal (LC) kompozit sistemin matriksinde kullanılabilmektedir. Yapılan bir çalışmada HPC katı filmlerinin mekanik davranışları araştırılmıştır. HPC katı filminin kalınlığı, kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı arasındaki nitel ilişki incelenmiş, HPC katı filminin mekanik özelliklerinin esnek substratlar ile jellerin hazırlanmasında önemli role sahip olduğu bulunmuştur [48].

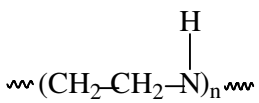
Selüloz eterleri hidrofilik polimerlerdir ve ilaca güzel bir tat vermek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılır. Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada uzun depolama süresince HPC'un çeşitli türlerinin kararlılığının, ilaç katkı maddesi olarak

kullanımında çok önemli olduğu tespit edilmiştir ve sahte HPC (test ilaç olarak theophylline kullanılmıştır) ile belirtilen sıkıştırma tabletlerinden ilaç serbestleştirme özelliklerindeki değişimin etkisi incelenmiştir [49].

HPC filmlerinin mekanik özelliklerine sıcaklık ve katılan polimer türlerinin etkisini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada, HPC, PEG 3350 5% filmi ve polycarbophil 5% içeren filmlerin insan derisine biyoyapışkan özellikleri in vivo ortamda araştırılmıştır. Polycarbophil/HPC filmi PEG/HPC filmi ile karşılaştırıldığında yüksek adezyon modülüsü ve adezyon kuvvetine sahip olduğu görülmüştür. Yapışkanlık ve substrat ölçümleri bağıl nemlilik ve sıcaklıktaki artış ile yüzey enerjisinin arttığını göstermiştir [50].

2.4. Poli(etilen imin) (PEİ)

Poli(etilen imin) (PEİ) tipik suda çözünür poliamindir. Makromolekül zincirlerindeki amino gruplarının azot atomu miktarı fazladır. Ticari PEİ'in molekülleri sık sık dallanmış zincirlere sahiptir, yaklaşık 1:2:1 oranlarında birincil, ikincil ve üçüncül amino grupları içermektedir. PEİ makromolekülleri verilen elektronların kuvvet özelliklerine sahiptir, makromolekülde bulunan çok miktardaki azot atomları sebebiyle çok kuvvetli hidrofilik özellik gösterir ve kuvvetli hidrojen bağı etkileşimi PEİ ve proton dönorları arasında oluşturulabilir. Molekül zincirlerindeki amino gruplarının çoğunluğu pH<10 da ki sulu çözeltide protonize haldedir. Bu yüzden PEİ katyonik polielektrolit türüdür. PEİ'in özellikleri birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. PEİ ayırma, arıtma ve biyomakromoleküllerin immobilizasyonunda, pH sensörü ve biyosensör yapımında, ilaç serbestleştirme sistemlerinde vb. kullanılmaktadır. Şekil 2.3.'de PEI'in kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3. PEİ'in kimyasal yapısı

Yapılan bir araştırmada PEİ γ-kloropropil trimetoksisilan (CP)'ın bağlanma etkisi yolu ile silika jel partiküllerinin yüzeyine aşılanmış, ürik asit için kuvvetli adsorpsiyon etkisi ile birleşik adsorpsiyon materyali PEİ/SiO_2 hazırlanmıştır. Kuvvetli fiziksel adsorpsiyonun etkisi ile çok kuvvetli adsorpsiyona sahip silika partiküllerine aşılanan PEİ'in makromolekülleri PEİ ve 2,6,8-trihidroksipurin arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerine neden olmuş ve kesin boyutun kimyasal adsorpsiyonu Schiff bazı reaksiyonuna yol açmıştır. PEİ/SiO_2 ürik asit için güçlü adsorpsiyon yeteneği gösterir. Oysa asidik ve bazik çözeltide adsorpsiyon zayıftır. Sıcaklığın PEİ/SiO_2 'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur [51].

PEİ'in doğrusal makromolekül zincirlerindeki amino gruplarının azot atomları miktarının fazla olması çok güçlü şelat etki oluşturmasına neden olur. Bu sebeple eğer toprak alkali metal iyonlarının yüksek içeriği varsa PEİ ağır metal iyonları için yeni tutucu ajan türüdür. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ayırma alanlarında PEİ'in uygulanması gelişmektedir. Örneğin; iyon yüzeyine PEİ kaplanması sonucunda sulu ortamdan çıkan ağır metal iyonları ile reçine yada silika jel tanecikleri değişir, bu fiziksel işlemdir ve adsorpsiyon verimi sınırlıdır. Adsorpsiyon lifinin yüzeyine aşılanan PEİ adsorpsiyon lifi adsorpsiyon özelliklerini düzeltir. Yapılan bir çalışmada ağır metal iyonları için adsorpsiyon materyalinin kimyasal yapısı tasarlanmıştır. Öncelikle Cu^{+2}, Cd^{+2} ve Zn^{+2} ile doğrusal PEİ 'in kordinasyon prosesleri görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi ve şelat iletkenlik titrasyon metodu kullanılarak çalışılmış ve şelatların yapıları belirlenmiştir. Daha sonra PEİ γ-kloropropil trimetoksilanın (CP) bağlanma etkisi ile silika jel partiküllerinin yüzeyine aşılanmış ve ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyeti ile orijinal birleşik adsorpsiyon materyali PEİ/SiO2'ın şelat adsorpsiyon özellikleri statik ve dinamik metodlar ile araştırılmıştır. Cu^{+2}, Cd^{+2} ve Zn^{+2} ile PEİ'in reaksiyona girmesi kolaydır. Ligantlar ile suda çözünür şelatlar oluşturulmuştur. Ağır metaller iyonları için çok güçlü şelat adsorpsiyon yeteneğine sahip olan PEİ/SiO_2 'in adsorplama yeteneği $Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ şeklinde bulunmuştur [52].

Yapılan bir başka çalışmada PEİ/Akrilamit (AAm) hidrojelleri PEİ ve AAm 'in farklı oranlarını içeren sulu çözeltilerin γ radyasyon polimerizasyon/çapraz bağlanma ile sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin jelleşme yüzdesi ve şişme denge derecesi (EDS) araştırılmıştır. Elde edilen hidrojellerin bileşimlerinin beslenme bileşimlerinden farklı olduğu bulunmuştur. İyon kromotografisi tekniği ile hidrojelin adsorpladığı Pb(II) ve Cd(II) 'nin miktarları belirlendi. PEİ/AAm hidrojellerinin maksimum bükülme kapasitesi Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 19.0 ve 12.6 mg/g olarak bulunmuştur. PEİ/AAm hidrojelleri 50ppm den daha az konsantrasyonda saf AAm hidrojelinden daha çok metal kaldırma verimine sahip olduğu belirlenmiştir [53].

Katyonik polimerler moleküler farklılıkları ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonunun kolaylığı sebebiyle moleküler gen dağıtım sistemlerinin başını çekmektedir. PEİ'in farklı çeşitleri, dallanmış ve doğrusal, transfer edici ajan olarak başarılı bir şekilde kullanılabilir. Dallanmış PEİ transferin gibi eşlenik ligantların in vitro ve in vivo ortamda naklini sağlar. Sentetik katyonik polimerler ve polisakkaritlerin istenen özellikleri birleştirmek amacıyla yapılan çalışmada, DNA'nın hızlı dağıtımı için sistem dallanmış PEİ ve alginik asitin iyonik kompleksinin hazırlanmasıyla oluşturulmuştur. PEİ/Alginat nanokompozitleri dikkate değer verimle kültür içindeki jellerdeki siRNA'ların transferinin yapılabileceği bulunmuştur [54].

PEİ'ler 2,3 Mb maya suni kromozomlar gibi büyük DNA moleküllerini in vitro ve in vivo mammalian jeller içine plazmitler yada küçük oligonükleotitler kadar iyi verebilmektedir. Bu fonksiyon yoğun özellikteki PEİ'lerin kuvvetli ayıraç olarak kompleksler içine DNA taşınmasını sağlar. DNA moleküllerinin yoğulaşması endozom ve lizozomlar gibi selülar bölümlerdeki tampon kapasitesi kadar iyidir [55].

Yapılan bir başka çalışmada alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile kararlılığa eser miktarada ki Cu ve Mn'ın derişimi ve eşzamanlı ayırma için PEİ'in kullanımı araştırılmıştır [56].

2.5. Yüzey Analizi

Fiziksel ve kimyasal tüm değişiklikler öncelikle maddelerin birbiri ile olan teması ile başlamaktadır. Ayrıca her maddenin ya da malzemenin bulunduğu veya kullanıldığı ortamda çevresi ile ilk temas ettiği yer yüzeyidir [57].

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler bakımından katının iç kısmından oldukça farklıdır. Bu yüzey özelliklerinin karakterizasyonu heterojen kataliz, yarı iletken ince-film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda büyük öneme sahiptir. Ayrıca polimerik maddelerde yüzey özellikleri, yapışma, kaplama, boyama, sürtünme ve biyouyumluluk gibi bir çok uygulama alanını kapsadığı için büyük önem taşımaktadır.

Yüzeylerin hangi yöntemlerle karakterize edildiğine kısaca değinmeden önce, ikinci bir sıvı veya gaz faz ile temasta bulunan bir katı yüzeyinin tanımlanması gerekir. Bir katı ile bir vakum, bir gaz veya bir sıvı arasında ara sınır tabakası oluşturan bir yüzey, katının bir parçası olup bileşimi, katının ortalama bileşiminden farklı olarak düşünülür. Bu tanıma göre yüzey, katının sadece en üst atom veya moleküller tabakası olmayıp aynı zamanda en dış tabakadan katının içlerine doğru bileşimi sürekli olarak değişen bir geçiş tabakasıdır. Buna göre, bir yüzeyin kalınlığı birkaç atomik birimden birkaç bin atomik birime kadar değişim gösterebilir.

Genel olarak bir sıvı veya bir gaz ile temasta olan yüzey tabakasının bileşiminin farklı olması, tüm katının ortalama bileşimini pek etkilemez. Çünkü yüzey tabaka, genel olarak toplam katının çok küçük bir kesridir. Bu anlamda yüzey için pratik

açıdan en iyi tanım “özel bir ölçüm tekniği ile numunelerin incelendiği katı hacmidir”.

2.5.1. Yüzey karakterizasyon yöntemleri

Son yüzyılda yüzey analizi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve bunları fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırmak mümkündür. Klasik fiziksel yöntemler hala önemini korumakta olup yüzeylerin fiziksel özellikleri hakkında çok yararlı bilgiler sağlamalarına karşın, kimyasal nitelikleri hakkında bilgi sahibi olmada fazla yararlı değildir. Ancak fiziksel ve kimyasal karakterizasyon yöntemlerinin birbirini tamamlayıcı nitelikte olduğunu burada belirtmek gerekir.

Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel yüzey karakterizasyon yöntemleri, yüzeylerin optik ve elektron mikroskopik görüntülerinin eldesinde, adsorpsiyon izotermlerinin,yüzey alanlarının, yüzey pürüzsüzlüğünün, gözenek boyutlarının ve yansıtıcılığın ölçülmesinde kullanılır. Fiziksel yüzey karakterizasyon yöntemleri dört farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

-Taramalı elektron mikroskobisi (SEM)
-Taramalı tünelleme mikroskobisi (STM)
-Atomik kuvvet mikroskobisi (AFM)
-Yüzey enerjisi

Kimyasal karakterizasyon

Kimyasal yüzey karakterizasyon yöntemlerinde karakterizasyonun, genellikle spektroskopik yöntemlerle yapıldığı görülmektedir. Bir katının yüzey bileşimi genellikle iç kısımlarının bileşiminden bazen önemli derecede farklıdır. Bazı fen ve

mühendislik alanlarında bir yüzey tabakasının kimyasal bileşimi, bu maddenin genel bileşiminden daha fazla öneme sahip olabilir. Maddelerin kimyasal yüzey karakterizasyon yöntemleri için üç farklı teknik uygulanmaktadır.

-Auge elektron spektroskopisi (AES)
-X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)
-İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS)

2.5.2. Yüzey kirlenmesi

Yüzey analizleriyle ilgili olarak en sık karşılaşılan problemlerden biri, incelenecek yüzeyin, oksijen, su veya karbondioksit gibi atmosfer bileşenlerini adsorplaması nedeniyle ortaya çıkan kirlenmedir.

Bu kirlenmenin önüne geçmek için kullanılan temizleme yöntemleri;

- Vakum etüvünde ısıtma,
- Bir elektron tabancasından elde edilen inert gaz iyonlarıyla yüzeyin tozlaştırılması,
- Bir aşındırıcı ile numune yüzeyinin kazınması veya parlatılması ve numunenin uzaklaştırılmasıdır.

Polimerlere uygulama alanı kazandıran bir çok özellik, polimer yüzeyindeki moleküller tarafından kontrol edilmektedir. Katı polimerlerin yüzeyleri, metal seramik ve benzeri materyallerden farklıdır. Çünkü polimer zincirleri kendilerini tekrar düzenlemeleri için serbestliğe sahiptirler ve belirli sıcaklıkların üzerinde hareketlilik gösterirler. Bu yüzden polimerlerin yüzey özellikleri kütle özelliklerinden farklılık gösterebilir. Polimerlerin tam bir yüzey karakterizasyonunun yapılması için yüzey enerjilerinin de belirlenmesi yerinde olacaktır. Yüzey enerjilerinin belirlenmesi polimerin biyomedikal uygulamaları açısından da önem

taşımaktadır. Polimerlerin yüzey enerjileri bir sıvı ile polimerin değme açısının ölçülmesi ile dolaylı olarak belirlenmektedir.

Son zamanlarda Van Oss ve arkadaşları elektron alıcı / elektron verici ve apolar moleküller arasında ara yüzey gerilimini hesaplayan pratik bir metot ve teori geliştirmişlerdir. Bu yaklaşımda, yüzey ve ara yüzey enerjilerinin apolar Lifshitz-van der Waals bileşen ve asit-baz etkileşimine sebep olan polar bileşen gibi iki bileşenden oluştuğunu kabul etmişlerdir [58]. Bu metot polimer ve protein etkileşimi, sıvılarla polimerlerin yüzey enerjisinin belirlenmesi, polimer çözücülerinin önceden tahmini ve yüzey gerilimini azaltan maddelerin kritik misel derişimi tespiti için başarıyla uygulanmıştır.

2.5.3. Değme açısı teori ve hesaplamaları

Yüzey enerji bileşenleri

Değme açılarının bilimsel araştırılması aşağıda gösterilen Young eşitliği ile başlamıştır [58].

$$\gamma_{SG} Cos\theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (2.4)$$

Young eşitliği ile katı yüzeyinde duran sıvı damlasının faz sınırındaki γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} gibi yüzey enerji bileşenlerinin termodinamik dengesi tanımlanır. Burada γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} ile sıvı (S), katı (K) ve bunların doygun buharından (G) oluşan ara yüzeylerin serbest enerji bileşenleri gösterilmektedir. Young eşitliğinde fazların karşılıklı dengede olduğunun kabul edilmesi yanında katı yüzeyindeki sıvı damlasının basıncı (π) ihmal edilmiştir.

Denge halinde, adsorblanan sıvıyı, yüzeyden ayırmak için gerekli iş Dubre eşitliğiyle verilir.

$$-\Delta G_A = W_A = \gamma_{KG} + \gamma_{SG} - \gamma_{KS} \qquad (2.5)$$

Eş. 2.4 ve Eş. 2.5'den γ_{KS} 'in ayrılmasıyla bilinen Young – Dubre eşitliği elde edilir.

$$W_A = \gamma_{SG}\left(1 + Cos\ \theta\right) \qquad (2.6)$$

Van Oss – Good teorisine göre yüzey ve ara yüzey gerilimi, Lewis asit – baz etkileşimine sebep olan AB polar bileşen ve termodinamik esaslı LW veya apolar bileşen gibi iki bileşenden ibarettir. Bu iki bileşen dahil edildiğinde,

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \qquad (2.7)$$

olur. Burada i ve j indisleri değişik fazları göstermektedir. LW kuvvetlerinin, sadece London dispersiyon kuvvetlerini değil bunun yanında Keesom yönlenme (P) ve Debye indüksiyon (I) kuvvetlerini de kapsadığı kabul edilmiştir.

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_{İij}^{d} + \gamma_{ij}^{p} + \gamma_{ij}^{i} \qquad (2.8)$$

LW etkileşimleri tamamen apolar bileşikler arasındaki etkileşimi belirtir ve Good – Girifalko – Fowker bileşik kuralı uygulanırsa; [60]

$$\gamma_{ij}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}}\right)^2 \qquad (2.9)$$

olur. Birçok sıvı – katı ara yüzeyinde çoğu kez LW etkileşimlerine ek olarak hidrojen bağ türü polar etkileşimlerde bulunur. Bütün elektron alıcı – elektron verici Lewis AB etkileşimleri bu türdendir. Farklı moleküller arasındaki LW etkileşimleri ve AB etkileşimleri gerçekte asimetriktir ve bu asimetrikliğin de hesaba katılması gerekir. γ^{AB} yüzey enerji bileşeni, elektron alıcı (γ^{+}) ve elektron verici (γ^{-}) yüzey enerji bileşenlerini içerir. Bu iki parametre i ve j polar maddeler arasında, elektron alıcı i ile elektron verici j etkileşimi ve elektron verici i ile elektron alıcı j etkileşimi şeklinde Lewis AB etkileşimleri içinde birleştirilmiştir. Böylece i ve j polar maddeler arasında olan etkileşimin yüzey serbest enerjisi tanımlanmıştır.

$$-\Delta G_{ij}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} + \sqrt{\gamma_i^{-}\gamma_j^{+}}\right) \qquad (2.10)$$

$$W_A = -\Delta G_A = \left(-\Delta G_{ij}^{LW}\right) + \left(-\Delta G_{ij}^{AB}\right) \qquad (2.11)$$

Eş. 2.5 ve Eş. 2.9'un LW içinde birleştirilmesiyle elde edilen eşitlik;

$$-\Delta G_{ij}^{LW} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}}\right)\text{'dır.} \qquad (2.12)$$

Eş. 2.10, Eş. 2.11 ve Eş. 2.12'nin birleştirilmesiyle de,

$$-\Delta G_A = W_A = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} + \sqrt{\gamma_i^{-}\gamma_j^{+}}\right) \qquad (2.13)$$

Eş. 2.6 ve Eş. 2.13'ün birleştirilmesi ve $\gamma_{SG} = \gamma_S$ alınmasıyla bilinen tamamlanmış Young eşitliği hem apolar hem de polar etkileşimleri kapsamış olur.

$$\gamma_S^{TOP}\left(1+Cos\,\theta\right)=2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\,\gamma_S^{LW}}+\sqrt{\gamma_K^{+}\gamma_S^{-}}+\sqrt{\gamma_K^{-}\gamma_S^{+}}\right) \qquad (2.14)$$

γ^{AB} ve bileşenleri γ^{-} ve γ^{+} arasında bir ilişki kurulması zorunludur. Dubre kohezyon serbest enerjisi,

$-\Delta G_{ii}^{koh}=2\gamma_i$ (2.15) olarak alındığında

AB etkileşimleri için Eş. 2.15,

$$-\Delta G_{ii}^{AB}=2\gamma_{ii}^{AB} \qquad (2.16)$$

olur. Eş. 2.10 eşitliği sadece i terimiyle ifade edilirse,

$$-\Delta G_{ii}^{AB}=4\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} \qquad (2.17)$$

Eş. 2.10 ve Eş. 2.17 eşitlikleri aşağıdaki şekilde birleştirilir.

$$\gamma_i^{AB}=2\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} \qquad (2.18)$$

Eş. 2.10 ve Eş. 2.18 eşitlikleri ile Eş. 2.5 birleştirilip AB bileşenlerine uygulanırsa i ve j fazları arasındaki AB ara yüzey serbest enerjileri veren eşitlik elde edilir.

$$\gamma_{ij}^{AB}=2\left(\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_i^{-}}+\sqrt{\gamma_j^{+}\gamma_j^{-}}+\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}}+\sqrt{\gamma_i^{-}\gamma_j^{+}}\right) \qquad (2.19)$$

Eş. 2.19, iki yoğun fazlı madde arasında olan polar etkileşimleri ifade eder. Benzer yaklaşımı ilk defa Small çözücülerde polar moleküllerin karışma ısısına hidrojen

bağının katkısını açıklamada kullanmıştır. Eş. 2.9 ve Eş. 2.19'un birleştirilmesiyle katı ve sıvı maddeler arasında ara yüzey toplam serbest enerjisi;

$$\gamma_{KS}=\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}}-\sqrt{\gamma_S^{LW}}\right)^2+2\left(\sqrt{\gamma_K^{+}\gamma_K^{-}}+\sqrt{\gamma_S^{+}\gamma_S^{-}}+\sqrt{\gamma_K^{+}\gamma_S^{-}}+\sqrt{\gamma_K^{-}\gamma_S^{+}}\right) \quad (2.20)$$

Ara yüzey toplam serbest enerjisi γ_{KS} bileşenlerin büyüklüğüne göre pozitif veya negatif olabilir.

