165910

SODYUM ALJİNAT'IN POLİ(VİNİL ALKOL), POLİ(N-VİNİL-2-PİROLİDON), POLİ(ETİLEN OKSİT) İLE İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

165910

Serkan DEMİRCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2005
ANKARA

Serkan DEMİRCİ tarafından hazırlanan SODYUM ALJİNAT'IN POLİ(VİNİL ALKOL), POLİ(N-VİNİL-2-PİROLİDON), POLİ(ETİLEN OKSİT) İLE İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali GÜNER

Üye : Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

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

SODYUM ALJİNAT' IN POLİ(VİNİL ALKOL), POLİ(N-VİNİL-2-PİROLİDON), POLİ(ETİLEN OKSİT) İLE İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Serkan DEMİRCİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2004

ÖZET

Bu çalışmada, sodyum aljinat'ın poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(etilen oksit) ile interpolimer komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir. İnterpolimer komplekslerinin karakterizasyonu için, Fourier transform infrared spektrokopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), germe uzama testi, değme açısı ölçümleri ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) teknikleri kullanılmıştır. Moleküller arası H-bağının meydana geldiği FT-IR analizleri sonucunda belirlenmiştir. İnterpolimer komplekslerinin termal kararlılığı NaAlg miktarının artmasından düşük oranda etkilenmiştir. Mekanik özellikleri ise interpolimer komplekslerini oluşturan saf polimerlere göre geliştiği belirlenmiştir. Yüzey enerji bileşenleri ise, Van Oss-Good metodu kullanılarak değme açısı ölçümlerinden hesaplanmıştır. Toplam yüzey enerjisinin ve elektron verici yüzey enerji bileşeninin NaAlg oranının artmasıyla düştüğü gözlenmiştir. İnterpolimer komplekslerinin yüzey morfolojileri AFM tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : **405.02.01**
Anahtar Kelimeler : **İnterpolimer kompleksi, poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(etilen oksit), sodyum aljinat, H-bağı**
Sayfa Adedi : **104**
Tez Yöneticisi : **Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES OF SODIUM ALGINATE WITH POLY(VINYL ALCOHOL), POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE), POLY(ETHYLENE OXIDE)

(M.Sc. Thesis)

Serkan DEMİRCİ

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
MAY 2005

ABSTRACT

In this study, preparation and characterization of interpolymer complexes of sodium alginate with poly(vinyl alcohol), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), poly(ethylene oxide) were investigated. These interpolymer complexes were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), tensile strength test, contact angle measurements and atomic force microscopy (AFM). FT-IR studies indicated that there was the intermolecular hydrogen bonding interactions. The thermal stability of the interpolymer complexes was slightly affected with increasing NaAlg content. Mechanical properties of the interpolymer complexes were improved compared to those of homopolymers. Surface free energy components of these interpolymer complexes were calculated from contact angle data of various liquids by using Van Oss-Good methodology. It was determined that both the electron donor component of the surface free energy and total surface free energy of the complexes decreased with the increasing NaAlg content. The surface morphology of these interpolymer complexes was investigated by AFM.

Science Code : 405.02.01
Key Words : Interpolymer complex, poly(N-vinly-2-pyrrolidone), poly(vinly alcohol), poly(ethylene oxide), sodium alginate, H-bonding
Page Number : 104
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın bu hale gelmesinde üstün sabır, anlayış ve desteklerine borçlu olduğum, yaşamım boyunca beni destekleyen, her zaman moral kaynağım olan, beni ne olmak istersem o olayım diye büyüten sevgili anneme ve babama, yıllardır desteğini esirgemeyen kardeşim Aslı'ya ve neşe kaynağım olan kardeşim K. Selin'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar imkanlarının sağlanmasında büyük katkısı bulunan, aktardığı düşünce ve fikirleriyle yol gösteren, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e, teşekkürü bir borç bilirim.

Termal analiz çalışmalarım sırasında TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi'nin olanaklarından yararlanmamı sağlayan yüksek lisans yıllarımda tecrübe ve bilgisiyle bana yol gösteren, her zaman yanımda olan, ağabeylik yapan Bilim Uzmanı Ömer KANTOĞLU'na ne kadar teşekkür etsem azdır.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde değme açısı analizlerini gerçekleştirmemi sağlayan Doç. Dr. Mehmet S. EROĞLU'na ve AFM fotoğraflarının çekilmesini sağlayan Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mehmet Ali GÜLGÜN'e teşekkür ederim.

Mekanik test çalışmalarını Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümün de gerçekleştirmemi sağlayan Doç. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Ana Bilim Dalı'nda görevli tüm öğretim üyesi ve araştırma görevlilerine, çalışmalarım boyunca gösterdikleri yakın ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tüm dertlerimi paylaştığı, bana katlandığı, her konuda beni desteklediği ve moral kaynağım olduğu için dostum Eylem TURAN'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Lisans ve yüksek lisans yıllarımda yanımda olduğu, maddi ve manevi desteğini esirgemediği için dostum Şerife Şirin ALAN'a, her zaman yanımda olduğu, TÜBİTAK, TAEK ve Hacettepe yollarında beni yalnız bırakmadığı için dostum Ali ALASLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Gökçen BİRLİK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR xviii

1. GİRİŞ 1

2. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ 5

2.1. İnterpolimer Komplekslerinin Sınıflandırılması 6

2.1.1. Polielektrolit Kompleksler 6

2.1.2. Hidrojen Bağlı Kompleksler 8

2.1.3. Stereo Kompleksler 10

3. SODYUM ALJİNAT 12

4. GERİLİM - UZAMA TESTLERİ 14

5. YÜZEY ANALİZİ 22

5.1. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri 23

5.1.1. Fiziksel karakterizasyon 23

5.1.2. Kimyasal karakterizasyon 24

5.2. Yüzey kirlenmesi 24

Sayfa

5.3. Değme Açısı Teori ve Hesaplamaları 25

5.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) 32

6. DENEYSEL KISIM 35

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 35

6.2. NaAlg/PVA, PVP, PEO İnterpolimer Kompleks Filmlerinin Hazırlanması 36

6.3. NaAlg/PVA, PVP, PEO İnterpolimer Komplekslerinin Karakterizasyonu 37

6.3.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrokopisi 37

6.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 37

6.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 37

6.3.4. Germe-uzama testleri 38

6.3.5. Değme açısı (contact angle) analizleri 38

6.3.6. Atomik kuvvet mikroskobi (AFM) 38

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 39

7.1. NaAlg/PVA Filmlerinin Karakterizasyonu 40

7.1.1. NaAlg/PVA filmlerinin yapısal karakterizasyonu 40

7.1.2. NaAlg/PVA filmlerinin TGA analizi 46

7.1.3. NaAlg/PVA karışımlarının DSC analizi 49

7.1.4. NaAlg/PVA filmlerinin mekanik karakterizasyonu 51

7.1.5. Yüzey enerjisi 55

7.1.6. AFM karakterizasyonu 58

7.2. NaAlg/PVP Filmlerinin Karakterizasyonu 60

7.2.1. NaAlg/PVP filmlerinin yapısal karakterizasyonu 60

Sayfa

7.2.2. NaAlg/PVP filmlerinin TGA analizi 64

7.2.3. NaAlg/PVP karışımlarının DSC analizi 68

7.2.4. NaAlg/PVP filmlerinin mekanik karakterizasyonu 70

7.2.5. Yüzey enerjisi 73

7.2.6 AFM karakterizasyonu 75

7.3. NaAlg/PEO Filmlerinin Karakterizasyonu 77

7.3.1. NaAlg/PEO filmlerinin yapısal karakterizasyonu 77

7.3.2. NaAlg/PEO filmlerinin TGA analizi 81

7.3.3. NaAlg/PEO karışımlarının DSC analizi 84

7.2.4. NaAlg/PEO filmlerinin mekanik karakterizasyonu 87

7.3.5. Yüzey enerjisi 90

7.3.6. AFM karakterizasyonu 91

8. SONUÇLAR 93

KAYNAKLAR 97

ÖZGEÇMİŞ 104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Hidrojen bağıyla interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri.....8

Çizelge 5.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20 °C'da yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m^2).....30

Çizelge 7.1. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin değme açıları.....56

Çizelge 7.2. Kullanılan sıvıların yüzey enerji bileşenleri (mJ/m2).....56

Çizelge 7.3. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m2).....57

Çizelge 7.4. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin değme açıları.....74

Çizelge 7.5. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m^2).....74

Çizelge 7.6. NaAlg/PEO filmlerinin NaAlg oranı ile ΔH (J/g), T_m (°C) ve X_c (%) değişimi.....86

Çizelge 7.7. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin değme açıları.....90

Çizelge 7.8. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m^2).....91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. (a) β-1,4-D-Mannuronik Asit, (b) α-1,4-L-Gluronik Asit, (c) Sodyum Aljinat'ın kimyasal yapısı.....13

Şekil 4.1. Elastik deformasyonda boyut değişimi.....15

Şekil 4.2. Ani elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi.....15

Şekil 4.3. Kauçuk-elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi.....16

Şekil 4.4. Plastik deformasyonun şematik gösterimi.....17

Şekil 4.5. Plastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi.....17

Şekil 4.6. Değişik özelliklere sahip polimerlerin gerilim direnci-uzama eğrileri.....19

Şekil 7.1. NaAlg'ın FT-IR Spektrumu.....41

Şekil 7.2. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg,d) 50 NaAlg, e)NaAlg.....42

Şekil 7.3. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin FT-IR spektrumları (800-1800 cm-1, 2600-3800 cm^{-1}) a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg 43

Şekil 7.4. NaAlg/PVA kompleksinin olası yapısı.....44

Şekil 7.5. NaAlg/PVA komplekslerinde karbonil ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.....45

Şekil 7.6. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin TGA eğrileri a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 47

Şekil 7.7. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin DTG eğrileri a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 48

Şekil 7.8. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin DSC eğrileri a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 50

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.9. NaAlg/PVA komplekslerinde %NaAlg ile gerilim direnci değişimi.....52

Şekil 7.10. NaAlg/PVA komplekslerinde %NaAlg ile %uzamanın değişimi.....52

Şekil 7.11. NaAlg/PVA komplekslerinde %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.....53

Şekil 7.12. NaAlg/PVA komplekslerinde %NaAlg ile elastik modül değişimi.....54

Şekil 7.13. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA komplekslerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.....55

Şekil 7.14. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP komplekslerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg.....61

Şekil 7.15. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin FT-IR spektrumları (800-2000 cm^{-1}, 2600-3800 cm^{-1}) a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg).....62

Şekil 7.16. NaAlg/PVP komplekslerinde karbonil ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.....63

Şekil 7.17. NaAlg/PVP kompleksinin olası yapısı.....64

Şekil 7.18. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP komplekslerinin TGA eğrileri a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 65

Şekil 7.19. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP komplekslerinin DTG eğrileri a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 67

Şekil 7.20. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP komplekslerinin DSC eğrileri a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 69

Şekil 7.21. NaAlg/PVP komplekslerinin %NaAlg ile gerilim direnci değişimi.....70

Şekil 7.22. NaAlg/PVP komplekslerinin %NaAlg ile %uzamanın değişimi.....71

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.23. NaAlg/PVP komplekslerinin %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.....71

Şekil 7.24. NaAlg/PVP komplekslerinin %NaAlg ile elastik modül değişimi.....72

Şekil 7.25. PVP , NaAlg ve NaAlg/PVP komplekslerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.....73

Şekil 7.26. PEO, NaAlg ve PEO filmlerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg 78

Şekil 7.27. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin FT-IR spektrumları (700-1800 cm^{-1}, 2600-4000 cm^{-1}) a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg.....79

Şekil 7.28. NaAlg/PEO komplekslerinin C-O-C ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.....80

Şekil 7.29. NaAlg/PEO kompleksinin olası yapısı.....81

Şekil 7.30. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO kompleksinin TGA eğrileri a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 82

Şekil 7.31. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO kompleksinin DTG eğrileri a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 83

Şekil 7.32. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO kompleksinin DSC eğrileri a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg, e) %43 NaAlg, f)%50 NaAlg, g) NaAlg 85

Şekil 7.33. NaAlg/PEO kompleksinin %NaAlg ile gerilim direnci değişimi.....87

Şekil 7.34. NaAlg/PEO kompleksinin %NaAlg ile %uzamanın değişimi.....88

Şekil 7.35. NaAlg/PEO kompleksinin %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.....88

Şekil 7.36. NaAlg/PEO kompleksinin %NaAlg ile elastik modül değişimi.....89

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.37. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO kompleksinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.....89

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 5.1. AFM görünümü.....33

Resim 7.1. PVA, NaAlg/PVA filmlerinin AFM fotoğrafları; (a) saf PVA,
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PVA filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PVA filmi.....59

Resim 7.2. PVP, NaAlg/PVP filmlerinin AFM fotoğrafları; (a) saf PVP
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PVP filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PVP filmi.....76

Resim 7.3. PEO, NaAlg/PEO filmlerinin AFM fotoğrafları; (a) saf PEO
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PEO filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PEO filmi.....92

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
γ	Yüzey enerji bileşeni

Kısaltmalar	**Açıklama**
NaAlg	Sodyum Aljinat
PVA	Poli(vinil alkol)
PVP	Poli(N-vinil-2-pirolidon)
PEO	Poli(etilen oksit)
FT-IR	Fourier Transform Infrared
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
°C	Santigrat

1. GİRİŞ

Amazon Kızılderilileri kauçuk ağacının özsuyunu çıkararak ayaklarına sıvamışlardır. Başlangıçta, sıradan bir sıvı olan kauçuk ağacının özsuyu akışkandır; ancak yaklaşık yirmi dakikalık bir süre sonunda donar ve Kızılderili, böylece, bir çizmeye kavuşmuş olur (1).

Bu kurnazca keşiften beş bin yıl sonra uzun zincirli makromoleküllerle yaşamımızın her safhasında karşılaşmaktayız. Yüksek molekül ağırlığı, üstün fiziksel özellikleri, kolay elde edilebilir ve işlenebilir olmaları ayrıca aynı mekanik özelliklere sahip metallere göre çok hafif olmaları gibi özelliklere sahip bu maddeler; endüstride, tıpta, eczacılıkta, haberleşme sistemlerinde ve diğer teknolojik uygulamalarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Özellikle son elli yıl içerisinde polimerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleriyle beraber işleme teknolojilerinin de gelişmesiyle birçok çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadırlar.

Sentetik polimerler ilk olarak 19. yy. başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında da polimerler çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel anlamda üretilmişlerdir. 1925-1935 yıllarında ise yapay polimerlerin oluşumunu düzenleyen temel bilimsel ilkeler bulunmuştur (2).

Pamuk, yün, ipek, kağıt, deri ve kauçuk gibi günlük yaşamda kullandığımız doğal organik polimerler canlı ürünü olup yapıları son derece karmaşıktır. Ancak büyük ve karışık yapılara sahip olmaları, doğal polimerlere değişik ve üstün özellikler kazandırmaktadır (2).

Makromoleküler zincirler, çözelti içerisinde ideal durum dışında bazı etkileşimlere uğrayabilirler. *"İnterpolimer kompleksleri"* olarak adlandırılan bu bileşikler; elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, yük transferi gibi ikincil

bağlanma kuvvetlerinin sebep olduğu, iki yada daha fazla farklı makromoleküler zincirin birleşmesi ile meydana gelirler (3).

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 (3).

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 özellikleri ile polimerik materyallerin yeni bir sınıfını oluştururlar. Bu sınıfa örnek olarak; aljinat/Poli(N-izopropilakrilamit) (4), nişasta/poli(vinilalkol)(5), selülozdiasetat/ poli(N-vinil-2-pirolidon) (6), kapa-karragenan/poli(diallildimetilamonyumklorür) (7), kitosan/poli(N-vinil-2-pirolidon), kitosan/poli(vinilalkol), kitosan/poli(etilen oksit) (8) ve agar/poli(N-vinil-2-pirolidon)/poli(etilen glikol) (9) verilebilir.

Poli(akrilik asit) ve metilselüloz arasında oluşturulan interpolimer kompleksinin reolojik özellikleri araştırılmıştır (10). Poli(etilen oksit) ve novalak reçinesi arasında oluşan çapraz bağlı interpolimer kompleksinin

oluşumları incelenmiştir (11). Başka bir çalışmada aljinat ve kitosan arasında oluşturulan polielektrolit kompleks üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir (12). Kitosan ve poli(akrilik asit) interpolimer komplekslerinin oluşumu için gerekli elverişli koşullar araştırılmıştır (13). Hidroksipropilselüloz ile poli(akrilik asit)'den hazırlanan interpolimer komplekslerinin ısısal karakterleri ve morfolojileri incelenmiştir (14). Bir başka çalışmada ise poli(akrilik asit), poli(vinilamin), poli(1-aminoakrilik asit) ve poli(1-asetilaminoakrilik asit) arasındaki interpolimer kompleksleri hazırlanarak incelenmiştir (15). Bu ve buna benzer çalışmalarla interpolimer kompleksleri literatürde geniş yer tutmaktadır.