Van Oss ve arkadaşları katı ve sıvı bileşenlerin yüzey serbest enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan iki metot önermiştir.

Metot I

Katı üzerinde üç farklı polar sıvının değme açısının ölçülmesiyle 2.14 eşitliği kullanılarak katının γ^{LW}, γ^{+} ve γ^{-} değerleri hesaplanabilir. Ancak bu sıvıların önceden γ^{LW}, γ^{+} ve γ^{-} değerlerinin bilinmesi zorunludur (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20 ºC'da yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m^2)

Sıvı	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^{+}	γ_S^{-}
APOLAR					
Parafin	28,9	28,9	0	0	0
Cis-Dekalin	32,2	32,2	0	0	0

α-Bromonaftalin	44,4		44,4		0
0	0				
Diiyodometan	50,8		50,8		0
0	0				
POLAR					
Su		72,8		21,8	51,0
	25,5		25,5		
Gliserin		64,0		34,0	30,0
	3,92		57,4		
Formamit		58,0		39,0	19,0
	2,28		39,6		
Etilenglikol		48,0		29,0	19,0
	1,92		47,0		

Eş. 2.14 aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$A=B\sqrt{\gamma_K^{LW}}+C\sqrt{\gamma_K^{+}}+D\sqrt{\gamma_K^{-}} \qquad (2.21)$$

Burada;

$$A=\gamma_S\left(1+Cos\theta\right)$$

$$B=2\sqrt{\gamma^{LW}}$$

$$C=2\sqrt{\gamma^{-}}$$

$$D=2\sqrt{\gamma^{+}} \qquad (2.22)$$

Farklı sıvıların değme açılarının ölçülmesiyle elde edilen Eş. 2.21 eşitliğinin çözülmesiyle katı için bilinmeyen üç ayrı γ^{LW} , γ^{+} ve γ^{-} değerleri bulunur.

Metot II

Bu metotta, önce bir apolar sıvı ile ölçülen değme açısının kullanılmasıyla katının γ_K^{LW} yüzey enerji bileşeni hesaplanır. Daha sonra diğer iki polar sıvı ile ölçülen değme açılarının kullanılmasıyla da katının diğer yüzey enerji bileşenleri hesaplanır. Apolar sıvı için, $\gamma_S^{+} = \gamma_S^{-} = 0$ ve $\gamma_S = \gamma_S^{LW}$ olduğundan 2.14 eşitliği aşağıdaki biçimde yazılır.

$$\gamma_S\left(1+Cos\theta\right) = 2\sqrt{\gamma_K^{LW}\,\gamma_S^{LW}} \qquad (2.23)$$

Buradan γ_K^{LW} belirlenir ve daha sonraki eşitliklerde kullanılır. Daha sonra Eş. 2.14'nın su ve diğer bir sıvı ile ölçülen değme açıları için iki defa yazılmasıyla γ_K^{-} ve γ_K^{+} yüzey enerji bileşenleri belirlenir. γ_K^{-} ve γ_K^{+} değerleri Eş. 2.24'de kullanılarak Lewis asit-baz bileşeni γ_K^{AB} hesaplanır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^{+}\,\gamma_S^{-}} \qquad (2.24)$$

Katıların toplam yüzey enerjisi γ_K^{TOP}

$$\gamma_K^{TOP} = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \qquad (2.25)$$

eşitliği ile belirlenir. Elde edilen γ_K^{LW}, γ_K^-, γ_K^+, γ_K^{AB} ve γ_K^{TOP} değerleri ortalama olarak verilir.

2.6. Gerilim - Uzama Testleri

Polimerlerin mekanik davranışlarının incelenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri gerilim-uzama testidir. Bu testler, polimerik malzemenin gücü ve dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Güç; polimerde plastik deformasyonun başlamasına kadar ya da kopmaya kadar dayandığı gerilme direncidir (kg/mm^2). Dayanıklılık; bir malzemenin kırılma ya da kopma noktasına varıncaya kadar absorplayabileceği maksimum enerjiyi gösterir. Diğer bir deyişle dayanıklılık, gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alana karşı gelen bir büyüklüktür [59].

Herhangi bir malzemeye çekme testi uygulandığında harcanan enerji, sistemdeki polimer zincirleri tarafından kullanılacak ve zincirler farklı deformasyonlara uğrayacaklardır. Zincirdeki polimerin türüne, deney sıcaklığına, etkiyen kuvvet ve etkime süresi ile hızına bağlı olarak, polimer zincirlerinde iki farklı deformasyon (ayrı ayrı veya birlikte) görülebilir. Bunlar;

a) Elastik deformasyon,
b) Viskoz deformasyon'dur.

Her iki deformasyon da madde üzerine uygulanan gerilim sonucu oluşmaktadır.

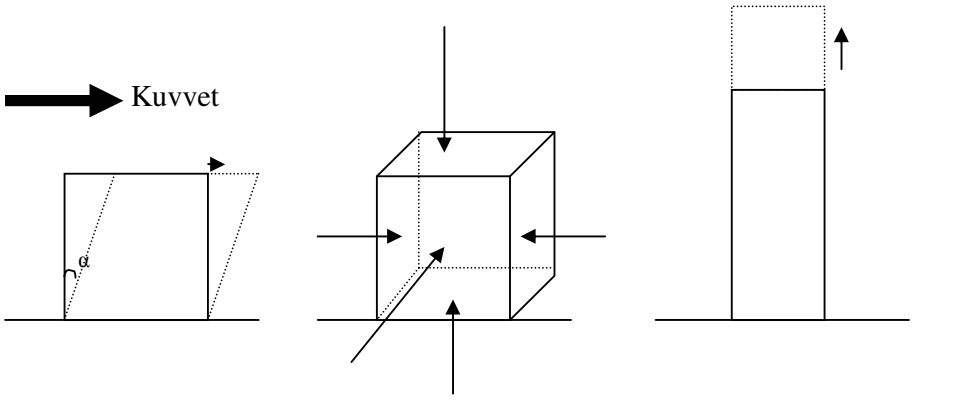
Elastik Deformasyon: Bu deformasyona tersinir deformasyon da denir. Malzemeye deformasyon için verilen enerji, malzemenin eski haline gelmesi ile geri kazanılabilir. Elastik deformasyon, boyut değişimi ile kendini gösterir ve üç değişik şekilde olabilir (Şekil 2.4).

Katılar bir uç (yani elastik), gazlar bir başka uç (yani viskoz) davranış gösterir. Polimer malzemeler bu iki uç arasında hem viskoz hem de elastik davranış gösterirler. Bu ara deformasyonları şu şekilde sınıflandırabiliriz:

1) Ani elastiklik

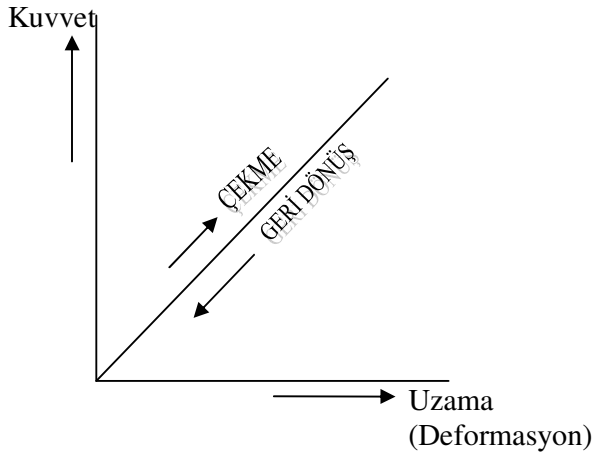
2) Zincirler arası karışmanın (fiziksel bağlanmanın) kaybolması veya kayması, yer değiştirmesi (Kauçuk-elastik Deformasyon)

3) Zincirlerin tümünün yer değiştirmesi, Akma (Plastik Deformasyon).



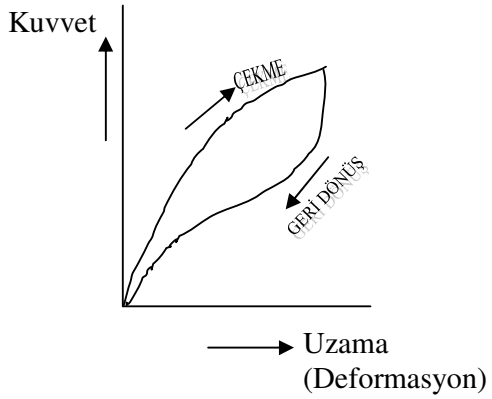
Şekil 2.4. Elastik deformasyonda boyut değişimi

Ani Elastik Deformasyon: Sert zincirler için ve ani yüklemelerde (kısa sürede büyük kuvvetlerin etkisi) geçerlidir. Atomlar arası bağlar ve bağ açılarının zorlanması söz konusudur. Ani elastik değişmede, sadece iç enerji değişimi olur. Yük etkisi sistemden kalkarsa, malzeme (ve zincirler) yüklemeden önceki eski şekillerini ve yerlerini hemen ve tamamen alırlar. Kuvvet-uzama değişmesi Şekil 2.5'de verildiği gibidir. Yük etkisi kalktığında malzeme hemen ve tamamen ilk konuma geldiğinden, ani elastik deformasyon "mekanik ve termodinamik olarak tersinirdir" ve zamana bağımlı değildir.



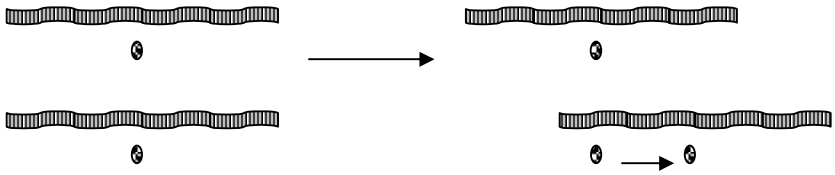
Şekil 2.5. Ani elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

Kauçuk-elastik Deformasyon: Zincirler arası karışmanın (fiziksel bağlanma) kaybolması veya kayması; yer değiştirmesi ise, zincirdeki ufak bazı "segmanların" zincirler arası fiziksel bağlarından kurtularak farklı konumlara geçebilmesi ile olur. Bu esnada tüm zincirlerin ağırlık merkezi değişmez. Yani tüm zincir, yer değiştirmesi yapmaz. Bu deformasyon türü, "kauçuksal elastisite" olarak ta bilinir ve "zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi" ile yorumlanır. Zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi (ds), zincirin üç boyutta değişik yerlere farklı şekillerde (ağırlık merkezini değiştirmeden) geçebilmesini karakterize etmektedir. Etkiyen kuvvet ortadan kalktığında, sistem yine eski (orjinal) konumuna gelir. Ancak, bu esnada; şekilde görüldüğü gibi, aynı uzama yolunu izlemez ve "uzama-geri dönüş" eğrileri arasında kalan alan kadar kısım, "bu esnada kaybedilen enerji" değerini verir. O halde bu tür deformasyonlar, mekanik açıdan "tersinirdir", ancak termodinamik olarak tersinmezdir (Şekil 2.6).



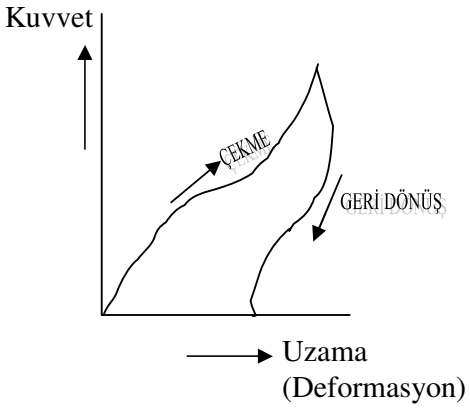
Şekil 2.6. Kauçuk-elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

Plastik Deformasyon: Zincirlerin tümü ile yer değiştirmeleri (akma), polimer zincirlerinin deformasyonundan ve uygulama açısından büyük önem taşımaktadır. Bu proseste zincirler, yükleme etkisi ile ağırlık merkezlerini değiştirecek biçimde yer değiştirebilir. Bu durumda tamamen yeni ve farklı bir konuma geçebilir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Plastik deformasyonun şematik gösterimi

Şekilde üstte bulunan zincirin aynı yerde kaldığı, altta bulunan zincirin ise ağırlık merkezini ve üstteki zincire göre konumunu değiştirdiği ve aktığı görülmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi, kuvvet etkisi ile deformasyonun bir kısmı geriye döndürülebilir. Ancak akmış kısımda şekil kaybı süreklidir, geri döndürülemez. Bu kısım "devamlı- set- permanen set- kalıcı kısım" olarak bilinir ve plastik deformasyon olarak ta adlandırılır. Akma prosesi, gerek termodinamik ve gerekse mekanik açılardan tersinmezdir. Şekil 2.8'de plastik deformasyonun kuvvet-uzama eğrileri verilmektedir.



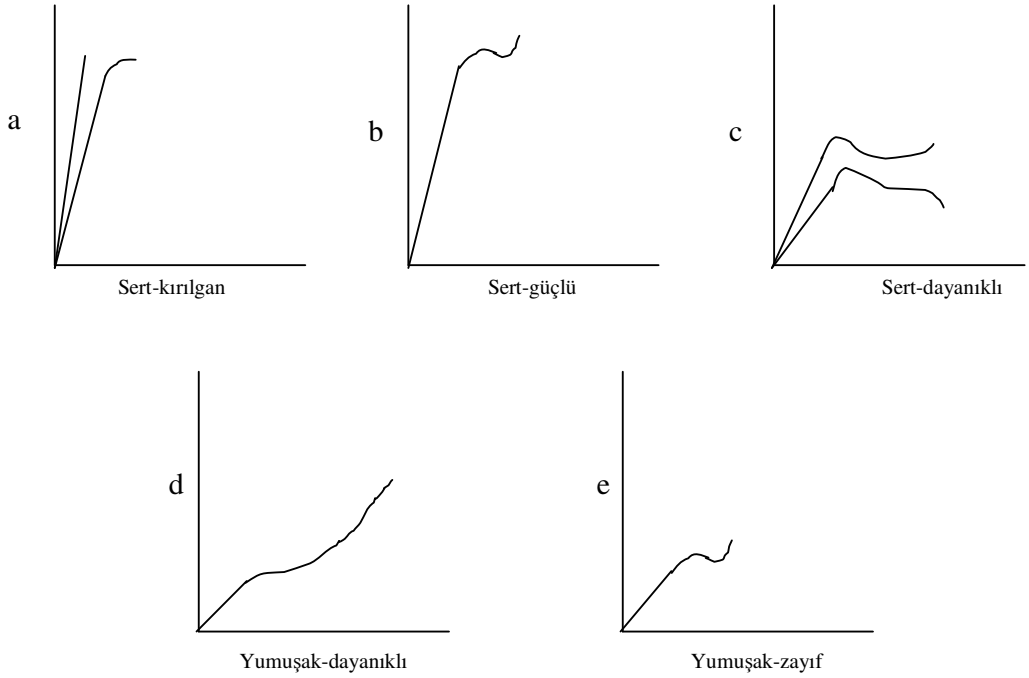
Şekil 2.8. Plastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

Polimerik malzemede akma genellikle istenmeyen bir olaydır. Akma miktarı, polimerin cinsine, yükleme miktarına, sıcaklığına ve en önemlisi yükleme sürecine yani zamana bağlıdır. Devamlı yük altında tutulan sert bir polimerik malzeme, çok küçük yükler altında tutulursa, uzun süreler yük altında geçmesi halinde muhakkak bir miktar akma gösterecektir. Akma, yumuşak malzemede, daha çabuk ve kolay gözlenirken sert ve dayanıklı malzemede daha zor ve uzun sürelerde oluşur.

Sonuç olarak yarı kristal bir yapıda elastik deformasyonun hemen ardından plastik deformasyon olarak tanımlanan tersinmez bir viskoelastik bir akma görülür. Bu durum yarı kristallerin en önemli mekanik özelliğidir.

Viskoz Deformasyon: Bu tür deformasyona tersinmez deformasyon da denir. Malzemenin uzaması için harcanan enerjinin geri kazanımı yoktur. Harcanan enerji ısı enerjisine dönüşür. Bu tür deformasyona uğrayan malzemeler için başlangıç durumuna dönüş yoktur.

Polimerik malzemeler çekme testlerinde genel olarak beş farklı davranış gösterirler (Şekil 2.9). Bu şekillerde apsis %uzama, ordinat ise gerilme (kg/mm^2) ile gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Değişik özelliklere sahip polimerlerin gerilim direnci-uzama eğrileri

a) Birinci doğruda, polimerde yalnız elastik deformasyon olduğu ve yüksek gerilme direncinde kırılma ile koptuğunu gösterir. İkinci doğruda ise yüksek gerilim direnci değerlerinde plastik deformasyon başlamıştır. Bu tür davranış özellikte termosetlerde (çapraz bağlı malzemelerde) görülür.

b) Plastik deformasyonun hemen ardından kopma görülmektedir. Bu davranış kristal yüzdesi yüksek malzemelerde görülür.

c) Sert ve dayanıklı polimerler bu tür davranış gösteriler. Yarı kristalin polimerler ve düşük molekül ağırlıklı amorf polimerler bu sınıfa girerler. Şekildeki alt eğride ise kırılma, gerilim direncindeki ani düşme ile görülür.

d) Bu tür davranış kauçuksu ve dayanıklı yapıya sahip malzemelerde görülür, gerilim direnci diğer örneklere göre daha azdır. Buna rağmen uzama daha fazladır.

e) Bu davranış d ile simgelenen davranışa çok benzer. Yalnız burada malzeme yumuşak kauçuksu yapıya sahip olmasının yanında zayıf bir yapıya da sahiptir. Bu nedenle uzama düşüktür.

Uzama altındaki polimerlerin, kırılması, parçalanması veya kopması, taşıyabileceği maksimum yükte (gerilim direncinde) olur.

Polimerlerin mekanik özelliklerini tayin etmek amacıyla en yaygın kullanılan deney yöntemi gerilim - uzama direnci ölçümleridir. Bu tür testlerde genellikle kopmadaki gerilim direnci ve uzama değerleri dikkate alınır ve polimerlerin mekanik özellikleri bu değerlerle karakterize edilir. Ayrıca bu testte göz önüne alınabilecek diğer bir parametre ise elastik modüldür. Elastik modülü, herhangi bir polimer için test esnasındaki başlangıçtaki gerilim direnci ve uzama değerlerinin oranı ile tayin edilir ve polimerler için oldukça önemli bir parametredir.