Bu bilgilerden yararlanılarak hazırlanan çalışmada, NaAlg'ın PVA, PVP, PEO ile interpolimer komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, interpolimer kompleks oluşumu ve NaAlg/PVA, NaAlg/PVP ve NaAlg/PVP kompleksleşme mekanizmaları araştırılmıştır. Farklı kompozisyonlarda kompleksler hazırlanarak NaAlg miktarının interpolimer kompleksleşmesi üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, kompleks oluşumunu incelemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapısal karakterizasyon için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Hazırlanan komplekslerin saf bileşenlere göre ısısal kararlılıkları TGA, DTA ve DSC teknikleri ile incelenmiştir. Artan NaAlg yüzdesine göre mekanik kararlılıkları, gerilim-uzama testleri ile belirlenmiştir. Son olarak, hazırlanan komplekslerin yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için değme açısı (contact angle) analizi ve AFM tekniği kullanılmıştır.

İnterpolimer kompleksleşmesiyle oluşan ürünlerin özellikleri, kendisini oluşturan bileşenlerden tamamen farklıdır. Bu çalışmada NaAlg'ın PVA, PVP ve PEO ile H-bağlı interpolimer kompleksi oluşumu sağlanmıştır. Oluşan kompleksler biyomedikal materyal olarak önemli rol oynar. Bu nedenle bu çalışmada hazırlanan NaAlg/PVA, NaAlg/PVP ve NaAlg/PEO interpolimer

komplekslerinin özellikle terepatik uygulamalarda yanık ve yara tedavisi amacıyla kullanılabileceği düşünülmektedir.

2. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ

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 (3).

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 (3).

İnterpolimer kompleksi oluşumunu etkileyen en önemli faktörler ise,

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

şeklinde sıralanabilir.

2.1. İnterpolimer Komplekslerinin Sınıflandırılması

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

2.1.1. 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 kütle 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 (3).

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 (16). Bir çalışmada, kitosan ve karboksimetilselülozun interpolimer kompleksleri sentezlenmiştir (17). Ayrıca, kitosanın tripolifosfat (TPP) ya da polifosfat (PP) ile interpolimer kompleksleri oluşumu ve bunun antikanser ilaçlarının kontrollü salımında kullanımı araştırılmıştır (18). Bununla birlikte, poli(vinil alkol) ve poli(diallildimetilamonyum klorür) arasında oluşan interpolimer etkileşimler seyreltik sulu çözeltilerde araştırılmıştır (19). 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 (20). Poli(etilen glikol) ve poli(metakrilik asit)'in interpolimer kompleksleşmesinin incelendiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır (21).

2.1.2. 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. Infrared, Raman ve NMR gibi spektoskopik metotlar, H-bağlı komplekslerin incelenmesinde sıkça kullanılan yöntemlerdir. Çizelge 2.1'de hidrojen bağlı komplekslerle ilgili yapılan çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

Çizelge 2.1 Hidrojen bağıyla interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri (3)

Polimer A	Polimer B
Poli(karboksilik asit)	Poli(oksietilen)
Poli(karboksilik asit)	Poli(N-vinil 2-pirrolidon)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinil alkol)
Poli(karboksilik asit)	Poli(akrilamit)
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)
Poli(vinil alkol)	Poli(N-vinil-2-pirrolidon)
Poli(vinil alkol)	Poli(akrilamit)
Poli(akrilat)	Poli(oksietilen)

Çizelge 2.1'e ek olarak, hidrojen bağlanması etkileşimiyle oluşan interpolimer kompleksi çalışmalarına örnek olarak, Novalak reçinesi ve poli(etilen oksit)'in çapraz bağlı interpolimer kompleksi oluşumu verilebilir (11). Diğer bir çalışma

ise maleik asit – vinilasetat kopolimerlerinin poli(etilen glikol), poli(akrilamit) ve poli(N-izoprpilakrilamit) arasındaki interpolimer kompleksinin sentezidir (22). 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 (23). Başka bir çalışmada ise, Novalak reçinesi ile poli(N-vinil-2-pirolidon) arasındaki interpolimer kompleksi oluşumu araştırılmıştır (24). Poli(akrilik asit) jeli ve lineer poli(etilen glikol) arasındaki interpolimer kompleksi oluşumu incelenmiştir (25). Bununla birlikte, poli(akrilik asit)'in, poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(akrilamit), poli(etilen oksit), poli(vinilmetileter), poli(vinilalkol), poli(N-izopropilakrilamit), poli(2-hidroksietilvinileter), hidroksipropilselüloz ve hidrodksietilselüloz gibi çeşitli non-iyonik polimerler ile sulu sistemlerde kompleks oluşumuna inorganik tuzların etkisi incelenmiştir (26). 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 (14). 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 (27). Poli(N-vinil-2-pirolidon) ve poli(stiren-ko-4-vinilfenilmetilfenilsilanol) arasındaki interpolimer kompleksleri ve karışımları hazırlanmıştır (28). 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 (29). 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 (30).

2.1.3. 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 (3).

2.1.4. 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 (31). 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 (32). Başka bir çalışmada da poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(akrilik asit) ve Cu^{2+} arasında interpolimer kompleksi oluşturulmuştur (33).

3. SODYUM ALJİNAT

Aljinik asit kahverengi alglerin hücre duvarlarında bulunan lineer asidik bir polisakkarittir. Aljinik asidin elde edildiği belli başlı algler aşağıda verilmiştir;

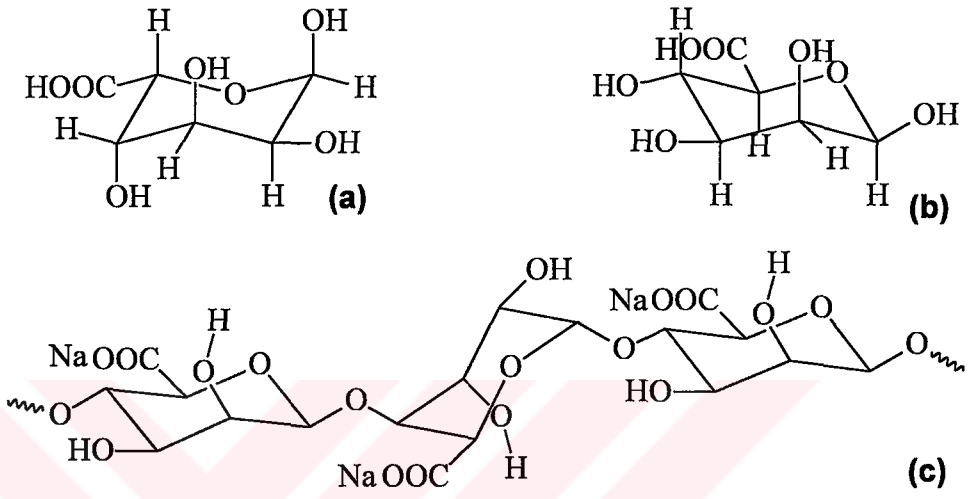
- *Laminariales,*
- *Fucales,*
- *Eisenia bicyclis,*
- *Ecklonia,*
- *Ascophyllum,*
- *L. Digitata,*
- *L. Cloustoni,*
- *Macrocysistis pyrifera,*
- *Lessonia,*

Bu yosunlardaki aljinik asit içeriği %20-40 arasında değişmekle birlikte, hücre zarının temel bileşenini oluşturur (34).

Aljinik asit 1881 yılında, Stanford tarafından kahverengi su yosunlarından ekstraksiyonla elde edilmiştir (34). Aljinik asit; üronik asidin iki türünün birleşmesiyle meydana gelen heteroblok bir kopolimerdir. β-1,4-D-Mannuronik Asit (M) ve α-1,4-L-Gluronik Asit (G)'nin gelişigüzel birleşmesi ile meydana gelir (35). Farklı seviyelerde de olsa, bütün aljinat moleküllerinde her iki homopolimerik sıra birlikte bulunur (36). Mannuronik asit-gluronik asit oranı (M/G) türe, mevsime ve algin yetiştiği bölgeye göre değişmektedir (37). Genelde G bloğu oranı yüksek olan aljinatlar basınca dayanıklı fakat kırılgan iken G bloğu düşük aljinatlar basınca az dayanıklı ama esnek karakterdedirler.

Aljinik asit genellikle sodyum, potasyum, amonyum tuzları ve propilen glikol esteri şeklinde bulunur. Aljinik asit ve kalsiyum aljinatın sudaki çözünürlüğü son derece sınırlı iken sodyum, potasyum, amonyum tuzları ile propilen glikol esteri suda kolaylıkla çözünebilirler. Sodyum Aljinat, kokusuz tatsız bir toz

olup suda çözündüğünde viskoz koloidal bir çözelti oluşturur. Şekil 3.1.'de β-1,4-D-Mannuronik Asit, α-1,4-L-Gluronik Asit ve sodyum aljinat'ın kimyasal formülü görülmektedir.



Şekil 3.1. (a) β-1,4-D-Mannuronik Asit
(b) α-1,4-L-Gluronik Asit
(c) sodyum aljinat'ın kimyasal yapısı.

Aljinat yüksek molekül ağırlığı, suda çözünürlüğünün iyi olması ve biyouyumluluğu nedeniyle birçok uygulama alanı vardır. Gıda endüstrisinde stabilizatör ve koyulaştırıcı olarak kullanıldığı gibi, kozmetik, kağıt, plastik ve ilaç endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır (37). Ayrıca aljinatın iki değerlikli metal çözeltileri içerisine damlatılmasıyla meydana getirilen aljinat bilyeleri, ağır metal içeren atık suların arıtılması çalışmalarında kullanılmakta (38, 39), dolgulu kolon reaktör tasarımında da önem taşımaktadır (40).

4. GERİLİM UZAMA TESTLERİ

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 (41).

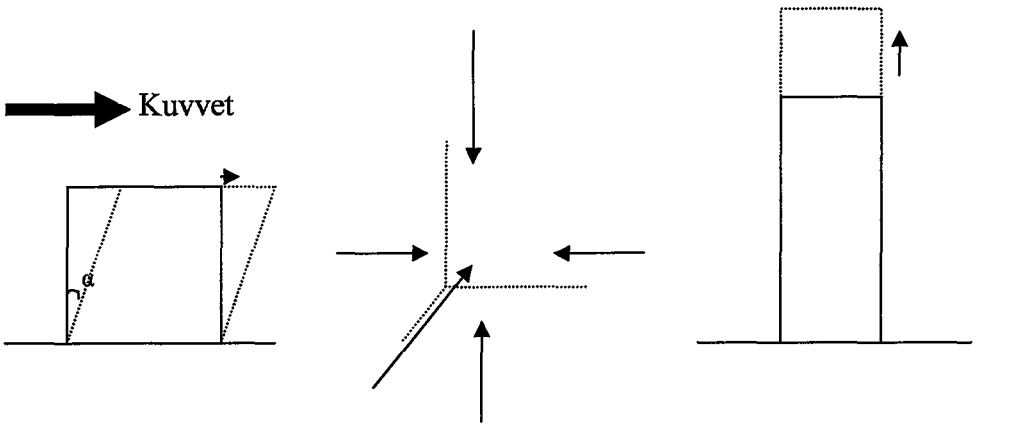
Herhangi bir malzemeye çekme testi uygulandığında harcanan enerji, sistemdeki polimer zincirleri tarafından kullanılacak ve zincirler farklı deformasyonlara uğrayacaklardır. Zincirdeki polimerin türüne, deney sıcaklığına, etkiyen kuvvet ve etkime süresi ile hızına bağlı olarak, polimer zincirlerinde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

a) 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 4.1.).

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:

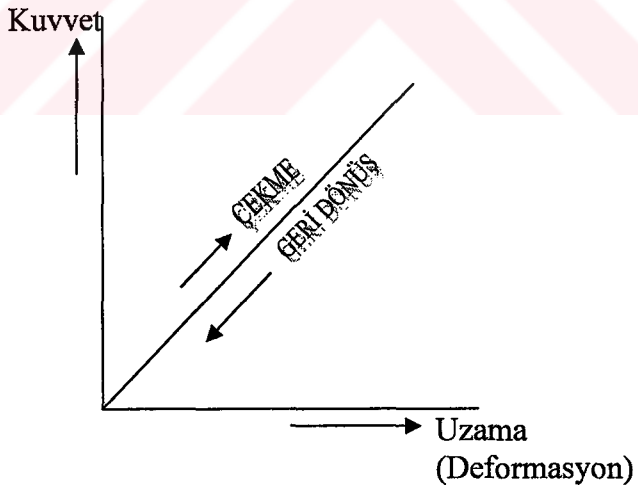
1) Ani elastiklik
2) Zincirler arası karışmanın (fiziksel bağlanmanın) kaybolması veya kayması, yer değiştirmesi (Kauçuk-elastik Deformasyon)

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



Şekil 4.1. Elastik deformasyonda boyut değişimi

Ani Elastik Deformasyon: Sert zincirler için ve ani yüklemelerde (kısa sürede

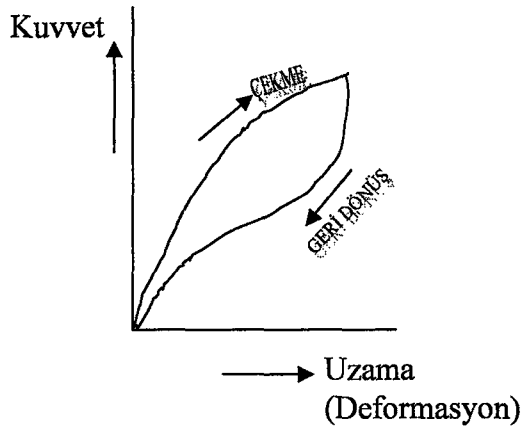


Şekil 4.2. Ani elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

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 4.2.'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.

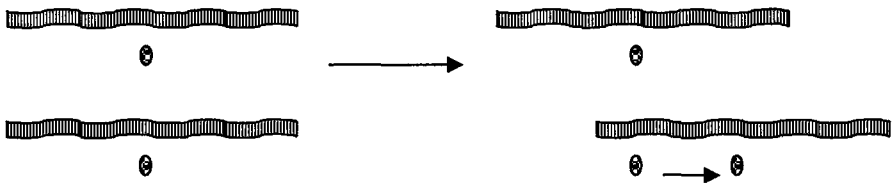
Kauçuk-elastik Deformasyon: Zincirler arası karışmanın (fiziksel bağlanma) kaybolması veya kayması; yer değiştirmesi ise, zincirdeki ufak bazı "segmanların" zincirler arası fiziksel bağlarından kurtularak farklı konumlara geçebilmesi ile olur. Bu esnada tüm zincirlerin ağırlık merkezi değişmez. Yani tüm zincir, yer değiştirmesi yapmaz. Bu deformasyon türü, "kauçuksal elastisite" olarak ta bilinir ve "zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi" ile yorumlanır. Zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi (Δs), 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 4.3.).



Şekil 4.3. Kauçuk-elastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

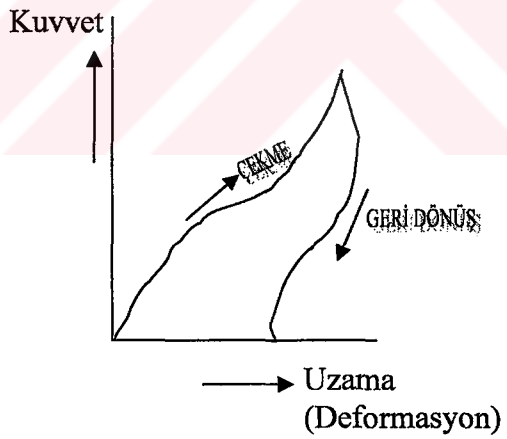
Plastik Deformasyon: Zincirlerin tümü ile yer değiştirmeleri (akma), polimer zincirlerinin deformasyonundan ve uygulama açısından büyük önem

taşımaktadır. Bu proseste zincirler, yükleme etkisi ile ağırlık merkezlerini değiştirecek biçimde yer değiştirebilir. Bu durumda tamamen yeni ve farklı bir konuma geçebilir (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. 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



Şekil 4.5. Plastik deformasyonda kuvvet-uzama eğrisi

kaybı süreklidir, geri döndürülemez. Bu kısım "devamlı- set- permanen set-
kalıcı kısım" olarak bilinir ve plastik deformasyon olarak da adlandırılır. Akma prosesi, gerek termodinamik ve gerekse mekanik açılardan tersinmezdir. Şekil 4.5.'te plastik deformasyonun kuvvet-uzama eğrileri verilmektedir.