Gerilim direnci ve uzama testleri her polimerin türüne ve kullanım alanına göre geniş bir sıcaklık ve çekme aralığında yapılır. Her malzeme için en uygun çekme hızı ve sıcaklığı, malzemenin kullanılacağı koşullar göz önüne alınarak saptanır. Ayrıca test yapılacak örneğin uygun ve standart boyutlarda olması gereklidir.

Çekme deneyi için hazırlanan örnekler enjeksiyon kalıplama ile standart boyutlarda hazırlanabileceği gibi, tabaka olarak belirli kalınlıklarda hazırlanmış polimerin standart boyutlarda yapılmış metal kesim kalıbı ile kesilmesiyle de hazırlanabilmektedir.

Çekme deneyi için kullanılan bu kalıpların boyutları, çekme hızı, çekme sıcaklığı gibi parametrelerde sonucu etkilemektedir. Bu nedenle her polimerin özelliklerine en uygun çekme hızı ve kalıp boyutlarını önceden tayin etmek gerekir. Test sıcaklığı ise polimerin kullanım amacına göre tespit edilir.

Çekme işlemi örneğin iki ucundan, çekme testi yapan aletin çenelerine tutturularak sabit hızda çekilmesiyle olur. Çekme sırasında örnek üzerine binen yük ve uzama

değerleri bir kaydediciye aktarılır. Gerilim direnci, örneğin üzerine binen yükün örneğin kesit alanına bölünmesiyle bulunur.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad (2.26)$$

Burada;

A_0: Örneğin test başlangıcındaki kesit alanı, yani örneğin kalınlığı ile eninin çarpımı,

F : Test alanında örneğe binen yüktür.

Uzama değeri ise % uzama olarak verilir. Örnek üzerinde işaretlenmiş iki noktanın arasının açılmasından hesaplanır. Uzama γ ile gösterilirse, ;

$$\gamma = L-L_0/L_0=\Delta L/L_0 \qquad (2.27)$$

Burada;

L_0: Örneğin ilk uzunluğu,

L : örneğin son uzunluğudur.

Örnek, çekme testi esnasında ilk kesit alanını koruyamaz. Bu nedenle gerilim direncinin hesaplanmasında kesit alanındaki değişimin göz önüne alınması gerekir. Uzama esnasında hacim değişimi olmadığı varsayılırsa, A_0 ilk kesit alanı, A uzama sonunda oluşan kesit alanı ise;

$$A_0 \text{ x } L_0 = A \text{ x } L \qquad (2.28)$$

Olur. bu eşitliğin bir ileri aşamasında,

$$\frac{A_0}{A}=\frac{L}{L_0}=\frac{L_0+\Delta L}{L_0}=1+\gamma \qquad (2.29)$$

elde edilir. Kesit alanındaki, uzama ile olan değişim göz önüne alınarak hesaplanan gerilim direncine gerçek gerilim direnci denir. Polimerlerde genellikle kopmadaki gerilim direnci değerleri, gerçek gerilim direnci olarak Pascal (Pa), kg/cm^2 veya kg/mm^2 ve psi birimleri ile verilir.

Çekme testinde kopmadaki gerilim direnci, uzama ve elastik modülü, çekme hızı ve çekme sıcaklığına bağlıdır. Çekme hızının artması, gerilim direnci ve elastik modülünün yüksek olmasına neden olur.

Çekme sıcaklığı, polimerin mekanik özelliklerinde çekme hızından daha etkin bir rol oynar. Polimerler için çekme sıcaklığının azalması, yüksek gerilim direnci ve elastik modülü ile uzamada azalmaya neden olur.

2.7. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)

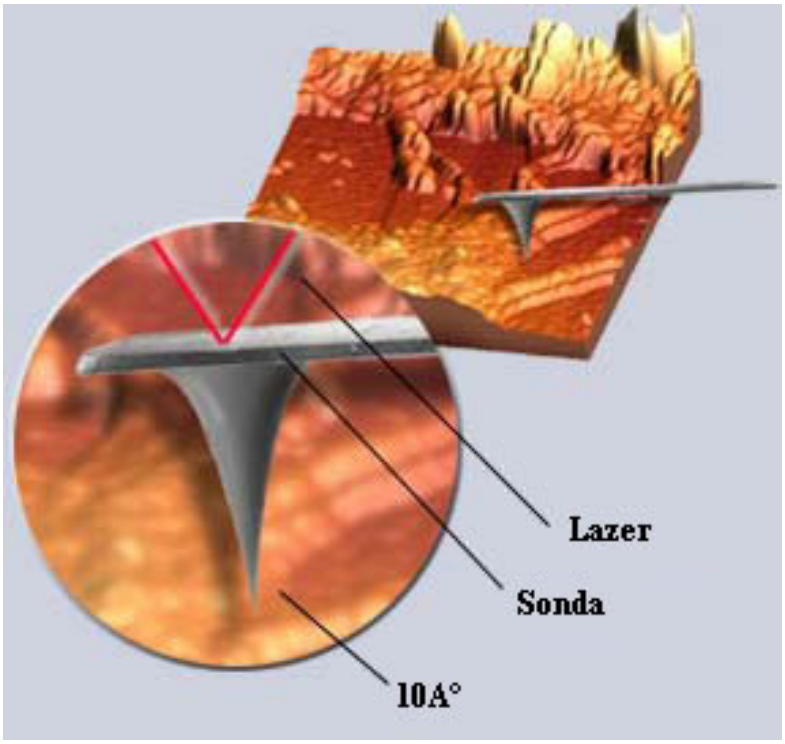
Modern teknolojide kullanılan malzemelerin kimyasal ve özellikle fiziksel özelliklerinin topolojik bakımdan incelenmesi ile özel bilgilerin toplanması ve karakterizasyonda AFM oldukça avantajlara sahiptir. Karbon esaslı malzemelerin yapımında kullanılan karbon liflerin kalitelerinin tespitinde AFM uygun bir kalite kontrol yöntemidir.

Optoelektronik malzeme üretim teknolojisinde ve özellikle yüksek pürüzsüzlük seviyesindeki yüzeylerin ve lazer aynalarının kaplama öncesi ve sonrası yüzey kalitelerinin incelenmesi AFM ile mümkündür. Biyomedikal ve tıp uygulamalarında ürünün makroskobik ve morfolojik özelliklerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Doğal ve sentetik polimerler arasındaki etkileşimin bilinmesi, ürün formülasyonunun optimum koşullarının belirlenmesine yardımcı olmaktadır. AFM yöntemi makroskobik ve morfolojik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisidir. AFM, polisakkaritlerin geniş yapısını, yüksek ayrıcalıkta yüzey topoğrafisini ve her bir molekülün doğrudan tek tek görüntüsünü

verebilmektedir. Bu nedenle de AFM ile polisakkaritlerin dallanışı, polimerlerde oluşan tepecik yüksekliği ve boyutu, moleküller arası ve içi etkileşimi moleküler karakteristiklerini gözlemek mümkün olmaktadır.

AFM ile çalışırken, sonda ve örnek yüzeyi arasında sabit bir kuvvet (nanonewton mertebesinde) uygulanır. Sondanın örnek yüzeyine yaklaştırılmasıyla önce uzak etkileşim kuvvetleri olan Van der waals ve sondanın daha da yaklaştırılması ile daha etkin olan atomik kuvvetler devreye girer. Bununla birlikte, AFM sondanın doğrudan doğruya örneğe dokundurulmasıyla (contact mode) da çalıştırılabilir (Resim 2.1).

AFM'de sonda çok hassas esnekliğe sahip bir kola (spring cantilever) monte edilmiştir. Sabit bir kuvvetle örnek yüzeyine basan bu kol, sondanın örnek yüzeyinde dolaşırken karşılaştığı topolojik özelliklere bağlı olarak aşağı ve yukarı hareket eder. Koldaki bu hareketin değerlendirilmesinde çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Sistemde lazer ışığı kolun ucuna düşürülerek bir ayna aracılığı ile detektöre gönderilmektedir. Dolayısıyla bu kolun en küçük bir hareketi detektöre yansıyan lazer ışınındaki yer değiştirme olarak algılanır ve üçüncü boyut olarak algılanır.



Resim 2.1. AFM görünümü.

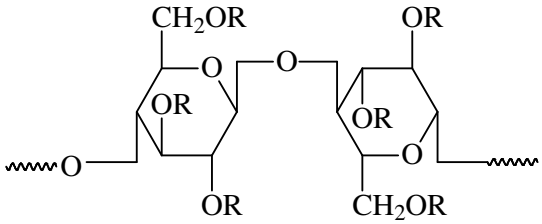
Angström altı ayırıcılık özelliği nedeniyle AFM aracılığı ile malzeme yüzeylerinin atomik örgüsü anlaşılabilmektedir. Örnek türünden bağımsız olarak bu ayırıcılık mertebesinde üç boyutlu görüntü elde edilebilmektedir. AFM kullanılarak sıvı, vakum, yüksek ve düşük sıcaklık koşullarında bile yüzey analizi yapılması mümkündür. Görüntü toplamanın yanı sıra, malzeme yüzeylerinin sertlikleri ile elektrik ve manyetik alan kuvvet dağılımlarının belirlenmesinde de AFM kullanılabilmektedir [71].

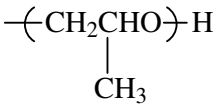
3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

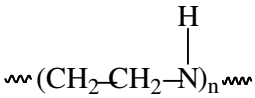
Bu çalışmada doğal polimer olarak kullanılan hidroksipropilselüloz (HPC, M_w:100.000 g/mol) Aldrich firmasının bir ürünüdür. Sentetik polimer olarak ise, Sigma firmasının ürünü olan Poli(etilen imin) (PEİ, M_w: 750.000 g/mol) kullanılmıştır. Deneyde kullanılan doğal ve sentetik polimerlerin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

- Hidroksipropilselüloz (HPC)



R; H veya 

- Poli(etilen imin) (PEİ)



3.2. Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Yöntemleri

3.2.1. HPC/PEİ interpolimer kompleks filmlerinin hazırlanması

Kompleks filmlerin hazırlanması aşamasında, ilk olarak HPC polimerinden sırasıyla 1,000; 0,950; 0,900; 0,850; 0,800; 0,750; 0,700; 0,650 ve 0,600'ar gram örnek tartılarak ayrı beherlere konulmuş ve PEİ polimerinden toplam kütle 1,000 g olacak

şekilde eklenmiş, her bir beherin üzerine 10 mL saf su ilave edilmiş ve mekanik olarak karıştırıldıktan sonra ağızları kapalı bir şekilde iki gün süreyle bekletilmiştir.

İki gün beklemiş olan çözeltiler 6 cm çaplı petri kaplarına aktarılmıştır. Dört gün oda sıcaklığında bekletilerek filmler elde edilmiştir. Filmler dikkatlice petri kabından çıkartıldıktan sonra hangi karakterizasyon işlemi uygulanacaksa ona uygun numuneler hazırlanmıştır.

Yüzeyde PEİ zenginleşmesinin belirlenmesi için ise kütlece %40 PEİ içeren interpolimer kompleksleri 80°C, 100°C, 120°C ve 150 °C sıcaklıklarda vakum etüvünde 24 saat süre ile tavlanmıştır.

3.2.2. Attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi

Film parçalarına ATR-FTIR ölçümü yapabilmek için örnekler kesilerek hazırlanmıştır. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu için, ATR-FTIR ölçümleri elmas kristal ile donanmış Nicolet 6700 model ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Komplekslerin, farklı scaklıklarda tavlanan ve saf polimerlerden hazırlanan filmlerin ATR-FTIR spektrumları alınmıştır.

3.2.3. RAMAN spektroskopisi

Raman analizleri, Omnic bilgisayar yazılımı, Thermo Nicolet Almege XR spektrometresi ve Konfokal mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumlarının çekimi sırasında 532 nm deki lazer kaynağı kullanılmıştır. Örnekler konfokal mikroskop yardımıyla odaklanmış ve en uygun noktaya ait bölge 4 cm-1 ayırıcılıkta 16 kez taratılarak 400-4000 cm-1 arasında spektrumları elde edilmiştir.

3.2.4. ^{1}H-NMR

^{1}H-NMR spektrumları AC 200 Bruker marka 200 MHz NMR spektroskopi cihazı kullanılarak döterosu içinde alınmıştır.

3.2.5. Germe-uzama testleri

Hazırlanan interpolimer kompleksleri ve kompleksleri oluşturan saf polimerlere ait filmlerin çekme-uzama testleri Shimadzu Marka AG-I (5 kN) test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bunun için 40±7 μm kalınlığındaki filmlerden 10 mm genişliğinde ve 25 mm uzunluğunda örnekler hazırlanarak oda sıcaklığında 5 mm/dak çekme hızıyla çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için en az yedi çekme testi yapılmıştır.

3.2.6. Değme açısı analizleri

HPC'un PEİ ile hazırlanan filmler üzerine biri apolar diğer üçü polar olmak üzere dört farklı sıvı damlatılmış ve yüzey ile temasta olan sıvıların değme açıları (DSA 100) model Contact Angle Meter ile ölçülmüştür. Apolar sıvı olarak; diiyodometan,

polar sıvı olarak; su, formamit ve etilen glikol kullanılmıştır. Değme açıları sıvı damlatıldıktan hemen sonra ve her sıvı için en az üç ölçüm alınarak belirlenmiştir.

80, 100, 120 ve 150°C 'ye ısıtılan %40 PEİ filmlerinin su değme açıları oda sıcaklığında (DSA 100) model Contact Angle Meter ile ölçülmüştür. Hava ve plastik petri kabı yüzeylerinin her ikisinin birden ölçümleri film yüzeylerine su damlaları değdikten hemen sonra alınmıştır.

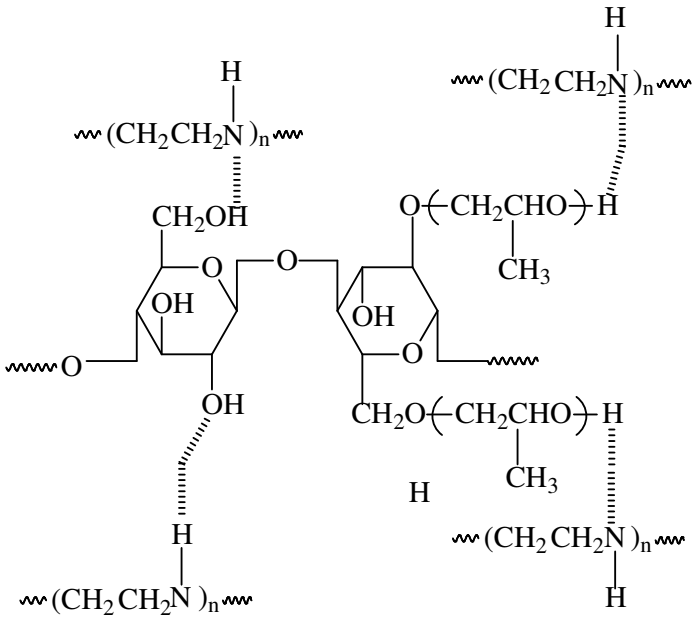
3.2.7. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

HPC, %40 PEİ, 80° ve 150° de tavlanan %40 PEİ içeren interpolimer komplekslerine ait yüzeylerin 3-boyutlu yüzey morfolojileri Omicron-VF STM-AFM sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, non-kontak moda frekans aralığı 995-1001 kHz olan silikon kristal yapısındaki iğne sensörler (neddele-sensor) kullanılarak vakum altında gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hidrojen bağı içeren kompleksler, proton alan ve proton veren birimler taşıyan polimerlerin birleşiminden oluşurlar. Hidrojen bağı içeren komplekslerin oluşumu, Infrared, Raman ve NMR gibi spektoskopik metotlar ile verimli olarak incelenebilir.

Bu çalışmada ise, HPC ve PEİ polimerleri ile oluşturulan interpolimer kompleksi filmlerin ATR-FTIR, değme açısı (contact angle), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve mekanik test yöntemleri ile analizleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada oluşturulan HPC/PEİ interpolimer kompleksinin, PEİ'in -NH grubu ve HPC'deki serbest –OH grupları arasında H-bağının oluşması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu düşünceye göre, oluşan interpolimer kompleksinin olası yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

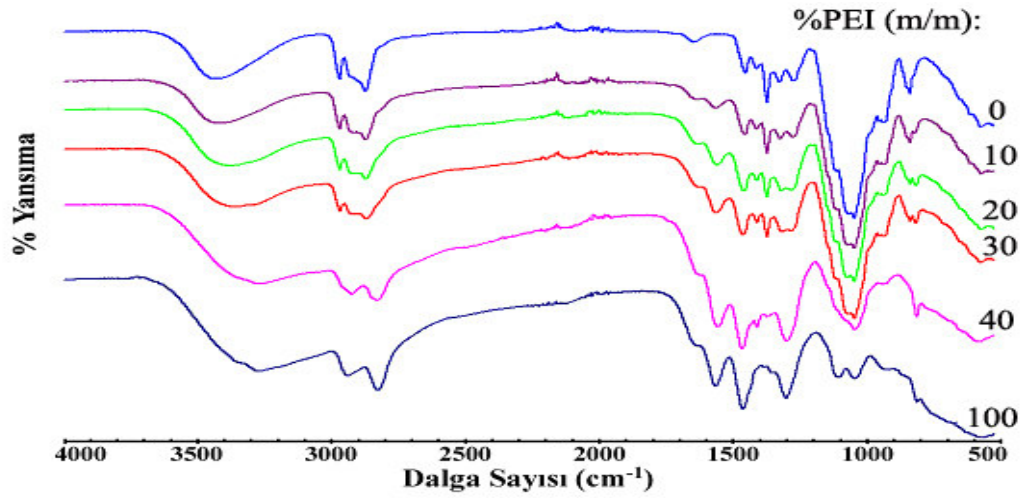


Şekil 4.1. HPC ve PEİ polimerlerinin oluşturduğu interpolimer kompleksinin olası yapısı

4.1. HPC/PEİ İnterpolimer Kompleksleri

4.1.1. HPC/PEİ İnterpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde PEİ ve HPC arasında moleküller arası hidrojen bağının oluşumunun gerçekleşmesi ile hazırlanan interpolimer kompleksinin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Yapısal karakterizasyonun belirlenmesi için HPC ve PEİ polimerleri ile bu polimerler arasında oluşturulan kütlece %10, %20, %30 ve %40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.2.'de verildiği gibidir.



Şekil 4.2. HPC, PEİ ve HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ATR-FTIR spektrumları

-NH_2 bandı ikiye yarılmış gibi çatallı bir şekilde görülür. Yapıda su, -OH gruplarının olması bandın genişlemesine hatta –NH_2 guplarının görünememesine dahi neden olabilir. –OH band simetrisinin bozulması ile yapıda –NH_2 varlığı anlaşılabilir. –NH_2 grupları hidrojen bağı içermiyorsa 3550-3420, 3450-3320 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenir. -NH şiddetli bir band olarak gözlenebilir. Ancak yapıda su veya –OH gruplarının bulunması durumunda –NH bandı gözlenmeye bilir. [62] -NH, –NH_2 molekül içi H bağı olması durumunda 3300-3000 cm^{-1} aralığında gözlenir. -NH,

–NH_2 moleküller arası H bağı olduğu durumlarda 3500-3200 cm^{-1} aralığında gözlenir.

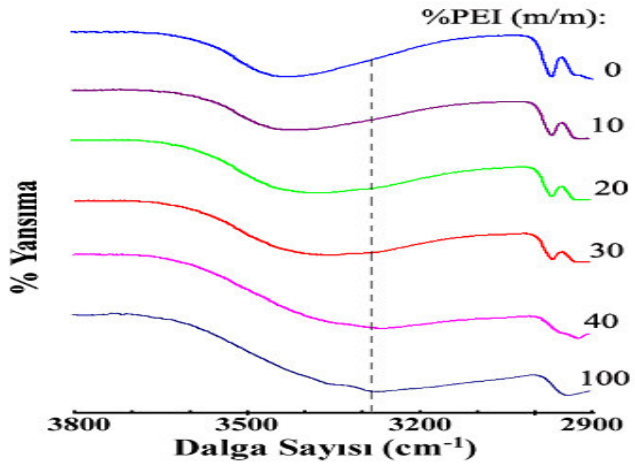
Saf PEİ polimerinin ATR-FTIR spektrumuna bakıldığında, 2825-2940 cm^{-1}'de gözlenen gerilme bandları, molekülün büyüklüğüne bağlı olmayan asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. Aynı şekilde yaklaşık 1462 cm^{-1}'de gözlenen gerilme bandı, C-H düzlem içi asimetrik eğilme, 1301 cm^{-1}'de gözlenen band ise C-H düzlem içi simetrik eğilme ve 1044-1106 cm^{-1}'de gözlenen band ise C-H düzlem dışı eğilmesine ait gerilme bandlarıdır. Bu aralıkta –NH gerilmeside gözlenmelidir ancak –NH_2 gerilmeleri ile çakıştığından ayrılamamaktadır. 1629 cm^{-1} deki küçük omuz –NH_2'ye ait, 1564 cm^{-1} deki pik de –NH'a aittir. –NH_2 grupları sadece zincir uçlarında yer almaktadır ve –NH gruplarına göre sayıları azdır. Bu nedenle –NH_2 grupları küçük bir omuz olarak görünmektedir. 3342-3272 cm^{-1}'de gözlenen band, –NH_2 gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak moleküller arası hidrojen bağı nedeni ile daha düşük dalga sayılarında çıkmaktadır [62,63,17].

Saf HPC'un ATR-FTIR spektrumunda ise, 2875-2970 cm^{-1}'de gözlenen bandlar, asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. Ayrıca, 840 cm^{-1}'deki gözlenen band, C-H düzlem dışı eğilmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 1075-1175 cm^{-1}'de C-O-C asimetrik gerilme bandları görülmektedir. Ayrıca 1350-1500 cm^{-1}'de gözlenen band ise C-H düzlem içi simetrik eğilme bandıdır. HPC yapısında –OH grupları bulunmaktadır. Bu gruplara ait gerilme bandı 3600-3000 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir.

Kütlece %10, %20, %30 ve %40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumunda ise, hem PEİ hem de HPC polimerlerinin yapısından kaynaklı yukarıda belirtilen bandlar görülmektedir. Moleküller arası ve molekül içi H-bağından ileri gelen soğurma bandları çakışabilir veya çakışmayabilir. Serbest ve H-bağlı -OH soğurmaları arasındaki frekans farkı H-bağının şiddetinin bir ölçüsüdür.

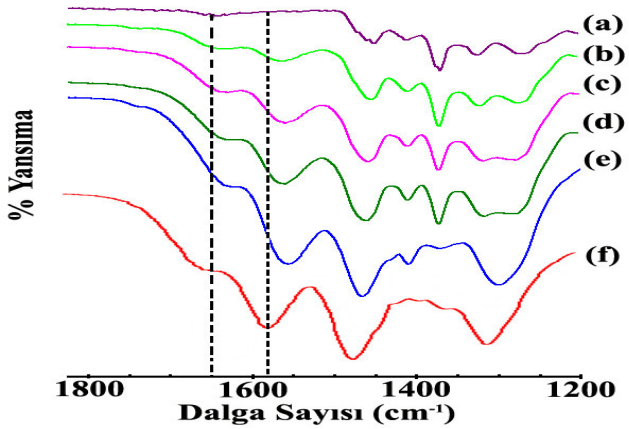
H-bağının şiddetini, halka gerginliği molekülün geometrisi, proton alıcı ve verici gurupların bağıl asitliği ve bazlığı gibi çeşitli etkenler belirler.

HPC'un serbest bağlı -OH gurubuna ait band, 3000-3500 arasında iken interpolimer komplekslerdeki –NH ve –OH gruplarına ait gerilme bandları 3000-3600 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. Her iki grup da (-OH ve –NH) hemen hemen aynı aralıkta gerilme bandı verdiklerinden dolayı birbirlerini kapatabilirler. Bununla birlikte, HPC/PEİ interpolimer kompleksinde moleküller arası H-bağının oluşması -OH grubuna ait gerilme bandlarını düşük dalga sayısına kaydırır ve komplekstеki -OH gerilme bandı, HPC'deki -OH gruplarına göre gerek sterik etkiden gerekse halka gerginliğinden dolayı daha yayvan bir band vermektedir. Ayrıca PEİ deki 1631 cm^{-1} ($-NH_2$) ve 1563 cm^{-1} (-NH) bantlarında da daha düşük dalga sayısına düşme gözlenmiştir(Şekil 4.4.). Bu durum PEİ -N-H veya –NH-H hidrojenleri ile HPC'un –OH gruplarında yer alan Oksijenler arasında bir H bağı olduğunu göstermektedir. Molekül içi hidrojen bağları incelenen molekülün derişimin den pek etkilenmezken, moleküller arası hidrojen bağları incelenen molekülün derişimine bağlıdır (66). Hazırlanan interpolimer komplekslerinde de PEİ miktarı arttıkça –OH bandında genişleme olduğu gözlenmiştir(Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. HPC/PEİ interpolimer komplekslerindeki -OH gerilme bandlarındaki

değişim



Şekil 4.4. HPC/PEİ interpolimer komplekslerindeki -NH ve $-NH_2$ eğilme bandlarındaki değişim

Sonuç olarak, PEİ ve HPC arasında hazırlanan interpolimer kompleksinin Şekil 4.1.'de öngörüldüğü gibi, PEİ'e ait –NH grubu ile HPC'nin serbest -OH gruplarının etkileştiği ATR-FTIR spektrumları ile de belirlenmiştir.

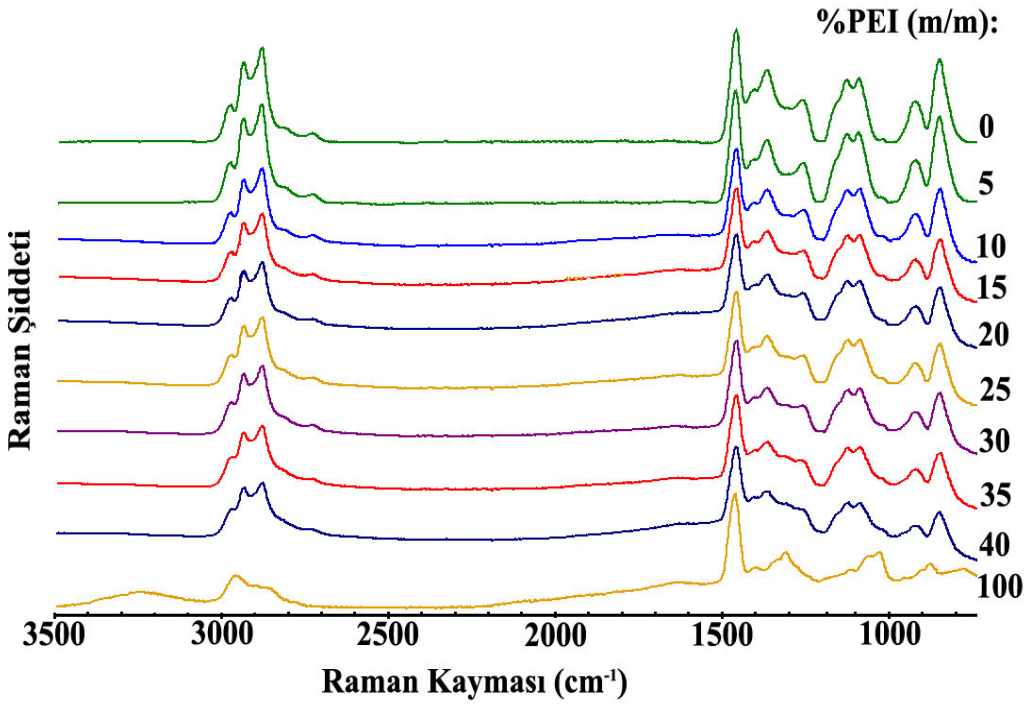
Hidrojen bağlı interpolimer komplekslerinin araştırıldığı bir çok çalışmada da moleküller arası H- bağının oluşumu ATR-FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve benzer sonuçlar gözlenmiştir. Örneğin, poli(akrilik asit)'in polioksamer varlığında kalıp polimerizasyonuyla elde edilen PVA/poiloksamer interpolimer kompleksinin oluşumu [27], novalak reçinesi ve poli(etilenoksit) arasında oluşturulan interpolimer kompleksi [13], KTS ve poli(2-akriloilamido-2-metilpropansülfonik asit) arasındaki kompleks oluşumu [20], karbapol ve poly(N-vinil-2-pirolidon) arasındaki interpolimer kompleksleşmesi [34] ve kitosan asetat ve PVP arasındaki polimer karışımı oluşumunun incelenmesi [65] çalışmalarında kompleks oluşumu -OH gerilme bandının yayvanlaşması ile belirlenmiştir. Sonuç olarak yaptığımız çalışmada interpolimer kompleksleşmesi için önerilen mekanizma literatür ile uyum göstermektedir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, hazırlanan hidrojen bağlı

interpolimer komplekslerinin olası yapıları verilmiştir. Örneğin, akrilik asitin kalıp polimerizasyonu ile polioksamer arasındaki kompleksleşmenin H-bağlı olduğu ve akrilik asitin karboksilik asit grubuna bağlı olan –OH grupları ile polioksamerin -CH_2CH_2O- grupları arasında oluşan hidrojen bağları ile interpolimer komplekslerinin oluştuğu belirlenmiştir [26]. Benzer bir durum da PVP ve poli(metakrilik asit) arasında oluşturulan H-bağlı interpolimer komplekslerinde görülmektedir. Bu kompleksleşme ise, PVP polimerine ait karbonil grubu ile poli(metakrilik asit)'in karboksilik asit grubuna bağlı –OH grupları arasındaki H-bağının oluşumu ile gerçekleşmektedir. Kompleks oluşumu üzerinde hidrofilik etkileşimlerin etkisinin poli(metakrilik asit)'in α-metil gruplarının oranı ile değiştiği düşünülmüştür [61]. PVP'nin kullanıldığı bir başka çalışmada da, yine PVP polimerine ait karbonil grubu ile poli(stiren-ko-4-vinilfenilmetilfenilsilanol) polimerine ait silisyum atomuna bağlı –OH grubu arasındaki H-bağının oluşumu ile kompleks oluşumu gerçekleşmektedir [37]. Bu konuyla ilgili başka bir çalışmada ise poli(akrilik asit)'in karboksilik asit grubuna bağlı olan –OH grupları ile PVP polimerine ait karbonil grubu arasında H bağının oluşumu ile interpolimer kompleksleri elde edilmiştir [32]. Yapılan başka bir çalışmada PVP/KTS interpolimer kompleksinin, PVP'nin karbonil grubuna bağlı oksijeni ve kitosan asetat tuzundaki serbest -CH_2OH grubuna bağlı –OH ve -NH_2 grupları arasında H-bağının oluştuğu belirlenmiştir [62].

4.1.2. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin RAMAN spektrumu

Bu bölümde RAMAN spektroskopisi kullanılarak PEİ, HPC ve HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin analizleri yapılmıştır. Lazer kaynağı ile titreşime uğratılan polimer film örneklerinin 400-4000 cm^{-1} arasında raman spektrumları alınmıştır. Bu çalışmada tavlanmamış belirli oranlarda hazırlanmış PEİ ve HPC içeren interpolimer komplekslerinin analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.5'de HPC/PEİ örneklerine ait spektrumlar sunulmuştur. Hidrojen bağı etkileşimine girebilecek HPC'deki hidroksil grubuna karşılık, PEİ'de imin grubu mevcuttur. PEİ ile HPC arasında hidrojen bağı üzerinden gözlenebilecek fonksiyonel grup etkileşimi

için hidroksil ve amin gruplarının gözlendiği dalga boyu değerinde kaymanın olup olmadığı araştırılmıştır. Raman spektroskopisi ile yapılan analizlerde PEİ için –NH eğilme bandları hidrojen bağı etkileşimini belirlemek amacıyla incelenmiştir. Şekil 4.5.'deki spektrumlar değerlendirildiğinde hidrojen bağının varlığını gösterecek herhangi bir raman kayma değerine rastlanmamıştır.



Şekil 4.5. HPC, PEİ ve HPC/PEİ filmlerinin RAMAN spektrumları

Yapılan bir çalışmada, PVA ile KC ve IC arasında hidrojen bağı üzerinden gözlenebilecek fonksiyonel grup etkileşimi için hidroksil, eter ve ester sülfat gruplarının gözlendiği dalga boyu değerinde kaymanın olup olmadığı araştırılmıştır. Dağılımlı Raman spektroskopisinde yapıya eklenen KC ve IC miktarına bağlı olarak belirtilen band değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar da hem KC'deki hem de IC'deki eter ve ester sülfat gruplarının hidrojen bağı etkileşimine katılmadığını göstermiştir. Hidroksil grupları arasındaki etkileşim araştırıldığında ise PVA/KC ve PVA/IC spektrumlarında –OH bandında bir kaymanın olduğu gözlenmiş ve en düşük dalga sayısı değerinin %17 KC ve IC içeren

örnekler olduğu görülmüştür. Dalga sayısının düşük olması O-H arasındaki bağın zayıfladığı, bununda iki polimer çifti arasında gerçekleşen moleküller arası hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmüştür [70].

4.1.3. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Hidrojen bağı içeren komplekslerin oluşumu Infrared, Raman gibi spektroskopik yöntemlerin dışında NMR gibi spektoskopik metotlar ile verimli olarak incelenebilir.

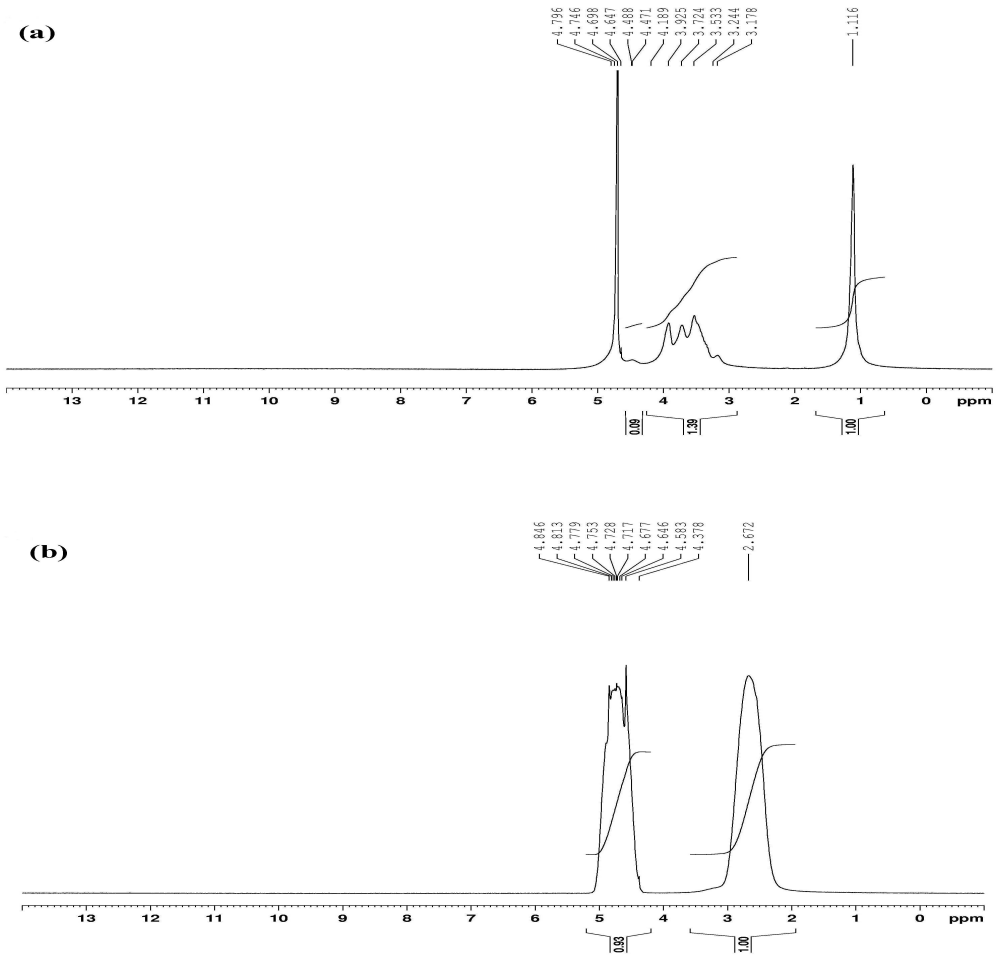
Çalışmanın bu bölümünde ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak PEİ, HPC ve %40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer kompleksinin analizleri yapılmıştır ve ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.6.'da verilmiştir. HPC'un ^{1}H-NMR spektrumunda $-CH_3$ protonlarına ait pik 1,1 ppm, -CH gruplarına komşu olan $-CH_2$ protonlarına ait pik de 3,0-4,0 ppm kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. 4,4 ppm kimyasal kayma değerinde çıkan pik ise çözücü olarak kullanılan su protonlarına aittir. HPC yapısında bulunan –OH gruplarının protonlarına ait pikin suyun protonlarına ait pik ile çakıştığı düşünülmektedir. Pik alan oranları ise 2:1'dir. HPC'a ait ^{1}H-NMR sonuçları literatürde yapılan çalışma ile de uyum içerisindedir [72].

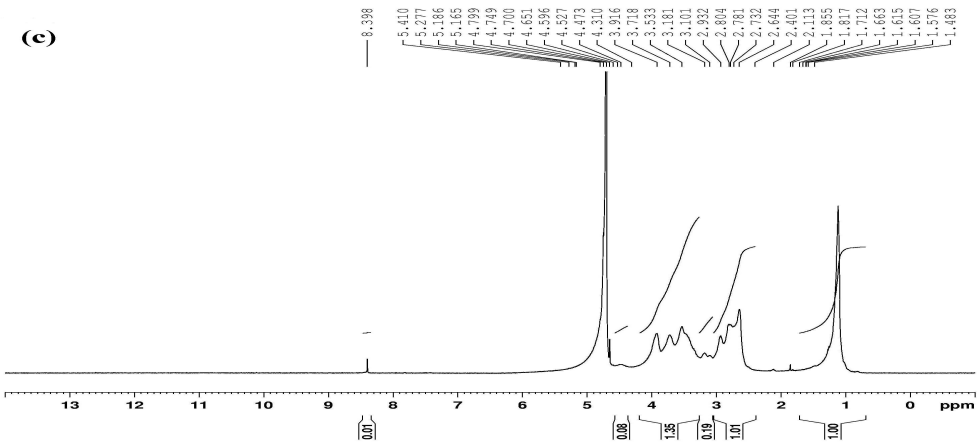
PEİ'in ^{1}H-NMR spektrumunda ise serbest $-CH_2$ protonlarına ait pik 2,6 ppm, -NH protonlarına ait pik ise 4,3-5,1 ppm değerinde çıkmıştır. –NH pikinin, çözücü olan suya ait protonların pikini kapattığı düşünülmektedir. Pik alan oranları 4:1'dir.