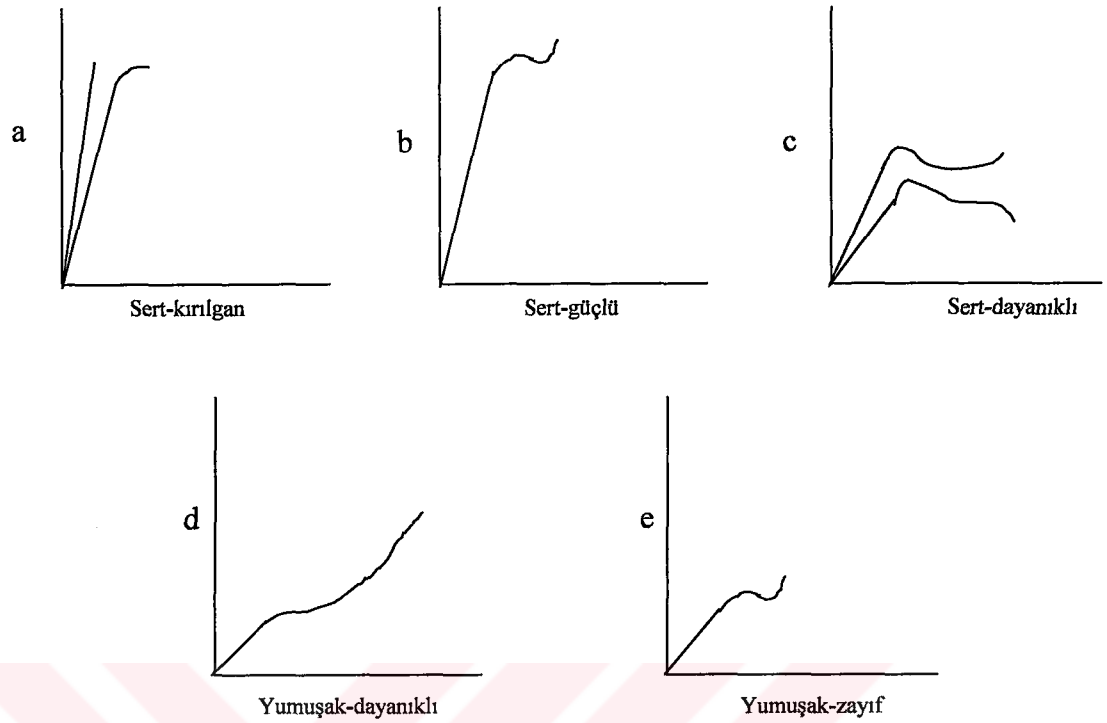
Polimerik malzemede akma genellikle istenmeyen bir olaydır. Akma miktarı, polimerin cinsine, yükleme miktarına, sıcaklığına ve en önemlisi yükleme sürecine yani zamana bağlıdır. Devamlı yük altında tutulan sert bir polimerik malzeme, çok küçük yükler altında tutulursa, uzun süreler yük altında geçmesi 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.

b) 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 4.6.). Bu şekillerde apsis %uzama, ordinat ise gerilme (kg/mm^2) ile gösterilmektedir.

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.



Şekil 4.6. Değişik özelliklere sahip polimerlerin gerilim direnci-uzama eğrileri

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.

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 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.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad [4.1]$$

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;

$$\gamma = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \qquad [4.2]$$

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;

$$A_0 \times L_0 = A \times L \qquad [4.3]$$

Olur. bu eşitliğin bir ileri aşamasında,

$$\frac{A_0}{A} = \frac{L}{L_0} = \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} = 1 + \gamma \qquad [4.4]$$

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.

5. YÜZEY ANALİZİ

Günümüzde malzeme bilimlerinde giderek önem kazanan konuların başında yüzeylerin karakterizasyonu ve analizi gelmektedir. Gerek fiziksel, gerek kimyasal değişikliklerin öncelikle maddelerin birbiri ile teması ile başladığı düşünülürse temas yüzeylerinin ayrıntılı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesinin önemi kolayca anlaşılır. Bu nedenle malzeme bilimlerinde yüzey özelliklerinin bilinmesi polimerde, ambalaj maddelerinde ve biyomalzemelerde ön plana çıkmıştır. Bugün tüm dünyada çeşitli araştırma merkezleri ve laboratuarlarında yeni bir malzeme türü geliştirilirken öncelikle yüzey karakterizasyonu ilk yapılması gereken çalışmaların başında gelmektedir. Bunun sebebi son derece açıktır; çünkü her malzemenin içinde bulunduğu veya kullanıldığı ortamda çevresi ile ilk temas ettiği yer yüzeyidir. Yüzeylerin içinde bulundukları ortamlarda uyumluluğu, aynı ortamda kullanılabilirliği için ilk temel koşuldur.

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 (42).

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".

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.

5.1.1. Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel yüzey karakterizasyon yöntemleri, yüzeylerin optik ve elektron mikroskobik 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

5.1.2. Kimyasal karakterizasyon

Yüzeylerin kimyasal karakterizasyonlarında oldukça gelişmiş spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. 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.

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

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 (43). 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.

5.3. Değme Açısı Teori ve Hesaplamaları

Yüzey Enerji Bileşenleri

Değme açılarının bilimsel araştırılması aşağıda gösterilen Young eşitliği ile başlamıştır (43).

$$\gamma_{SG} Cos\theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \qquad [5.1]$$

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.

$$-\Delta G_A = W_A = \gamma_{KG} + \gamma_{SG} - \gamma_{KS} \qquad [5.2]$$

Eş. 5.1 ve 5.2'den γ_{KS} 'in ayrılmasıyla bilinen Young – Dubre eşitliği elde edilir.

$$W_A = \gamma_{SG} (1 + Cos\ \theta) \qquad [5.3]$$

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,

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \qquad [5.4]$$

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.

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_{lij}^{d} + \gamma_{ij}^{p} + \gamma_{ij}^{i} \qquad [5.5]$$

LW etkileşimleri tamamen apolar bileşikler arasındaki etkileşimi belirtir ve Good – Girifalko – Fowker bileşik kuralı uygulanırsa (43);

$$\gamma_{ij}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}}\right)^2 \qquad [5.6]$$

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.

$$-\Delta G_{ij}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} + \sqrt{\gamma_i^{-}\gamma_j^{+}}\right) \qquad [5.7]$$

$$W_A = -\Delta G_A = \left(-\Delta G_{ij}^{LW}\right) + \left(-\Delta G_{ij}^{AB}\right) \qquad [5.8]$$

5.2 ve 5.6 eşitliğinin LW içinde birleştirilmesiyle elde edilen eşitlik;

$$-\Delta G_{ij}^{LW} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}}\right)$$'dır. [5.9]

5.7, 5.8 ve 5.9 eşitliklerinin birleştirilmesiyle de,

$$-\Delta G_A = W_A = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} + \sqrt{\gamma_i^{-}\gamma_j^{+}}\right) \quad [5.10]$$

5.3 ve 5.10 eşitliğinin birleştirilmesi ve $\gamma_{SG}=\gamma_S$ alınmasıyla bilinen tamamlanmış Young eşitliği hem apolar hem de polar etkileşimleri kapsamış olur.

$$\gamma_S^{TOP}\left(1+Cos\,\theta\right) = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^{+}\gamma_S^{-}} + \sqrt{\gamma_K^{-}\gamma_S^{+}}\right) \quad [5.11]$$

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

$$-\Delta G_{ii}^{koh} = 2\gamma_i \quad [5.12]$$

olarak alındığında AB etkileşimleri için 5.12 eşitliği,

$$-\Delta G_{ii}^{AB} = 2\gamma_{ii}^{AB} \quad [5.13]$$

olur. 5.7 eşitliği sadece i terimiyle ifade edilirse,

$$-\Delta G_{ii}^{AB} = 4\sqrt{\gamma_i^{+}\gamma_j^{-}} \quad [5.14]$$

5.7 ve 5.14 eşitlikleri aşağıdaki şekilde birleştirilir.

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} \qquad [5.15]$$

5.7 ve 5.15 eşitlikleri ile 5.2 eşitliği birleştirilip AB bileşenlerine uygulanırsa i ve j fazları arasındaki AB ara yüzey serbest enerjileri veren eşitlik elde edilir.

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}\right) \qquad [5.16]$$

5.16 eşitliği, 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. 5.6 ve 5.16 eşitliklerinin birleştirilmesiyle katı ve sıvı maddeler arasında ara yüzey toplam serbest enerjisi;

$$\gamma_{KS} = \left(\sqrt{\gamma_K^{LW}} - \sqrt{\gamma_S^{LW}}\right)^2 + 2\left(\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_K^-} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^- \gamma_S^+}\right) \qquad [5.17]$$

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 5.11 eşitliği kullanılarak katının γ^{LW}, γ^+ ve γ^- değerleri hesaplanabilir. Ancak bu sıvıların önceden γ^{LW}, γ^+ ve γ^- değerlerinin bilinmesi zorunludur (Çizelge 5.1.).