%40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda hem HPC hem de PEİ yapısındaki grupların protonlarına ait pikler çıkmıştır ve kimyasal kayma değerlerinde önemli ölçüde değişim olmadığı belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada N-a-PPOs'nin yapısı ^{1}H-NMR ölçümleri ile onaylanmış. Spektrumda PPOA-4'ün $-NH_2$ protonlarının gözden kaybolduğu gözlenmiş. 5.02

(Ar-CH_2-N) ve 4,40 ppm (O-CH_2-N) de proton rezonans piklerinin görülmesi naphthoxazine halka oluşumu için ek kanıt olduğu belirlenmiş [68].



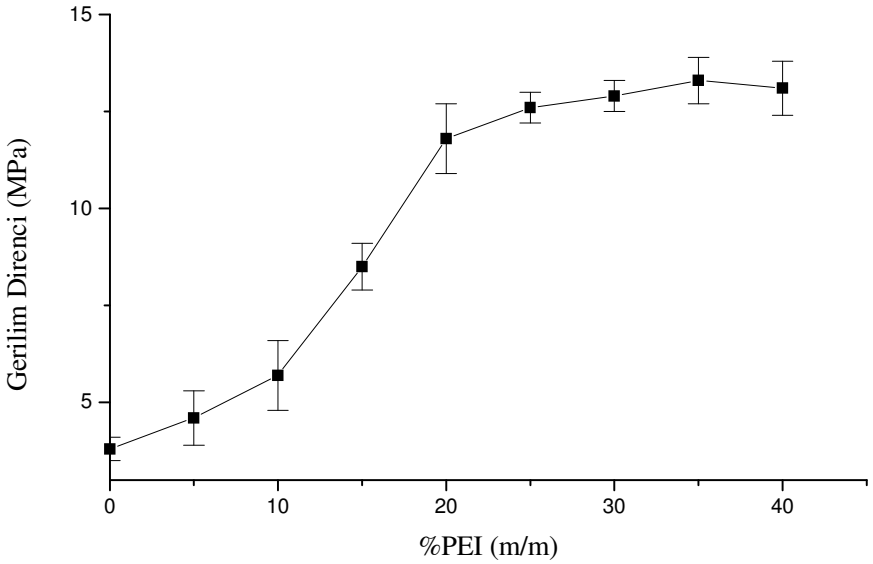


Şekil 4.6. (a) HPC, (b) PEİ ve (c) %40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ^{1}HNMR spektrumları

4.1.4. Mekanik karakterizasyon

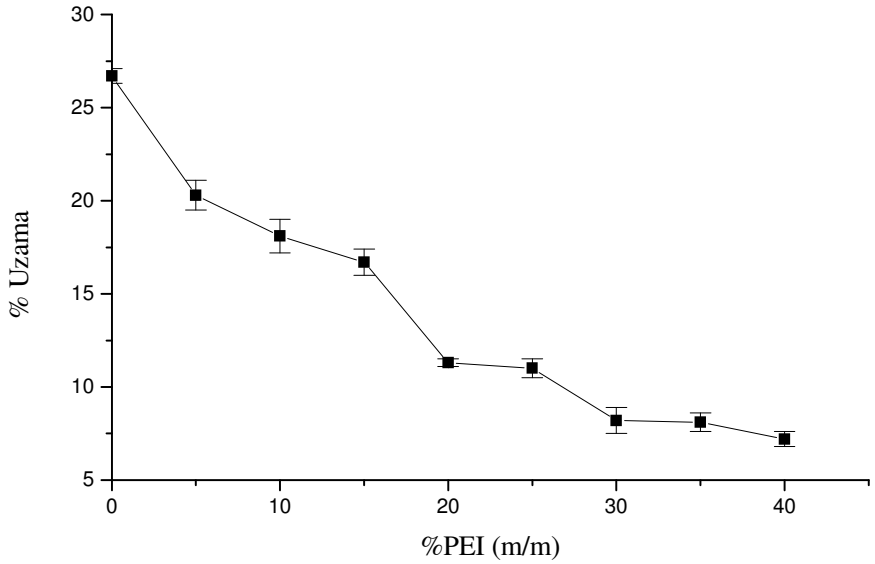
PEİ, HPC ve HPC/PEİ komplekslerinin mekanik özelliklerinin incelenmesinde en çok kullanılan mekanik test yöntemlerinden gerilim-uzama testi uygulanmıştır. Bu test sonucunda PEİ, HPC ve bu bileşenlerin kütlece farklı oranlarda bulunduğu HPC/PEİ kompleksleri için kopmadaki gerilim direnci, kopmadaki uzama, dayanıklılık ve elastik modül değerleri bulunmuştur.

Şekil 4.7.'de kompleks içindeki PEİ'in kütlece yüzdesine karşı gerilim direncinin değişimi, verilmiştir. Komplekslerde PEİ'in kütlece yüzdesinin %5'den %35'e artmasıyla gerilim direnci, HPC/PEİ komplekslerinde; 3,8 MPa'dan 13,3 MPa'a artmış, %40'lık HPC/PEİ kompleksinde gerilim direnci değişmemiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kompleks yapısındaki PEİ yüzdesinin artışıyla gerilim direnci değerlerinde bir artış gözlenmektedir. En yüksek gerilim direnci değerine ise %35 PEİ bileşeni içeren HPC/PEİ komplekslerinde rastlanmaktadır.



Şekil 4.7. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile gerilim direncinin değişimi

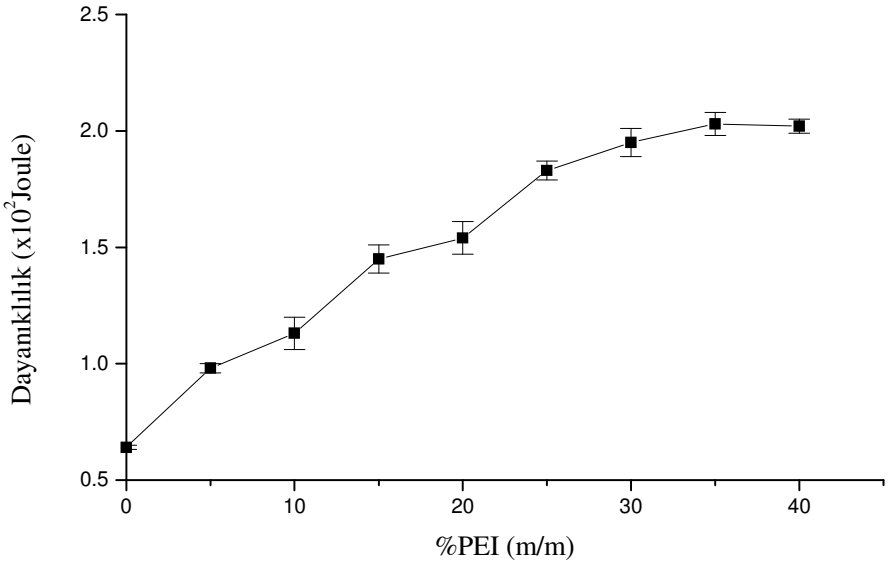
Yüzde uzama değerleri, HPC/PEİ komplekslerindeki PEİ'in kütlece yüzdesinin %5'ten %40'a artmasıyla 26,7'den 7,2'ye azalmıştır. Şekil 4.8.'de kompleks içindeki PEİ'in kütlece yüzdesine karşı % uzama değerlerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile % uzamanın değişimi

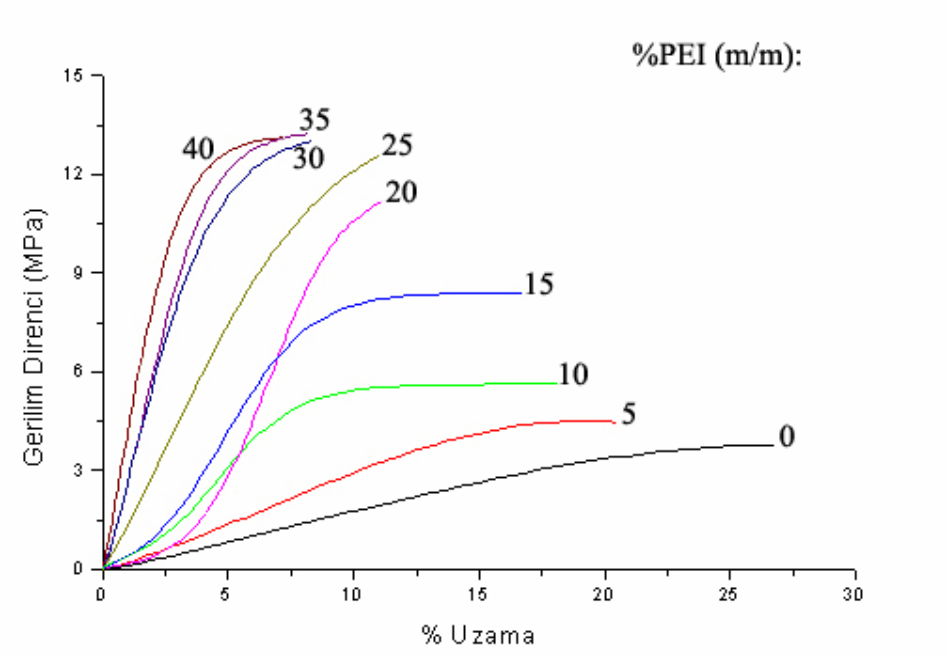
Şekilden de görüldüğü gibi kompleks yapısındaki PEİ'in miktarının artışı yüzde uzama değerlerinde bir azalmaya sebep olmuştur. En yüksek % uzama değeri ise komplekslerin PEİ'in kütlece %5 bileşimiyle elde edilmiştir.Gerilim direnci artmasına rağmen % uzama azalmıştır.

Mekanik test çalışmalarında germe-uzama eğrilerinin altında kalan alana karşılık gelen büyüklük malzemenin dayanıklılığını belirtir. Başka bir ifadeyle dayanıklılık bir malzemenin kopma noktasına varıncaya kadar adsorplayabileceği maksimum enerjidir. HPC/PEİ komplekslerinde dayanıklılık, PEİ'in kütlece yüzdesinin %5'ten %35'e artmasıyla, $0{,}64 \times 10^{-2}$ J'den $2{,}03 \times 10^{-2}$ J'e artmış, %40'a artmasıyla dayanıklılık sabit kalmıştır. Şekil 4.9'da kompleks içindeki PEİ'in kütlece yüzdesine karşı dayanıklılığın değişimi HPC/PEİ kompleksleri için verilmiştir.



Şekil 4.9. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile dayanıklılığın değişimi

Şekil incelendiğinde, kompleks yapısına katılan PEİ'in, yapıya dayanıklılık kazandırdığı gözlenmektedir. HPC/PEİ içeren kompleks sistemleri arasında, en yüksek dayanıklılık ise PEİ'in kütlece %35 oranında bulunduğu komplekste gözlenmiştir.

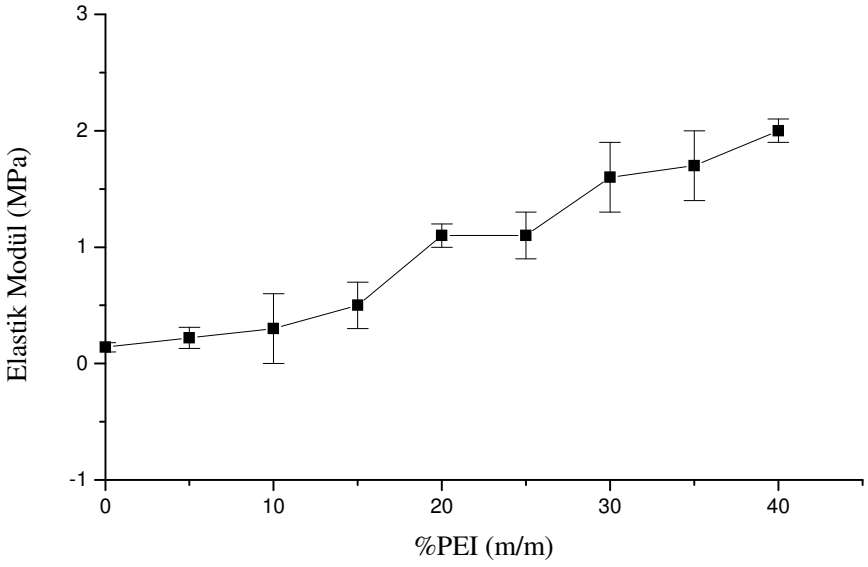


Şekil 4.10. HPC ve HPC/PEİ komplekslerine ait gerilim direnci-% uzama eğrileri

Şekil 4.10.'da PEİ bileşeni içeren HPC/PEİ filmlerine ait elde edilen gerilim direnci-% uzama eğrileri verilmiştir. Bilindiği gibi bu gerilim direnci - % uzama eğrileri saf ve kompleks filmlerin, uzamadaki mekanik gerilim altında, gerilmeye karşı gösterdikleri direnç hakkında bilgi vermektedir. Bu eğrilerde çok küçük % uzama değerlerinde eğrilerin doğrusal olduğu bölgeler mevcuttur ve bu bölgelerde polimerin bir denge durumundan çıkarılmamış olduğu düşünülebilir. Ayrıca elastik modül sıklıkla, bu bölgede, polimer elastikliğini karakterize eden bir madde sabiti olarak değerlendirilir. Bu bölgenin ilerisinde gerilim direnci - % uzama eğrisi lineerlikten sapmakta ve sadece maddenin elastikliğine bağlı olmayıp deformasyon koşullarından da etkilenmektedir.

Elastik modül değerleri her bir komplekse ait gerilim direnci-%uzanma eğrisinin doğrusal kısmının eğimi hesaplanarak elde edilmiştir. PEİ'in kompleks içindeki kütlece yüzdesinin %5'ten %40'a artmasıyla, elastik modül değerleri HPC/PEİ komplekslerinde, 0,14 MPa'dan 2,00 MPa'a artmıştır. Şekil 4.11.'de kompleks

içindeki PEİ'in kütlece yüzdesine karşı elastik modülün değişimi HPC/PEİ kompleksleri için verilmiştir.



Şekil 4.11. HPC/PEİ komplekslerinde % PEİ (m/m) ile elastik modülün değişimi

Şekilden de görüleceği gibi, elastik modülü değerleri yapıdaki PEİ miktarının artışıyla bir artış göstermiştir. En yüksek elastik modül değeri ise HPC/PEİ %40 (m/m) kompleksinde bulunmuştur.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da bazı interpolimer komplekslerinin mekanik dayanımları incelenmiştir. Örneğin 150 000 g/mol, 400 000 g/mol ve 600 000 g/mol molekül kütleli KTS bileşeni içeren PVP/KTS filmlerinin mekanik özellikleri incelenerek gerilim dirençlerine karşı uzama eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin lineer bölgelerinin eğiminden Elastik modülleri bulunmuştur. KTS'nin kompleks yapısındaki kütlece yüzdesinin artışıyla, dayanıklılık, elastik modül, kopmadaki uzama ve gerilim direnci değerleri artış göstermiştir [61].

PEİ ile HPC'un kompleks oluşturmak üzere karıştırılması kompleks filmlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için etkili bir yoldur. PEİ'in kompleks yapısındaki kütlece yüzdesinin artışıyla, dayanıklılık, elastik modül ve gerilim direnci değerleri artmış, kopmadaki uzama değerleri ise azalmıştır. Sonuç olarak hidrojen bağı etkileşimi ile kompleks oluşumunun sağlanması, HPC/PEİ kompleksini oluşturan bileşenlerin mekanik özelliklerin geliştirilmesi için uygun bir yol olarak düşünülmektedir.

4.1.5. HPC/PEİ İnterpolimer komplekslerinin yüzey karakterizasyonu

Bu bölümde HPC/PEİ interpolimer kompleks filmlerinin yüzey karakterizasyonları, değme açısı (contact angle) analizleri kullanılarak yapılmıştır.

Yüzey enerjisi

Değme açısı, bir sıvı ve bir katının ilk tabakası arasındaki kovalent olmayan kuvvetlerin bir ölçüsüdür. Bu fazlar arasındaki etkileşimlerin güçlü olması durumunda sıvı damlası katı yüzeyi üzerinde yayılır ve onu ıslatır. Değme açıları, aynı zamanda sıvı-katı sistemlerine ait karakteristik sabitlerin ve katıların yüzey enerjilerinin elde edilmesinde önemli bilgiler sağlar.

HPC/PEİ interpolimer kompleks filmlerine diiyodometan, su, etilen glikol ve formamit damlatılarak film yüzeyleri üzerinde damlaların oluşturdukları değme açıları ölçülmüştür. Bu değme açıları değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. %0 PEİ (%100 HPC) filmi için polar bir sıvı olan su ile ölçülen değme açısı 61,1±0,4, bunun yanında apolar bir sıvı olan diiyodometan ile ölçülen değme açısı 34,7±0,2 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre HPC'ün hidrofobik karakteri yüksek olduğu görülmüştür. PEİ film haline getirilemediği için yüzey enerji bileşenleri ölçülememiştir. Kütlece farklı oranlarda hazırlanan filmlerin, su, etilenglikol, diiyodometan ve formamit ile ölçülen değme açıları, PEİ miktarına bağlı olarak

düzenli bir değişim göstermemektedir. Bu durumun, HPC/PEİ filmlerinin kütle bileşimi ile yüzey bileşimlerinden farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.1.'de verilen değme açıları kullanılarak filmlerin yüzey enerjileri Eş. 2.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

İnterpolimer kompleksleri ve saf haldeki bileşenlerinden elde edilen filmlerin yüzey enerji bileşenlerini hesaplamak için sıvıların Çizelge 4.2.'de verilen yüzey enerji bileşenleri değerleri kullanılmıştır. Hesaplamalar için Bölüm 2.5.3.'te anlatılan Metot II uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

HPC/PEİ filmlerinin apolar Lifshitz-van der Waals bileşen (γ_s^{LW}), ve elektron alıcı bileşen (γ_K^+) değerlerinde, filmleri oluşturan bileşenlerin oranlarının değişimiyle önemli bir değişim gözlenmemiştir. Saf HPC'un (γ_K^-) değerleri 17,32 mJ/m^2 iken HPC/PEİ komplekslerinde bu değer PEİ'in kütlece oranının %5'den %40'a artmasıyla düzensiz bir şekilde 6,14 mJ/m^2'den 14,59 mJ/ 'a artmaktadır.

Çizelge 4.1. HPC/PEİ filmlerinin değme açısı sonuçları

%PEİ (m/m)	Diiyodometan	Su	Etilen glikol	Formamit
0	34,7±0,2	61,1±0,4	49,3±0,3	40,4±0,2
5	37,2±0,3	74,1±0,3	67,8±0,4	64,4±0,2
10	42,4±0,2	66,1±0,3	65,5±0,3	56,2±0,3
15	36,3±0,2	60,8±0,3	48,5±0,3	63,3±0,4
20	27,3±0,2	76,6±0,5	37,7±0,3	54,8±0,4
25	33,1±0,2	82,3±0,6	44,0 ±0,3	69,5±0,4
30	35,7±0,2	61,3±0,4	53,5±0,4	52,8±0,3

35	30,0±0,2	70,7±0,2	48,9±0,3	53,3±0,3
40	34,8±0,1	64,8±0,3	56,7±0,4	54,6±0,3

Çizelge 4.2. Kullanılan sıvıların yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2)

Sıvı	γ^{TOP}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^{+}	γ^{-}
Diiyodometan	50,8	50,8	0	0	0
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Etilen glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
Formamit	58,0	39,0	18,0	2,28	39,6

Çizelge 4.3. HPC/PEİ filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2)

%PEİ (m/m)	γ_K^{LW}	γ_K^{+}	γ_K^{-}	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
0	42,20	0,31	17,32	4,67	46,88
5	41,00	0,62	6,14	3,91	44,90
10	44,18	0,71	10,27	5,39	49,56
15	41,42	0,66	16,90	6,68	48,10
20	45,30	0,16	5,54	1,88	47,18
25	42,89	0,69	1,80	2,23	45,12
30	41,70	0,06	19,88	2,20	43,89
35	44,22	0,01	11,07	0,78	45,00
40	42,12	0,26	14,59	3,89	46,00

Saf haldeki HPC filminin toplam yüzey enerjisi (γ_K^{TOP}) 46,88 mJ/m^2'dir. Ayrıca interpolimer komplekslerine ait filmlerde bu değerin, PEİ'in kütlece oranının değişmesi ile önemli ölçüde değişmediği de görülmektedir. Toplam yüzey enerjisine, apolar Lifshitz-van der Waals bileşen (γ_s^{LW}) ve elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-) katkısı elektron alıcı yüzey enerji bileşenine (γ_K^+) göre daha yüksek değerde olduğu söylenebilir.

Katının apolar (γ_K^{LW}) yüzey enerji bileşeni, katının toplam yüzey enerjisi içindeki apolar etkileşimlerin katkısını gösterir. Ayrıca bu bileşen, bir maddenin toplam yüzey enerjisi içinde büyük bir kısmı kapsar. HPC filmine ait γ_K^{LW} değerleri 42,20 mJ/m^2 dir. Bununla birlikte farklı bileşimlere sahip kompleksler için bu değerlerin, ortalama olarak 42,85 ± 1,55 mJ/m^2 olduğu bulunmuştur.

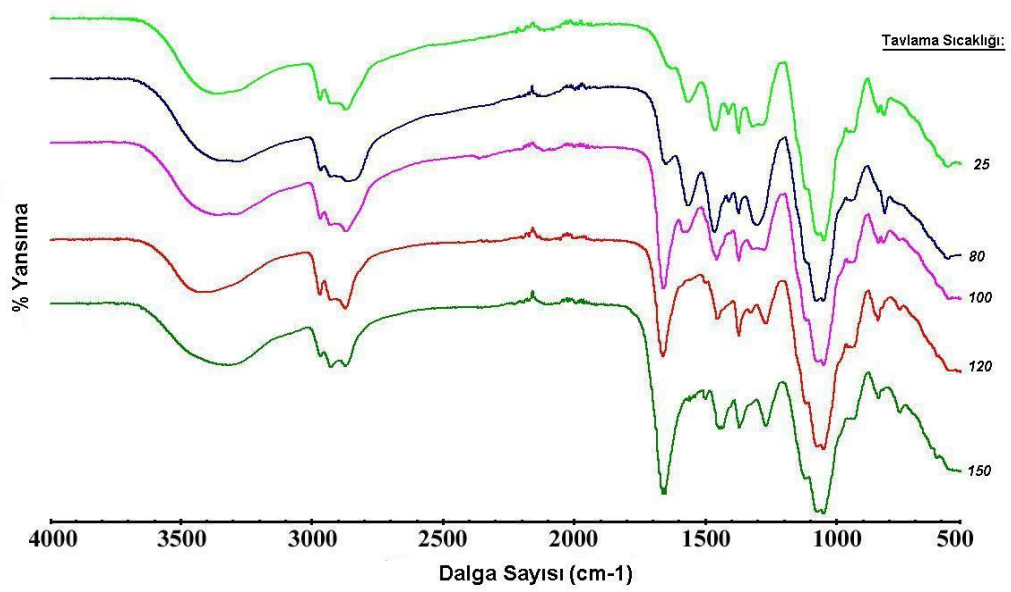
Bileşenlere ait elektron alıcı (γ_K^+) ve elektron verici (γ_K^-) yüzey enerjisi bileşenleri değerleri karşılaştırıldığında HPC'un kuvvetli bazik karakter gösterdiği görülmektedir (HPC; $\gamma_K^- = 17{,}32 \text{mJ/m}^2 > \gamma_K^+ = 0{,}31 \text{mJ/m}^2$). HPC/PEİ filmlerine bakıldığında da kuvvetli bazik karakterde oldukları ve PEİ'in filmler içindeki kütlece yüzdesinin artmasıyla γ_K^- değerlerinin, γ_K^+ değerlerine göre arttığı görülmektedir.

HPC bileşenlerinin saf haldeki filmlerinin toplam yüzey enerjisi değerleri (γ_K^{TOP}) incelendiğinde, filmlerin toplam yüzey enerjisinin HPC'un toplam yüzey enerjisi değerine yakın olduğu gözlenmektedir. Fakat değerler düzenli bir artış ya da azalma göstermediğinden yüzey homojen değil heterojendir Ayrıca karışım sistemlerinde yer alan, düşük yüzey enerjili bileşeninin, bazı yüzey zenginleşmelerine sebep olduğu bilinmektedir [9].

4.2. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan HPC/PEİ İnterpolimer Kompleksleri

4.2.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu

%40 (m/m) PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer kompleksi 80°C, 100°C, 120°C ve 150°C de tavlandıktan sonra ATR-FTIR spekturumları alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.12'de verildiği gibidir.

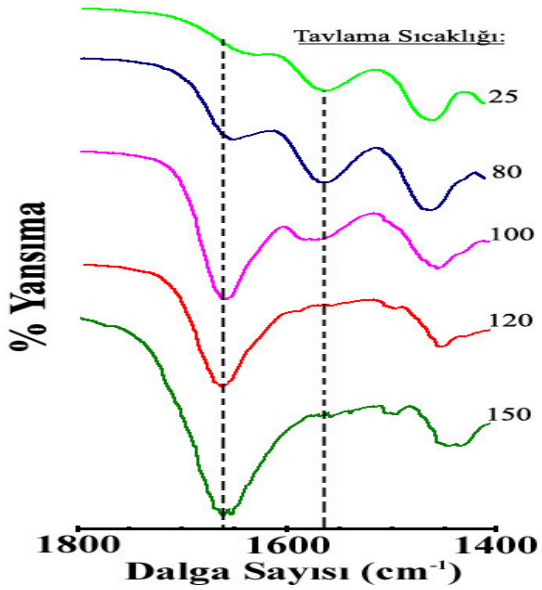


Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda tavlanan HPC/PEİ interpolimer kompleksinin ATR-FTIR spektrumları

HPC polimerinin ATR-FTIR spektrumunda, 2875-2970 cm^{-1}'de gözlenen bandlar, asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. Ayrıca, 840 cm^{-1}'deki gözlenen band, C-H düzlem dışı eğilmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 1075-1175 cm^{-1}'de C-O-C asimetrik gerilme bandları görülmektedir. Ayrıca 1350-1500 cm^{-1}'de gözlenen band ise C-H düzlem içi simetrik eğilme bandıdır. HPC yapısında –OH

grupları bulunmaktadır. Bu gruplara ait gerilme bandı 3600-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmektedir.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumunda hem PEİ hem de HPC polimerlerinin yapısından kaynaklı bandlar görülmektedir. Fakat filmlerin farklı sıcaklıklarda tavlanmasından sonra alınan spektrumlarında sıcaklığın artmasıyla 1630 civarında yer alan $–NH_2$'ye ait bandın büyüdüğü ve 1560 dolayında –NH'a ait bandın giderek azaldığı görülmektedir(Şekil 4.13). Bu durum sıcaklığın artmasıyla PEİ moleküllerinin uçlarında yer alan NH_2 gruplarının yüzeyde zenginleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. Tavlanan HPC/PEİ interpolimer komlekslerinin $–NH_2$ ve –NH 'a ait eğilme bandlarındaki değişim

Sonuç olarak, PEİ moleküllerinin uçlarında yer alan NH_2 gruplarının yüzeyde zenginleşmesinden dolayı PEİ'in difüzyon kolaylığı ve zincir esnekliğinin fazla olduğu söylenebilir.

4.2.2. Tavlanan PHPC/PEİ interpolimer komplekslerinin su değme açıları

Hidrofilik özellik (nemlilik) yüzeyin değme açısı ile karakterize edilir ve $\theta<90°$ değme açısında yüzeyler hidrofilik olurken, yüzey hidrofobik olduğunda değme açısının değeri 90° den büyük olur. Değme açısı; pürüzsüzlük, yüzey hazırlama türü ve yüzey temizliği gibi bazı faktörlere bağlıdır. Pürüzsüzlüğün hidrofobikliğe etkisini belirlemek için modeller oluşturulmuştur. Wenzel ilk modeli geliştirmiştir ve model, pürüzlü yüzeye damlanın yayılması süresince net enerji azalmasının etkisine dayanmaktadır. (R) Pürüzlü yüzey geniş katı-sıvı ara yüzey alanına sahiptir ve hidrofobik yüzeyler için değme açısının artışından, hidrofilik yüzeyler için değme açısının azalmasından sorumludur. Wenzel bazı materyallerin yayvan yüzeyinin değme açıları ile pürüzsüzlük arasında bağıntı kuran eşitlik geliştirmiştir. Eşitlik;

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0$$

Eşitlikte θ; pürüzlü yüzeyin değme açısı, θ_0; düzgün yüzeyin değme açısı, R_f; pürüzlü yüzeyin pürüzsüzlük faktörüdür. Pürüzsüzlük faktörü pürüzlü yüzeyin toplam yüzey alanına oranıyla belirlenir. Eğer $\theta_0<90°$ ise pürüzlü yüzey için değme açısı artan R_f ile azalacaktır.

Cossie ve Baxter, homojen katı-sıvı ara yüzeyi için Wenzel'in eşitliğini genişlettiler. Bu modele göre pürüzsüzlük artışıyla değme açısı 180° ye yaklaşmaktadır. Johnson ve Dettre homojen ve karışık arayüzeylerin damlanın iki yarı kararlı haline benzer olduğunu gösterdiler [66].

Hazırlanan filmlerin kristalleşmeden önce amorf fazdaki polimerlerin tam etkileşimine izin vermek amacıyla yüksek sıcaklıklarda tavlama davranışları izlenir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada Poli(etilen oksit) (PEO) - Hidroksipropilmetilselüloz (HPMC) dan oluşturulan filmlerin tavlama davranışları izlenmiştir. Örnekler, HPMC'un Tg değerinin altındaki sıcaklıkta tavlanmıştır.

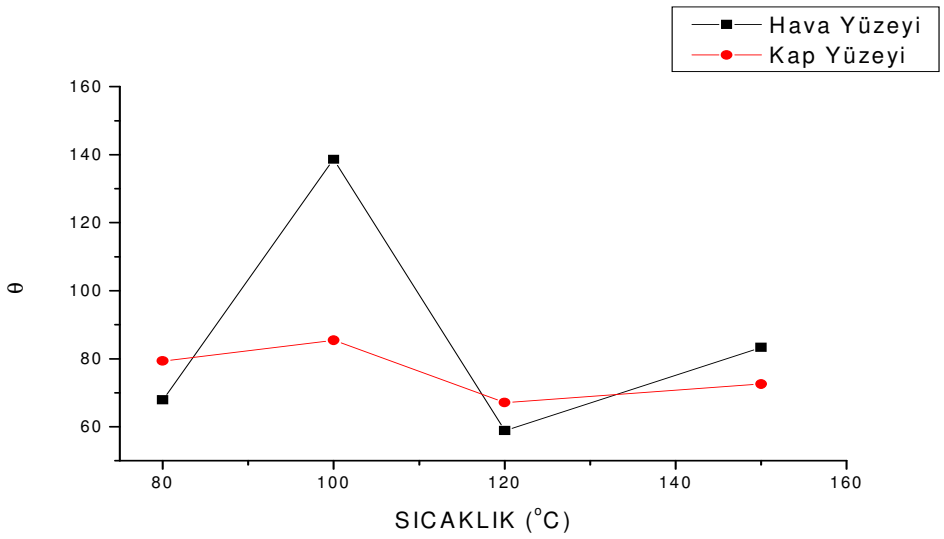
Filmler ise etkileşimin amorf fazda olduğu kabul edildiğinden Tg'ndan yüksek sıcaklıkta tavlanmıştır. Eğer filmler HPMC'un Tg değerinden yukarı bir sıcaklığa ısıtılırsa termal bozunma olur, sonuçlar geçersiz kabul edilir. Kondo ve arkadaşları benzer çözeltilerde bu problemle karşılaşmışlardır. 90° C de yapılan tavlama işlemi selüloz ve metil selülozla hazırlanan PEO filmleri ile doğrudan yapılan karşılaştırmalar, sonuçları desteklemektedir. Ayrıca 130° C civarında filmlerde bir geçiş gözlenmiştir. 90°C de yapılan tavlama bazı örneklerde bu geçiş oluşumunun güçlüğünden sakınmanın avantajını oluşturmuştur [46]. Başka bir çalışmada alifatik poliamid serilerinin (Pas) ıslatma davranışları incelenmiş, ileri ve geri değme açıları su damlaları ile ölçülmüştür. Değme açıları, histerisis artarken amid miktarı ile azalmıştır [67].

Bu çalışmada ise %40'lık HPC/PEİ filmleri 80°, 100°, 120° ve 150° C de 24 saat süre ile tavlanmış ve tavlama sıcaklıkları 25° C deki dökme sıcaklığından oldukça fazla olduğuna göre bu aşamada filmlerden artan çözücü uzaklaştırılmıştır. Tavlamadan sonra filmlerin hava ve kap yüzeylerinin her iki tarafının suda değme açıları ölçülmüştür. Çizelge 4.4. ve şekil 4.14'de sırasıyla değişen tavlama sıcaklıklarındaki filmlerin her iki yüzeyine ait su değme açıları(θ), tavlama sıcaklığı - θ grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan %40'lık PEİ filmlerinin su değme açısı değerleri

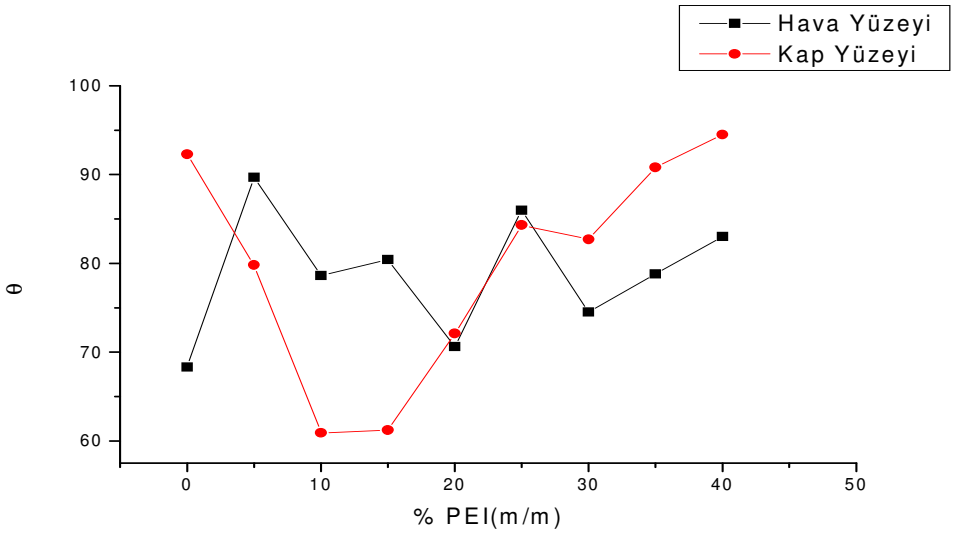
Sıcaklık (°C)	Yüzey	Değme Açısı(θ)
80	Hava	67,9±1,3
	Kap	79,3±0,0
100	Hava	138,6±0,0
	Kap	85,4±0,3
120	Hava	58,9±0,5
	Kap	67,1±2,2
150	Hava	83,3±0,3
	Kap	72,5±0,4

80°de tavlanan filmlerin su değme açılarını karşılaştırdığımızda kap yüzeyinin değme açısının hava yüzeyinin değme açısından daha büyük olduğu görülmektedir. Bu kap yüzeyinin hava yüzeyine göre daha hidrofobik olduğunu gösterir. Aynı şekilde 100° deki değme açıları karşılaştırıldığında hava yüzeyinin değme açısı kap yüzeyine göre daha fazladır ve bu da hava tarafındaki yüzeyin daha fazla hidrofobik olduğunu ifade eder. 120° ve 150° deki açıların birbirine yakın olduğu görülmektedir.Yani tavlama sıcaklığının 80° den 150° ye artmasıyla değme açıları sürekli bir azalma ya da artma göstermemekte, düzensiz bir şekilde artıp azalmaktadır. Bu sonuçlar yüzeyin homojen olmayıp heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca zincir esnekli fazla olan bileşenin yüzeye çıkacağı bilinmektedir. Bu şemalar yüzeyin kimyasal bileşiminin PEİ'ce heterojen bir bir yapıda olduğunu gösterir.



Şekil 4.14. Tavlanan filmlerin sıcaklık - θ grafiği

HPC/PEİ interpolimer kompleksleri için su değme açıları, komplekslerin PEİ içeriklerine göre grafiğe alınmıştır. Çizelge 4.5. ve Şekil 4.15.'de sırasıyla artan PEİ miktarı ile su değme açıları, değme açıları ve %PEİ – θ grafiği verilmiştir.



Şekil 4.15. %PEİ - θ grafiği

Çizelge 4.5. HPC/PEİ interpolimer komplekslerinde PEİ miktarı ile su değme açılarının (θ) değişimi

Bileşim (%PEI)	Yüzey	θ
0	Hava	68,3±0,9
	Kap	92,3±0,7
5	Hava	89,7±1,7
	Kap	79,8±1,6
10	Hava	78,6±1,7
	Kap	60,9±0,8
15	Hava	80,4±1,0
	Kap	61,2±1,4
20	Hava	70,6±1,4
	Kap	72,1±0,8
25	Hava	86,0±1,3
	Kap	84,3±1,4

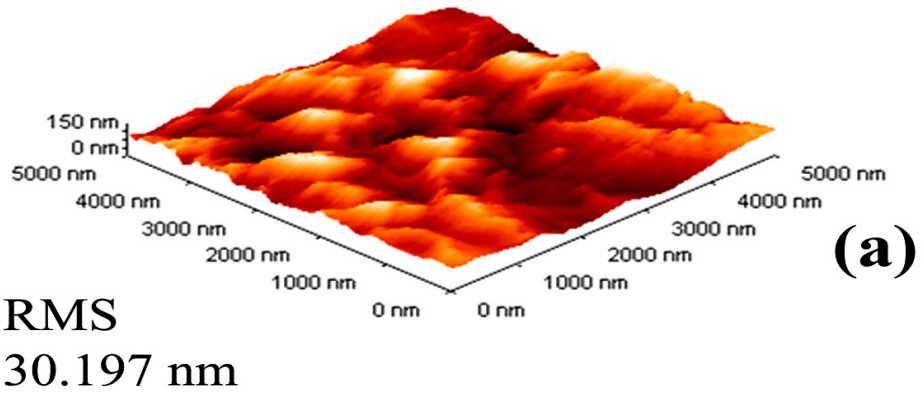
30	Hava	74,5±0,5
	Kap	82,7±1,5
35	Hava	78,8±1,2
	Kap	90,8±1,4
40	Hava	83,0±0,6
	Kap	94,5±0,9

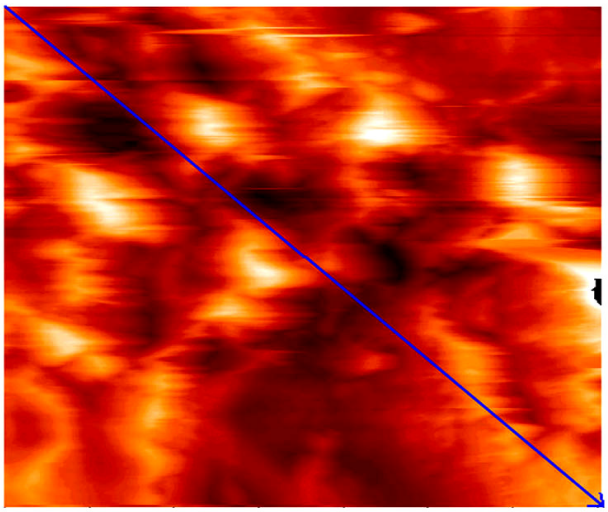
Artan PEİ miktarı ile hava ve kap tarafı yüzeyleri arasında tamamen farklı yüzey davranışları olduğunu gözlemledik. Saf HPC'a ait su değme açıları hava ve kap yüzeyinde sırasıyla 68,3° ve 92,3° iken, PEİ miktarının %5 ten %40 kadar artmasıyla su değme açıları 89,7° den 94,5° ye çıkmıştır. Filmlerde hava ve kap tarafı yüzeyleri arasındaki su değme açıları farkının iki segmentin karışabilirliği arttıkça azaldığı bilinmektedir. Şekil 4.15'deki grafiğe göre aynı derişimde hava ve kap tarafı yüzeylerinin su değme açıları farklılık göstermektedir. Sadece %20 ve %25 PEİ içeren HPC/PEİ filmlerinin hava ve kap tarafı yüzeylerine ait su değme açıları birbirine çok yakındır. Bu sebeple %20 ve %25 PEİ içeren HPC/PEİ filmi homojen bir karışım oluştururken, diğer filmler heterojen bir karışım oluşturduğu söylenebilir.