Çizelge 5.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20 °C'da yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m^2) (43)

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

5.11 eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$A=B\sqrt{\gamma_K^{LW}}+C\sqrt{\gamma_K^+}+D\sqrt{\gamma_K^-} \qquad [5.18]$$

Burada;

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

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

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

$$D=2\sqrt{\gamma^+} \qquad [5.19]$$

Farklı sıvıların değme açılarının ölçülmesiyle elde edilen 5.18 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 5.11 eşitliği aşağıdaki biçimde yazılır.

$$\gamma_S(1+Cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_K^{LW}\,\gamma_S^{LW}} \qquad [5.20]$$

Buradan γ_K^{LW} belirlenir ve daha sonraki eşitliklerde kullanılır. Daha sonra Eş. 5.11'in 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. 5.21'de kullanılarak Lewis asit-baz bileşeni γ_K^{AB} hesaplanır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^{+}\gamma_S^{-}} \qquad [5.21]$$

Katıların toplam yüzey enerjisi γ_K^{TOP}

$$\gamma_K^{TOP} = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \qquad [5.22]$$

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

5.4 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

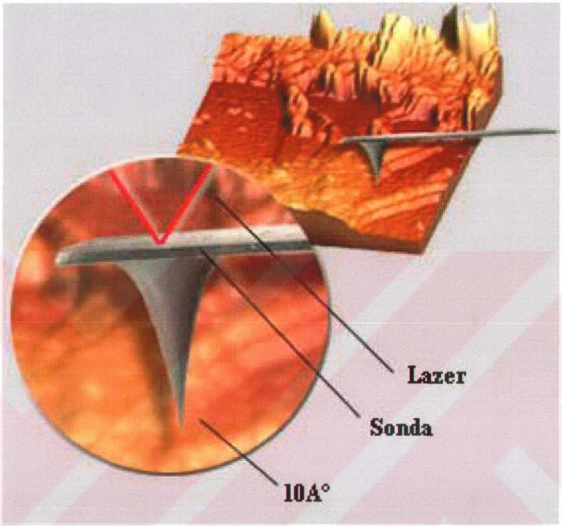
Modern teknolojide kullanılan malzemelerin kimyasal ve özellikle fiziksel yapılarının yüzey topolojisi bakımından incelenmesi ile özel bilgilerin toplanması ve karakterizasyonunda AFM oldukça önemli avantalara sahiptir. Karbon esaslı malzemelerin yapımında kullanılan karbon liflerin kalitelerinin tespitinde 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. Biyoteknoloji araştırmalarında gerek yeni malzemelerin geliştirilmesinde, gerekse mevcut malzemelerin biyoteknolojinin gerektirdiği değişik ortamlarda kullanılması aşamasında yüzeylerin incelenmesi ve üç boyutlu görüntülerinin alınması çok büyük önem taşır.

Bütün taramalı sonda mikroskopları (SPM) çok ince uçlu bir sondanın incelenecek örnek yüzeyinde oldukça yakın bir mesafede hareket ettirilmesi ve bunun sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi prensibine dayanır. Sonda örnek yüzeylerinde belirli ve düzenli aralıklarla hareket ettirilerek tarama işlemi gerçekleştirilir. Sonda örnek yüzeyinde hareket ederken yüzeyde bulunan mikroskobik boyuttaki tepe ve çukurları algılar. Yüzey analizi çalışmalarında kullanılan AFM, örneğin cinsinden ve büyüklüğünden bağımsız olarak çalışabilmesi sebebiyle bu amaç için en uygun yöntem olarak kabul edilir.

AFM 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

beraber AFM sondanın doğrudan doğruya örneğe dokundurulmasıyla (contact mode) da çalıştırılabilir.



Resim 5.1. AFM görünümü.

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.

Angström altı ayırıcılık özelliği nedeniyle AFM aracılığı ile malzeme yüzeylerinin atomik örgüsü anlaşılabilmektedir. Örnek cinsinden bağımsız olarak bu ayırıcılık mertebesinde üç boyutlu görüntü elde edilebilmektedir.

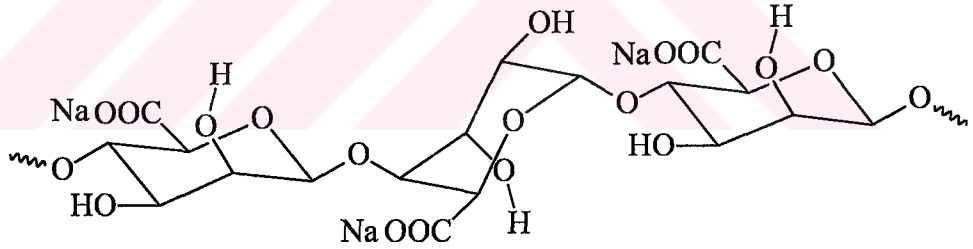
AFM kullanılarak sıvı, vakum, yüksek ve düşük sıcaklık koşullarında bile yüzey analizi yapılması olasıdır. Görüntü toplamanın yanı sıra, malzeme yüzeylerinin sertlikleri ile elektrik ve manyetik alan kuvvet dağılımlarının belirlenmesinde de AFM kullanılabilmektedir (43).

6. DENEYSEL KISIM

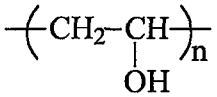
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada doğal polimer olarak kullanılan sodyum aljinat (NaAlg) Sigma firmasının bir ürünüdür ve yüksek viskoziteye sahiptir. Sentetik polimer olarak ise, Aldrich firmasının ürünleri olan Poli(etilen oksit) (PEO, M_A: 300 000 g/mol) ve Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP, M_A: 1 300 000 g/mol) ile beraber Merk firmasının ürünü olan Poli(vinil alkol) (PVA, M_A: 72 000 g/mol) kullanılmıştır. Deneyde kullanılan doğal ve sentetik polimerlerin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

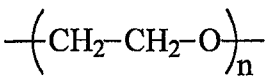
- Sodyum aljinat (NaAlg)



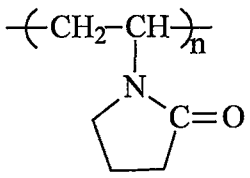
- Poli(vinil alkol) (PVA)



- Poli(etilen oksit) (PEO)



- Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP)



6.2. NaAlg/PVA, PVP, PEO İnterpolimer Kompleks Filmlerinin Hazırlanması

Kompleks filmlerin hazırlanması aşamasında, ilk olarak NaAlg polimerinden sırasıyla 0,01; 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,100'er gram üçer örnek tartılarak ayrı beherlere konulmuş ve her bir beherin üzerine 10 mL saf su ilave edilerek bir gün süreyle bekletilmiştir. Sentetik polimer çözeltileri ise, hazırlanan NaAlg çözeltisine karşılık gelecek sayıda 0,100 gram tartılıp üzerlerine 5 mL saf su ilave edilerek hazırlanmış ve NaAlg çözeltileri gibi bir gün bekletilmiştir.

Bir gün beklemiş olan NaAlg çözeltisi üzerine PVP çözeltisi ilave edilmiş ve hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Mekanik karıştırıcıyla karıştırılarak hazırlanan karışımlar ve saf haldeki çözeltileri düzgünlüğü su terazisi ile kontrol edilmiş cam zemin üzerinde bulunan 6 cm çaplı petri kaplarına aktarılmıştır. Aynı işlem PEO çözeltisi içinde yapılmıştır. PVA ise NaAlg çözeltisi ile karıştırılmadan önce ısıtılarak çözünmesi sağlanmış ve daha sonra diğer sentetik polimerlerle aynı şekilde hazırlanarak petri kabına dökülmüştür. Bir hafta oda sıcaklığında dört gün vakumda 60 °C'de bekletilerek filmler elde edilmiştir. Filmler dikkatlice petri kabından çıkartılarak daha sonra hangi karakterizasyon işlemi uygulanacaksa ona uygun numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin kalınlığı 40±7 μm olarak ölçülmüştür.

6.3. NaAlg/PVA, PVP, PEO İnterpolimer Komplekslerinin Karakterizasyonu

6.3.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrokopisi

NaAlg/PVA, PVP, PEO interpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu için, Nicolet 520 model FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Komplekslerin ve saf polimerlerden hazırlanan filmlerin yüzeylerinden bisturi yardımıyla alınan tozlar KBr ile disk haline getirilerek FT-IR spektrumları alınmıştır.

6.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

İnterpolimer komplekslerinin ısısal karakterizasyonu TA Instrument 2050 model bir termogravimetrik analizör kullanılarak yapılmıştır. Azot gazının akış hızı 20 mL/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 °C/dak'lık ısıtma hızında 25-700 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık ile % ağırlık kaybının değişimi kaydedilmiştir.

6.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

TA Instrument 2010 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanılarak interpolimer komplekslerinin DSC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 3,9±0,4 mg ağırlığında alınan örnekler alüminyum örnek kaplarında tartılmış, örnek kabı alüminyum kapakla kapatılıp sıkıştırılarak kapsül haline getirilmiştir. Referans olarak alınan boş alüminyum kapsül ve örnek ısıtma hücresine yerleştirilmiştir. Analizler 10 °C/dak ısıtma hızında, 20 mL/dak azot gazı akış hızında yapılmıştır. Ölçümler NaAlg/PVA, NaAlg/PEO interpolimer kompleksleri için 20-180 °C aralığında, NaAlg/PVP interpolimer kompleksi için ise 20-225 °C aralığında alınmıştır.

6.3.4. 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.

6.3.5. Değme açısı (*contact angle*) analizleri

NaAlg'ın PVA, PVP ve PEO ile hazırlanan filmler üzerine biri apolar diğer dördü polar olmak üzere beş farklı sıvı damlatılmış ve katı ile temasta olan sıvıların değme açıları G-III model Contact Angle Meter (Kernco Instrument Co. Inc., El Paso, TX) ile ölçülmüştür. Apolar sıvı olarak; parafin, polar sıvı olarak; su, gliserin, formamid ve etilen glikol kullanılmıştır. Değme açıları sıvı damlatıldıktan hemen sonra ve her sıvı için en az yedi ölçüm alınarak belirlenmiştir.

6.3.6. Atomik kuvvet mikroskobi (AFM)

Nanoscope III (Digital Instruments, INs., Santa Barbara, CA, USA) kullanılarak hazırlanan komplekslerin AFM görüntüleri, alanı 17x17μm olan sondaya sahip E-tipi tarayıcı ile alınarak yüzey pürüzlülüğü belirlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hidrojen bağlı kompleksler, proton alan ve proton veren birimleri taşıyan polimerlerden hazırlanırlar. Hidrojen bağı içeren komplekslerin oluşumu FT-IR, Raman ve NMR gibi spektoskopik metotlarla incelenir.

Yapılan literatür araştırmasında; bu çalışmada kullanılan NaAlg'ın benzer şekilde hazırlanan filmleri karakterize edilmiş ve H-bağı oluşturduğu gözlenmiştir. Örneğin; NaAlg ve poliakrilamit (PAAm) arasında H-bağı meydana geldiği ve bu hidrojen bağının NaAlg' ın –OH grupları ile PAAm' in $-NH_2$ grupları arasında oluştuğu belirlenmiştir (44). Bununla beraber farklı polimerlerle de hidrojen bağlı interpolimer kompleksleri hazırlanarak incelenmiştir. Benzer bir durum; PVP ve poli(metakrilik asit) arasında oluşan interpolimer komplekslerinde görülmektedir. Bu kompleksleşeme PVP polimerine ait karbonil grubu ve poli(metakrilik asit)'in karboksilik asit grubuna bağlı –OH grupları arasında oluşan H-bağı ile olmaktadır (45). Başka bir çalışmada ise; 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 gerçekleşmiştir (46). Bir başka çalışmada ise; poli(akrilik asit) ile hidroksipropil selüloz kullanılarak interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır (14). PVP ve poli(akrilik asit) ile gerçekleştirilen bir çalışmada PVP'nin karbonil grubu ile poli(akrilik asit)'in karboksilik asit grubuna bağlı –OH grubu arasında H-bağı oluşumu ile interpolimer kompleksi elde edilmiştir (47).

Bu çalışmada NaAlg'ın PVA, PVP ve PEO ile hazırlanan filmlerinin FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), mekanik test, değme açısı (contact angle), ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yöntemleri ile analizleri yapılarak yapısal ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. İlk olarak NaAlg/PVA filmlerinin karakterizasyon sonuçları

verildikten sonra sırayla NaAlg/PVP ve NaAlg/PEO filmlerinin karakterizasyonuna değinilecektir.

7.1. NaAlg/PVA Filmlerinin Karakterizasyonu

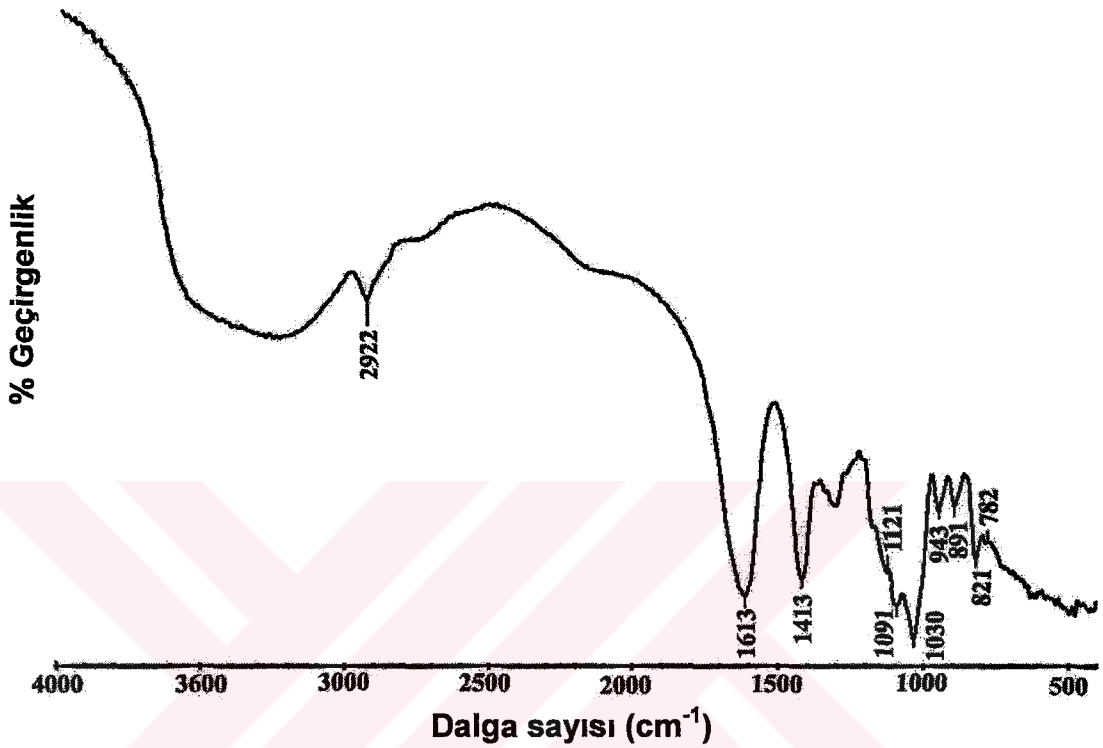
Hazırlanan NaAlg/PVA filmlerinde NaAlg'ın karbonil grubuna bağlı oksijeni ile PVA'nın –OH grupları arasında H-bağının oluştuğu düşünülmektedir. Bu bölümde hazırlanan NaAlg/PVA karışımlarında H-bağının oluşup oluşmadığı, karışımı oluşturan saf polimerlere göre yapısal ve yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

7.1.1. NaAlg/PVA filmlerinin yapısal karakterizasyonu

Bu bölümde saf PVA, saf NaAlg ve NaAlg/PVA'dan hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Bu amaçla NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA (%NaAlg (m/m): 9, 33, 50) filmlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 7.1.'de saf NaAlg'ın FT-IR spektrumu görülmektedir. NaAlg'ın FT-IR spektrumunda iki karakteristik bant vardır. Bunlar mannuronik ve glunorik asitten kaynaklanan sırasıyla 808 cm^{-1} ve 787 cm^{-1}'de gözlenen bantlardır (48,49,50). 943 cm^{-1} deki bant α 1→4 bağlanmasına aittir (51).