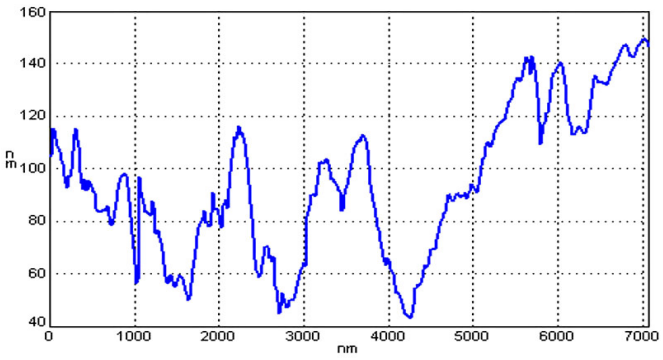
4.2.3. Yüzey morfolojisi

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların nanoskobik yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bu teknikte kuvvete karşı duyarlı bir denge çubuğu tüm numune yüzeyini raster (ızgara) düzeninde tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. HPC ve PEİ ile hazırlanılan interpolimer komplekslerinin 3-boyutlu yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde non-kontak modda frekans aralığı 995–1001 kHz olan silikon kristal yapısındaki iğne sensorlar (needle-sensor) kullanılmıştır.

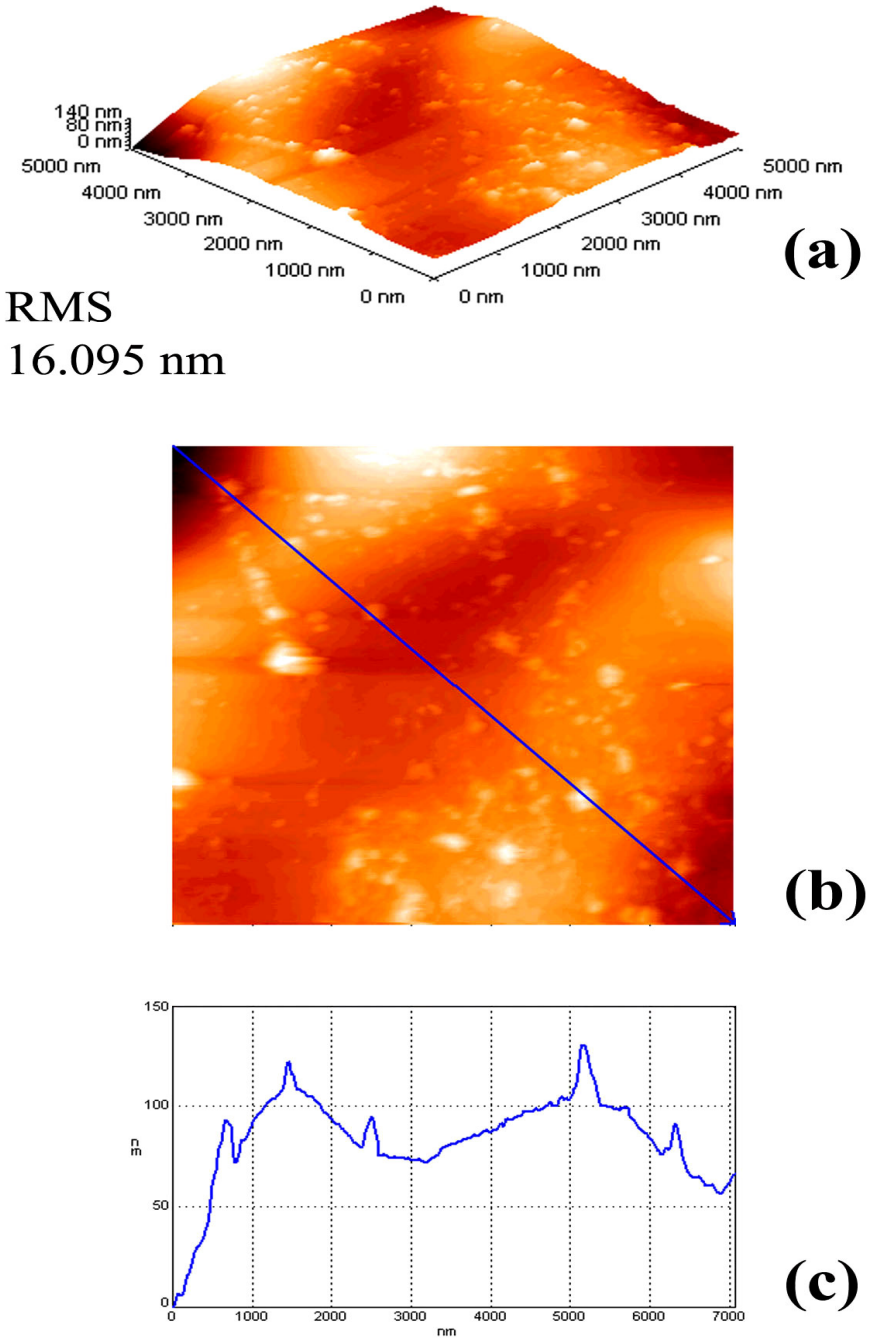
Hazırlanılan filmlerin AFM kullanılarak elde edilen (a) 3-boyutlu ve (b) 2-boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım grafikleri sırasıyla saf HPC, %40 PEİ, 80°C de ve 150°C de tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filmleri için AFM görüntüleri Resim 4.1., Resim 4.2., Resim 4.3. ve Resim 4.4.'de gösterilmiştir. Saf HPC içeren filmin yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değeri 5 000X5 000 nm^2 genişliğindeki alanda 30,197 nm ölçülmüş, homojen bir yüzey yapısının olmadığı ve mikroskobik faz ayrışmasının olduğu gözlenmiştir. %40 PEİ içeren HPC/PEİ filmi için elde edilen 2 boyutlu yüzey morfolojisinde (Resim 4.2. (b)) açık renkli bölgeler yüzeyler üzerinde oluşan tepecikleri ifade etmektedir. %40 PEI içeren film yüzeyinin RMS değeri 5 000X5 000 nm^2 genişliğindeki alanda 16,095 nm olarak ölçülmüştür. Bu yüzeyin HPC ağırlıklı olduğu ve PEİ'in bulunduğu yerlerde de HPC içine girerek tepe oluştuğu gözlenmektedir. PEİ zinciri başka bir PEİ zinciri ile üst üste gelerek parlak nokta şeklinde gözlenen tepecikleri oluşturduğu belirlenmiştir. Bu parlak faz karşıtlığı elastik materyalleri işaret etmektedir. Saf HPC ve %40 PEİ içeren HPC/PEİ filmlerinin RMS değerleri karşılaştırıldığında PEİ miktarı artınca yüzey pürüzlülüğünün azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç yüzeyde esnek PEİ zincirlerinin biriktiğini göstermektedir.







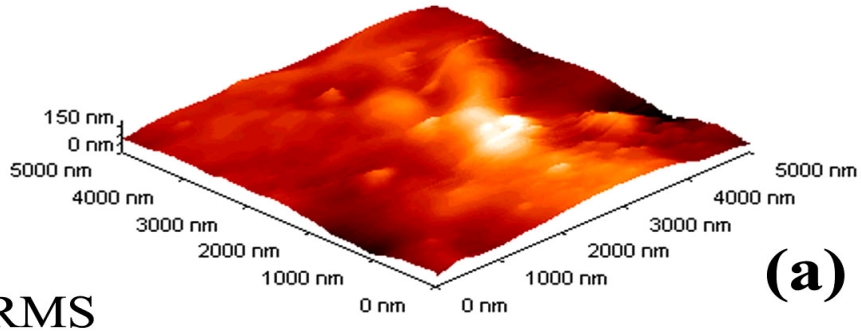
Resim 4.1. Saf HPC filmin (5X5) (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri

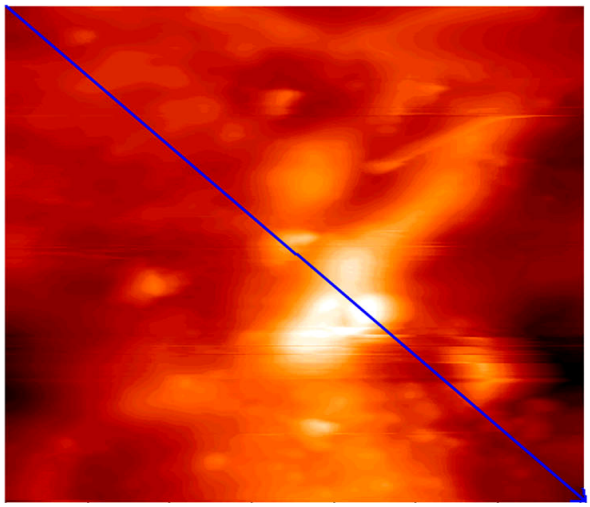


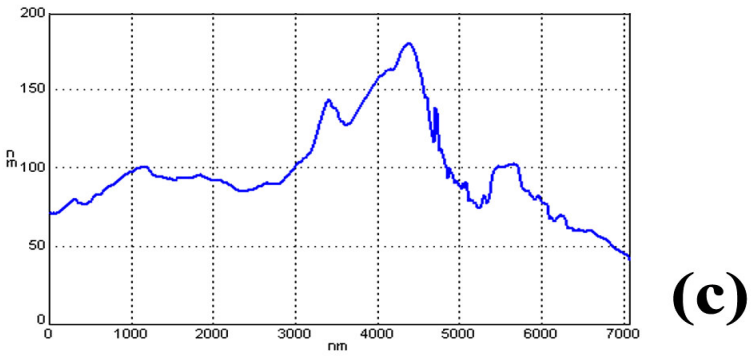
Resim 4.2. %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin (5X5) (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.

80°C'de tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü [RMS] değeri 5 000X5 000 nm^2 genişliğindeki alanda 24,911 nm olarak ölçülmüştür. 80°C'de tavlanan filmin AFM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde parlak nokta olarak gözlenen tepeciğin oluştuğu ve bununda yüzeye çıkan PEİ zincirlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 150°C'de tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filminin yüzeyi için 5 000X5 000 nm^2 genişliğindeki alanda RMS değeri 9,749 nm olarak ölçülmüştür. 150°C'de tavlanan filmin AFM görüntüsünden görüleceği gibi yüzeyde daha fazla parlak noktalar bulunmaktadır. Bu durum birbiri üstüne gelen PEİ miktarının daha fazla olduğunu ve yüzeyde biriktiğini göstermektedir. 80°C'de ve 150°C'de tavlanan filmlerin RMS değerleri karşılaştırıldığında tavlama sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü değerinin azaldığı görülmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile yüzeyde parlak faz karşıtlığının arttığı yani yüzeyde daha fazla miktarda PEİ zincirlerin biriktiği ifade edilebilir.

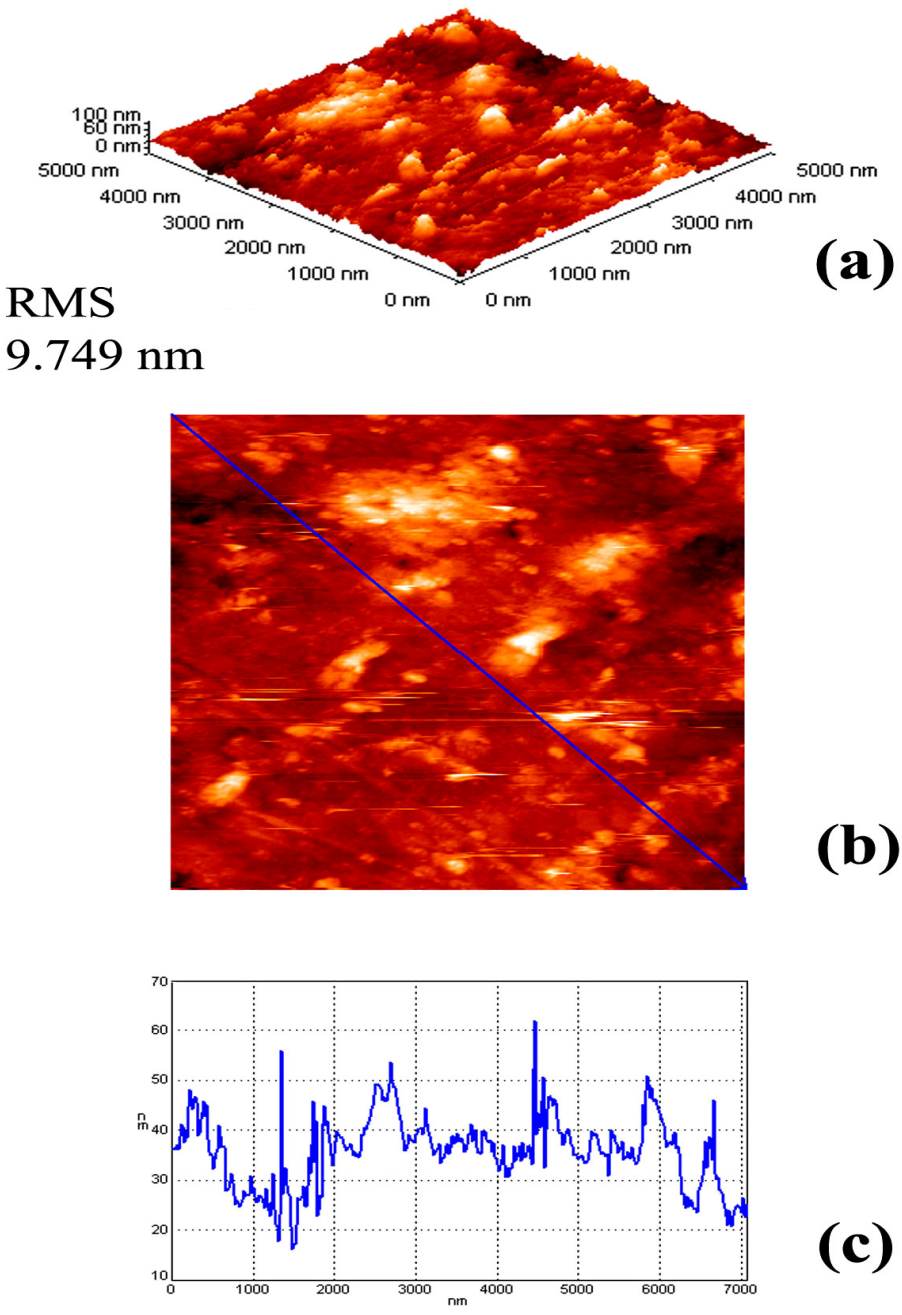
Yapılan bir çalışmada, N-a-PPO-4 filminin AFM görüntüsü alınarak yüzeyinde birkaç nm yükseklikte dalgalanmalar ile bağıl pürüzsüzlük görülmüştür. Dalgalanmaların polimer zincirleri arasındaki çapraz bağ alanlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. N-a-PPO-1'de yığınlaşmaya ek olarak dairesel bölgelerin şeffaflaştığı görülmüştür. Dairesel bölgelerin sahip olduğu parlak faz karşıtlığı elastik materyelleri işaret etmektedir. Bu yoğun çapraz bağa yorumlanmıştır. Bu gibi yoğun çapraz bağ bölgeleri N-a-PPO-2 ve N-a-PPO-3 gibi düşük molekül ağırlıklı polimer filmlerinde gözlenmiştir. Büyük molekül ağırlıklı dallanmış polimer N-a-PPO-5 'in yüzeyi N-a-PPO-4 ve B-a monomerine benzer birkaç nm yükseklik ile pürüzsüz dalgalar gösterdiği bulunmuştur. Küçük çapraz bağlı alanlar nispeten pürüzsüz yüzeylerin oluşumda polimer matriksi içinde iyi dağıtılır. Düşük molekül ağırlıklı polimerler için, zincir sonları ve AFM ile gözlenen yoğun çapraz bağlı bölgeler içinde yığışma beklenmektedir [68].







Resim 4.3. 80ºC'de tavlanan %40 PEI içeren HPC/PEI filminin (5X5) (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.



Resim 4.4. 150ºC'de tavlanan %40 PEI içeren HPC/PEI filminin (5X5) (a) üç boyutlu, (b) boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.

5. SONUÇLAR

❖ Hazırlanan HPC/PEİ interpolimer kompleksinin, PEİ'in –NH grubu ve HPC'un serbest -OH grubu arasında H-bağının oluşması ile gerçekleştiği öngörülmüştür.

❖ PEİ'in amin grupları ile HPC'un –OH grupları arasındaki hidrojen bağının varlığını gösteren en iyi sonuçlar ATR-FTIR spektrumları ile elde edilmiştir.

❖ HPC/PEİ komplekslerine ait gerilim direnci-%uzama eğrileri incelendiğinde, özellikle PEİ'in kütlece yüzdesinin 30, 35 ve 40 olduğu komplekslerin saf bileşenlere göre daha yüksek gerilim direnci değerine sahip oldukları görülmüştür.

❖ Komplekslerde PEİ'in kütlece yüzdesinin %5'den %20'ye artmasıyla gerilim direncininbüyük oranda arttığı, daha sonraki bileşimlerde gerilim direncinin daha düşük bir eğimle artış gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek gerilim direnci değerine ise %35 PEİ bileşeni içeren HPC/PEİ komplekslerinde rastlanmıştır.

❖ Kompleks yapısındaki PEİ'in miktarının artışı, yüzde uzama değerlerinde bir azalmaya sebep olmuştur. En yüksek % uzama değeri, HPC/PEİ komplekslerinde PEİ'in kütlece %5 bileşimiyle elde edilmiştir.

❖ Kompleks yapısına katılan PEİ'in, yapıya dayanıklılık kazandırdığı gözlenmiştir. PEİ miktarının kütlece %5'ten % 35'e artmasıyla dayanıklılık $0,64x10^{-2}$ J'den $2,03x10^{-2}$ J'e artmış, %40'a artması ile de sabit kalmıştır. En yüksek dayanıklılık, HPC/PEİ komplekslerinde PEİ'in kütlece %35 oranında bulunduğu komplekste gözlenmiştir.

❖ Elastik modülü değerleri yapıdaki PEİ miktarının artışıyla bir artış göstermiştir. PEİ'in kompleks içindeki kütlece yüzdesinin %5'ten %40'a artmasıyla, elastik modül değerleri HPC/PEİ komplekslerinde, 0,14 MPa'dan 2,00 MPa'a

artmıştır. En yüksek elastik modül değeri, HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin %40 PEİ içeren kompleksinde bulunmuştur.

❖ PEİ'in kompleks yapısındaki oranının artışıyla dayanıklılık, elastik modülü ve gerilimdirenci değerleri artış göstermiştir. Buna göre hidrojen bağı etkileşimi ile kompleks oluşumunun sağlanması, HPC/PEİ kompleksini oluşturan bileşenlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için uygun bir yol olarak görülmüştür.

❖ PEİ film haline getirilemediği için, PEİ ve HPC bileşenlerinin saf haldeki filmlerinin toplam yüzey enerjisi değerleri (γ_K^{TOP}) karşılaştırılamamıştır. HPC/PEİ filmlerinin bazik karakter gösterdiği belirlenmiştir. HPC/PEİ filmlerinin toplam yüzey enerjilerinin de hemen hemen HPC'nin yüzey enerjisi değerleri ile aynı olduğu gözlenmiştir.

❖ Farklı sıcaklıklarda tavlanan %40 PEİ içeren HPC/PEİ filmlerinin ATR-FTIR sonuçlarına göre tavlama sıcaklığının artmasıyla $-NH_2$'ye ait bandın büyüdüğü ve –NH'a ait bandın giderek azaldığı görülmektedir. Bu sonuca göre sıcaklığın artmasıyla PEİ moleküllerinin uçlarında yer alan NH_2 gruplarının yüzeyde zenginleştiği düşünülmüştür.

❖ Zincir esnekliğine sahip olan PEİ'in yüzeyde zenginleşmesini incelemek amacıyla %40 PEİ içeren HPC/PEİ fimleri 80, 100, 120 ve 150^0C sıcaklıklarda tavlanmış ve su değme açılarak ölçülerek sadece %20 ve %25 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer komplekslerinin yüzeyinin homojen olduğu diğer filmlerin ise heterojen yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

❖ %40 PEİ içeren HPC/PEİ interpolimer komleksi örneklerinin AFM analizlerinde yüzeyin HPC ağırlıklı olduğu ve PEİ'in bulunduğu yerlerde de HPC içine girerek tepe oluştuğu gözlenmektedir. PEİ zinciri başka bir PEİ zinciri ile üst üste gelerek parlak nokta şeklinde gözlenen tepecikleri oluşturduğu belirlenmiştir.

Ayrıca saf HPC ve %40 PEİ içeren HPC/PEİ filmlerinin RMS (yüzey pürüzlülüğü) değerleri karşılaştırıldığında PEİ miktarı artınca yüzey pürüzlülüğünün azaldığı belirlenmiştir.

❖ Tavlananmış örneklerin AFM analizlerinde, 150°C de tavlan örneğin 80°C'de tavlanan örneğe göre daha fazla parlak nokta içerdiği yani birbiri üstüne gelen PEİ miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. 80°C'de ve 150°C'de tavlanan filmlerin RMS değerleri karşılaştırıldığında tavlama sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü değerinin azaldığı görülmüştür.

❖ Tüm toplu sonuçlar değerlendirildiğinde saf haldeki PEİ ile HPC'nin taşıdığı özellikler, interpolimer kompleksi oluşturma yoluyla HPC/PEİ interpolimer komplekslerine aktarılmıştır. Ayrıca saf hallerindeki özelliklerin interpolimer kompleksi oluşumuyla daha iyi özellikler gösterdiği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Tsuchida, E., Takeoka, S., "Interpolymer Complexes and Their Ion-Conduction", Macromolecular complexes in chemistry and biology, Eds: Dublin/Bock/Davis/Schuls/Thies, ***Springer-Verlag,*** *Berlin Heidelberg*, 183-185 (1994).

2. Zhai, M., Yoshii, F., Kume, T., Hashim, K., "Syntness of PVA/starch grafted hydrogells by irradiation.", ***Carbohydrate Polymers,*** 50(3): 295-303 (2002).

3. Jinghua, Y., Xue, C., Alfonso, G.C., Turturro, A., and Pedemonte, E., "Study of the miscibility and thermodynamics of gellulose diacetate-poly(vinylpyrrolidone) blends", ***Polymer,*** 38(9): 2127-2133 (1997).

4. Jing, R., and Hongfei, H., "Study on the interpenetrating polymer network hidrogel of diallyldimethylammonium chloride with kapa-carrageenan by UV irradiation", ***Europa Polymer Journal,*** 37: 2413-2417 (2001).

5. Khoo, C.G.L., Fradzich, S., Rosinski, A., Sjöström, M.M., Hoogstraate, J., "Oral gingival delivery systems from chitosan blends with hydrophilic polymers research paper", ***European Jaurnal of Pharma Ceutics and Biopharma Ceutics,*** 55: 47-56 (2003).

6. Higa, O.Z., Rogero, S.O., Machhado, L.D.B., Mathor, M.B., Lugao, A.B., "Biocompatibility study for PVP wound dressing of tahined in conditions", ***Radiat. Phys. Chem*** , 55: 705-707 (1999).

7. Juh, K., Kim, S.Y., Lee, Y.M., "pH-temperature-responsive behaviors of semi-IPN and com-type graft hydrogels composed of alginate and poly(N-isopropylacrylamide)", ***Polymer***, 42: 6851-6857 (2001).

8. Kuo, S., Huang, C., Wu, C., Chang, F., ''Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/poly(vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems'' ***Polymer***,40:1-9(2004)

9. Lee, Y.M., Kim, S.H., ''Preparation and characteristics of β-chitin and poly(vinyl alcohol) blend'' ***Polymer***,37:5897-5905(1996)

10. Mano, V., Silva, M.E.S., Barbani, N., Giusti, P., ''Binary blends based on poly(N-isopropylacrylamide): miscibility studies with PVA, PVP, PAA''***Journal of Applied Polymer Science***, 92:743-748(2004)

11. Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., "Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polyaccharides with polycarboxylic acids and their applications", ***Macromol. Biosci.*** 3: 283-295 (2003).

12. Khutoryanskiy, V.V., Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., and Dubolazov, A.V., "pH and salt effect on interpolymer complexation via hyrogen bonding in aqueous solutions", ***Polymer International,*** 53:1382-1387 (2004).

13. Zhong, Z., Guo, Q., "Crosslinkable interpolymer complexes of novolac resin and poly(ethylene oxide)", ***Journal of Polymer Sicience: Part A,Polymer chemistry*** 36:401-411 (1998).

14. Wang, H., Li, W., Lu, Y., Wang, Z., "Studies on chitosan and poly(acrylic acid) interpolymer complex. I. Preparation, structure, pH-sensitivity, and salt sensitivity of complex-forming poly(acrylic acid): chitosan semi-interpenetrating polymer network", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 69:1679 (1998).

15. Yan, L.,_ Qian, F., and Zhu, Q., "Interpolymer complex polyampholytic hydrogel of chitosan and carboxymethyl cellulose (CMC): synthesis and ion effect", ***Polymer International,*** 50:1370-1374 (2001).

16. Angier, D.J., Watson, W.F., "Mastication. V. Seperation and structural investigation of natural rubber-polymethl methacrylate interpolymers formed by mastication", ***Polymer Sicience,*** 52:1887-1891 (2003).

17. Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M.S., Güven, O., ''Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate'' ***Polymer,*** 46:10750-10757 (2005)

18. Arora, K.S., Turro, N.j., "Photophysicals investigations of interpolymer interactions in solution of a pyrene substituted poly(acrylic acid), poly(vinyl amine), poly(1-aminoacrylic acid), and poly (1-acetylaminoacrylic acid)", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 72:1523-1528 (1999).

19. Akira, K.,''Unique orientation textures formed in miscible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate]'' ***Polymer,*** 47:3548-3556 (2006).

20. Li-Tang, Y., Jing, S.,''Analysis of phase morphology and dynamics of immiscible PP/PA1010 blends and its partial-miscible blends during melt mixing from SEM patterns'' ***Polymer,*** 47:2894-2903 (2006).

21. Sun, S.F., "Physıcal chemistry of macromolecules" ***St. John's university Jamaica***, New York, 428-430 (2005).

22. Gina-Gabriela, B., Cornelia, V., Gabrielle, C.C., Georgios, S., ''Interpolymer complexes between Hydroxypropylcellulose and copolymers of Maleic Acid: a comparative study'' ***Macromol. Chem. Phys***., 206:540-546 (2005).

23. Akira, K.,''Unique orientation textures formed in miscible blends of poly(vinylidenefluoride) and poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate]'' ***Polymer,*** 42:3548-3556 (2006).
24. Tsuchida, E., Takeoka, S., " Interpolymer complexes and their ion-conduction", Macromolecular complexes in chemistry and biology, Eds: Dublin/Bock/Davis/Schuls/Thies, ***Springer-Verlag,*** *Berlin Heidelberg,* 183-185 (1994).

25. Stoilova, O., Koseva, N., Manalova, N., Rashkov, I., "Polyelectrolyte complex between chitosan and poly(2-acryloylamido-2-methylpropanesulfonic acid)", ***Polymer Bulletin,*** 43:67-73 (1999).

26. MI, F-L, Shyu, S-S, Wong, T-B., Jang, S-F., Lee, S-T., Lu, K-T.,"Chitosan–Polyelectrolyte Complexation for the Preparation of Gel Beads and Controlled Release of Anticancer Drug. II. Effect of pH-Dependent Ionic Crosslinking or Interpolymer Complex Using Tripolyphosphate or Polyphosphate as Reagent", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 74:1093-1107 (1999).

27. M'Bareck, C.O., Metayer, M., Labbe, M., "Interpolymer associateons between poly(vinylalcohol) and poly(diallyldimethylammonium chloride) in aqueus dilute solition", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 86:433-435 (2002).

28. Chatterjee, S.K., Mukherjee, M., Brar A.S., "Stability and thermodynamic parameters of interpolymer complexes of acrylamide/alkylacrylate copolymers with poly(ethyleneimine): effect of micro structure and alkyl substutuends of copolymers on interpolymer association", ***Macromol. Chem. Phys.,*** 200:191-198 (1999).

29. Lowman, A.M., Cowans, B.A., Peppas, N.A., "Investigation of interpolymer complexation in swollen polyelectolyte networks usining solid-state NMR spectrorcopy", ***Journal of Polymer Science Part:B, Polymer Physics*** 38:2823-2831 (2000).

30. Vasile, C., Bumbu, G.G., Mylonas, Y., Cojocaru, I. and Staikos, G., "Hydrogen-bonding interaction of an alternating maleic acid-vinyl acetate copolymer with poly(ethylene glycol), poly(acryamide) and poly(N-isopropylacrylamide): a comparative study", ***Polymer International***, 52:1887-1891 (2003)

31. Chun, M-K., Cho, C-S., Choi, H.K., "A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of poloxamer", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 79:1525-1530 (2002).

32. Zhong, Z., Guo, Q., "İnterpolymer complexes and miscible blends of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with novolac resin and the effect of crosslinking on related behaviour", ***Polymer International,*** 41:315-322 (1996).

33. Bekturov, E. A., Frolova, V.A., Mamytbekov G.K., "Formation-destruction conditions of an interpolymer complex between a poly(acrylic acid) gel and linear poly(ethylene glycol) in methanol", ***Macromol. Chem. Phys.,*** 201**:**1031-1036 (2000).

34. Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Dubolazov, A.V., "Effect of Temperature on Aggregation/Dissociation Behavior of Interpolymer Complexes Stabilized by Hydrogen Bonds", ***Journal of Applied Polymer Science***, 93:1946-1950 (2004).

35. Khutoryanskiy, V.V., Cascone, M.G., Lazeri L., Barbani, N., Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A. and Dubolazov, A.V., "Morphological and thermal characterization of interpolymer complexes and blends based on poly(acrylic acid) and hydroxypropylcellulose", ***Polymer Inernational,*** 53:307–311 (2004).

36. Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., Khutoryanskiy, V.V., "Interpolymer Complexes of Water-Soluble Nonionic Polysaccharides with Polycarboxylic Acids and Their Applications", ***Macromol. Biosci***. 3:283–295 (2003).

37. Lu, S., Pearce, E.M. and Kwei, T. K., " Blends and interpolymer komplexes of poly(styrene-ko-4-vinylphenylmethylphenylsilanol and poly(N-vinylpyrrolidone)", ***Polym. Adv. Technol***. 7:553-559 (2000).

38. Kudaibergenov, S. E., Nurkeeva, Z. S., Mun, A. G., Khutoryanskiy, V. V. and Gazizov, A. D., "Design of Composite Films and Ultrathin Membranes of Interpolymer Complexes", ***Polym. Adv. Technol***. 11:15-19 (2000).

39. Tan, Y. T. F., Peh, K. K., Al-Hanabali, O., "Investigation of interpolymer complexation between carbopol and various grades of PVP and effects on adhesion strength and swelling properties", ***Journal of Pharm. Pharmaceut Sci.,***4(1):7-14 (2001).

40. Moharram, M. A., El-Gendy, H. M., "Infrared Spectroscopy and Electrical Properties of Ternary Poly(acrylic acid)–Metal–Poly(acrylamide) Complexes", ***Journal of Applied Polymer Science*****,** 85:2699–2705 (2002).

41. Saraç, A. S., Sönmez, G., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, M. I., "Water-soluble polypyrroles by matrix polymerization: interpolymer complexes", ***Journal of Polymer Science Part:A Polymer Chemistry*** 35:1255-1263 (1997).

42. Subramania, R., Natarajan, P., "Interection between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid)s: influence of hydrogen and cupric ions on the adduct formation", ***Journal of Applied Polymer Science*****,** 79:1525-1530 (2002).

43. Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T., "Ionic conductivity of chitosan membranes", ***Polymer,*** 44:1057-1065 (2003).

44. Petruccı, H.R., Harwood, W.S., ''Genel Kimya 2'' ***Palme yayıncılık***, Ankara, 981-982, (1995).

45. Edited by James E.Mark, ''Polymer data handbook'' ***Oxford Universty Pres***, New York, 956, (1999).

46. Fuller, C.S., Macrae, R.J., Walther, M., Cameron, R.E., '' Interactions in poly(ethyleneoxide)-hydroxypropyl methylcellulose blends'' ***Polymer***, 42:9583-9592 (2001).

47. Sammon, C., Bajwa, G., Timmins, P., Melia, C.D., ''The application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy to monitor the concentration and state of water in solutions of a thermally responsive cellulose ether during gelation'' ***Polymer***, 47:577-584 (2006).

48. Almeida, P.L., Tavares, S., Martins, A.F., Godinho, M.H., Cidade, M.T., Figueirinhas, J.L., ''Cross-linked hydroxypropylcellulose films: mechanical behaviour and electro-optical properties of PDLC type cells'' ***Optical Materials***, 20:97-100(2002).

49. Lorenzo, C., Duro, R., Gomez-Amoza, J.L., Martinez-Pacheco, R., Souto, C., Concheiro, A., ''Degradation of hydroxypropylcellulose by Rhizomucor: effects on release from theophylline-hydroxypropylcellulose tablets'' ***International Journal of Pharmaceutics***, 180:105-111(1999).

50. Repka, M.A., McGinity, J.W., ''Physical-mechanical, moisture absorption and bioadhesive properties of hydroxypropylcellulose hot-melt extruded films'' ***Biomaterials***, 21:1509-1517(2000).

51. Gao, B., Jiang, P., Lei, H., 'Studies on adsorption property of novel composite adsorption material PEI/SiO_2 for uric acid'' ***Materials Letters***,79:1524-1531(2006).

52. Gao, B., An, F., Liu, K., ''Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions'' ***Applied Surface Science***,7:13941-13947(2006).

53. Francis, S., Varshney, L., Tirumalesh, K., ''Studies on radiation synthesis of polyethyleneimine/acrylamide hydrogels'' ***Radiation Physics and Chemistry***, 75:747-754(2006).

54. Patnaik, S., Aggarwal, A., Nimesh, S., Goel, A., Ganguli, M., Saini, N., Singh, Y., Gupta, K.C., ''PEI-alginate nanocomposites as efficient in vitro gene transfection agents'' ***Journal of Controlled Release,*** 12:4239-4250 (2006).

55. Werth, S., Klein, B., Dai, L., Höbel, S., Grzelinski, M., Bakowsky, U., Czubayko, F., Aigner, A., ''A low molecular weight fraction of polyethylenimine (PEI) displays increased transfection efficiency of DNA and siRNA in fresh or lyophilized complexes'' ***Journal of Controlled Release***, 112:257-270(2006).

56. Sabermahani, F., Taher, M.A., ''Application of new water-soluble polyethylenimine polymer sorbent for simultaneous separation and preconcentration of trace amounts of copper and manganese and their determination by atomic absorption spectrophotometry'' ***Analytica Chimica Acta***, 565:152-156(2006).

57. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Surface analysis by spectroscopy and microscopy", ***Principles of Instrumental Analysis***, Saunders College Publishers, 355-360, 535-537 (1992).

58. Çaykara, T., "Taş eserlerinin korunmasında poli(trietoksi vinil silan-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin kullanımı", Doktora tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 28-33 (1996).

59. Tinçer, T., Aras, T. "Temel ve uygulamalı polimer yaz okulu ders notları", Ed: Akovalı, G., ***Tümka***, Ankara, 29-53 (1984).

60. Chatterjee, S. K., Malhotra, A., Yadav, D., "Influence of preferential solvation on the interpolymer complex formation between methacrylic acid-methacrylamide copolymer and poly(vinyl pyrrolidone)", ***Journal Polymer Science Part:B Polymer Physics,*** 46:(2) 161 (1986).

61 Chatterjee, S. K., Malhotra, A., Yadav, D., "Influence of preferential solvation on the interpolymer complex formation between methacrylic acid-methacrylamide copolymer and poly(vinyl pyrrolidone)", ***Journal Polymer Science Part:B,*** 46: (2) 161 (1986).

62. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", ***Gazi Kitabevi***,2. Baskı, Ankara, 82-182 (1998).

63. Günzler, H., Gremlinch, H-U., "IR Spectroscopy", ***Wiley-VCH***, Germany, 108-109, 206-208(2002).

64. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., ''Enstrümantal analiz yöntemleri'' ***Hacettepe Üniversitesi Yayınları***, Ankara, 185(1997).

65. Cao, S., Shi, Y., Chen, G, "Blend of chitosan acetate salt with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone): interaction between chain-chain", ***Polymer Bulletin,*** 41:553-559 (1998).

66. Burton, Z., Bhushan, B., ''Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces'' ***Ultramicroscopy,*** 106:709-719(2006).

67. Extrand, C.W., ''Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces'' ***Journal of Colloid and Interface Science***, 248:136-142(2002).

68. Yıldırım, A., Kiskan, B., Demirel, A.L., Yagci, Y., ''Synthesis, characterization and properties of naphthoxazine-functional poly(propylenoxide)s'' ***European Polymer Journal***, 42:3006-3014(2006).

70. Kantoğlu, Ö., "Poli(vinil alkol)/Kappa karaginan ve Poli(vinil alkol)/İota karaginan interpolimer komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve radyasyonla etkileşimi" Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara,35(2006).

71. Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J. J., "Monopolar surfaces", ***Advances in Colloid and İnterface Science***,28(1):35-64 (1987).

72. Wang, C., Tan, H., Dong, Y., Shao, Z., "Trimethylsilyl hydroxypropyl cellulose: Preparation, properties and as precursors to graft copolymerization of ε-caprolactone" ***Reactive and Functional Polymers*** 66:1165-1173(2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞENGÜL,Gamze

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 03.12.1984 Bursa

Medeni hali : Bekar

Faks : -

e-mail : gamze_s84@mynet.com

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet tarihi**
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya bölümü	2005
Lise	Emirsultan Lisesi	2001