Asimetrik halka titreşiminden kaynaklanan bant 891 cm^{-1} görülmektedir. 3000-3600 cm^{-1} gözlenen geniş bant –OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Molekül içi H-bağının da etkisi nedeniyle oldukça geniştir. 2800-3000 cm^{-1}'de gözlenen bantlar asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. O-CH_2 grubuna ait C-H gerilmesi 2835-2880 cm^{-1}'de zayıf bir omuz şeklinde görülmektedir. 1613 cm^{-1}'de gözlenen şiddetli keskin bant ise karbonil grubuna aittir. Asit tuzlarının daha düşük dalga sayılarında çıktığı ve şiddetlerinin de düşük olduğu bilinmektedir (52). Alifatik C-H düzlem içi eğilmesine ait bant 1413 cm^{-1} görülmektedir. Yaklaşık 1100 cm^{-1}'de (1030,

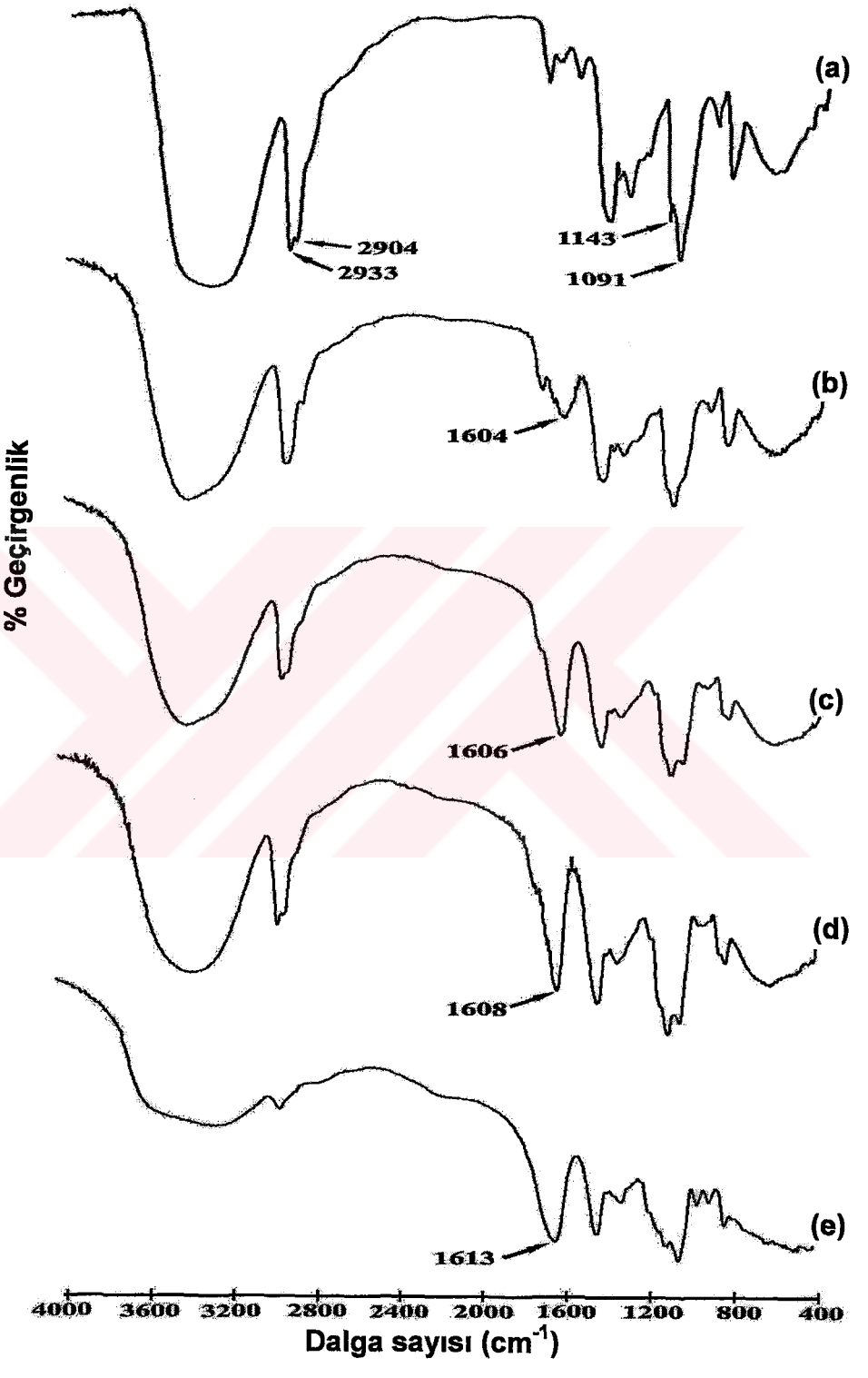
1091 ve 1121 cm^{-1}) C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmesine ait bantlar görülmektedir.



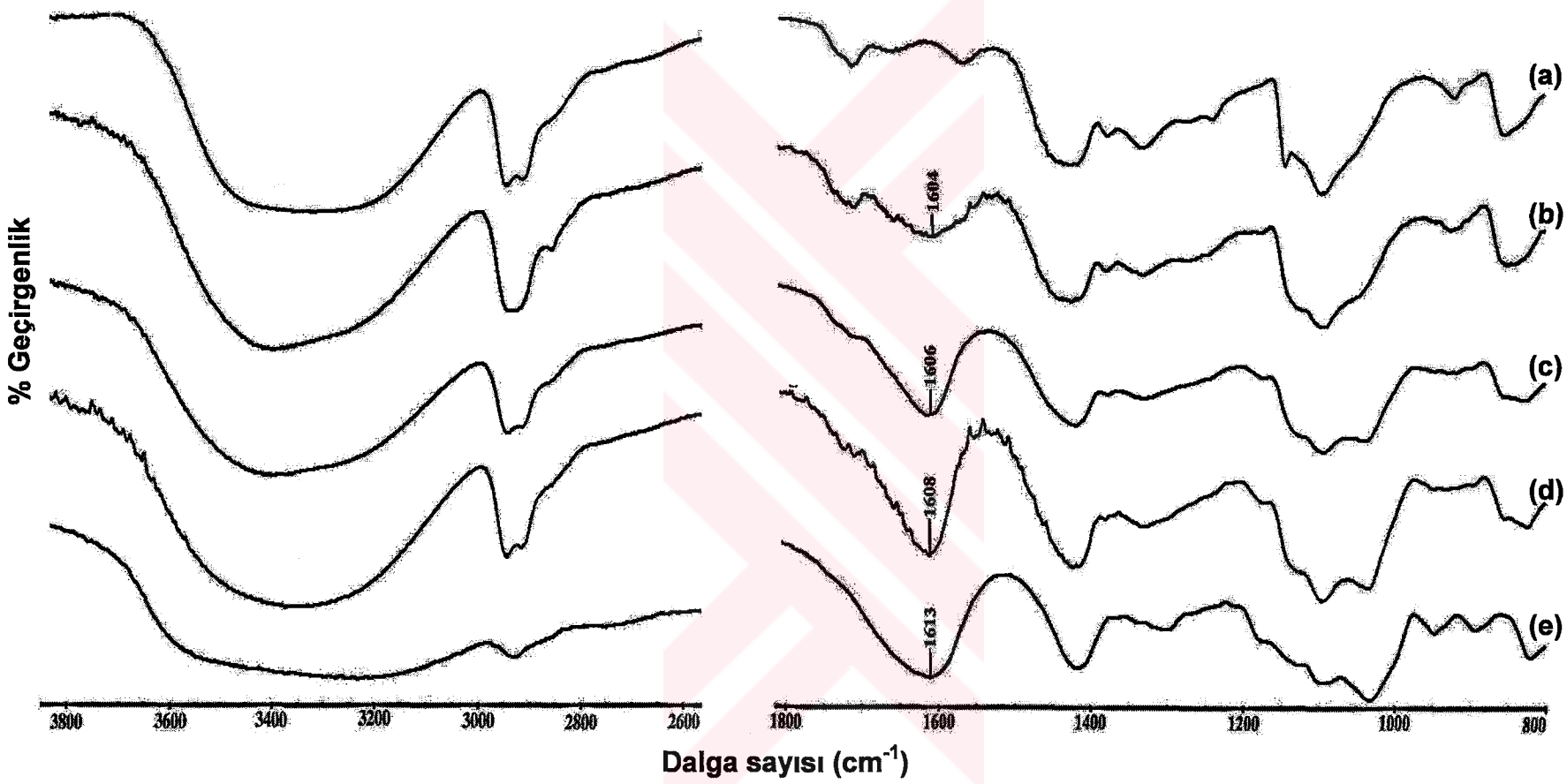
Şekil 7.1. NaAlg'ın FT-IR Spektrumu.

PVA polimerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 2850-3000 cm^{-1}'de gözlenen alifatik $-CH_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1421 cm^{-1}'de gözlenen bant alifatik C-H düzlem içi eğilmenin bir sonucudur. 1091 cm^{-1} ve 1143 cm^{-1} deki bantlar ise C-O asimetrik gerilmesine aittir (48).

Hazırlanan NaAlg/PVA filmlerinin FT-IR spektrumlarında ise, hem NaAlg hem de PVA polimerlerinin yapısından kaynaklı yukarıda belirtilen bantlar görülmektedir. Şekil 7.2.'de NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA filmlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Moleküller arası ve molekül içi H-bağından ileri gelen soğurma bantları çakışabilir. Serbest ve H-bağlı –OH soğurmaları arasındaki frekans farkı H-bağının bir ölçüsüdür. H-bağının şiddetini, halka gerginliği,

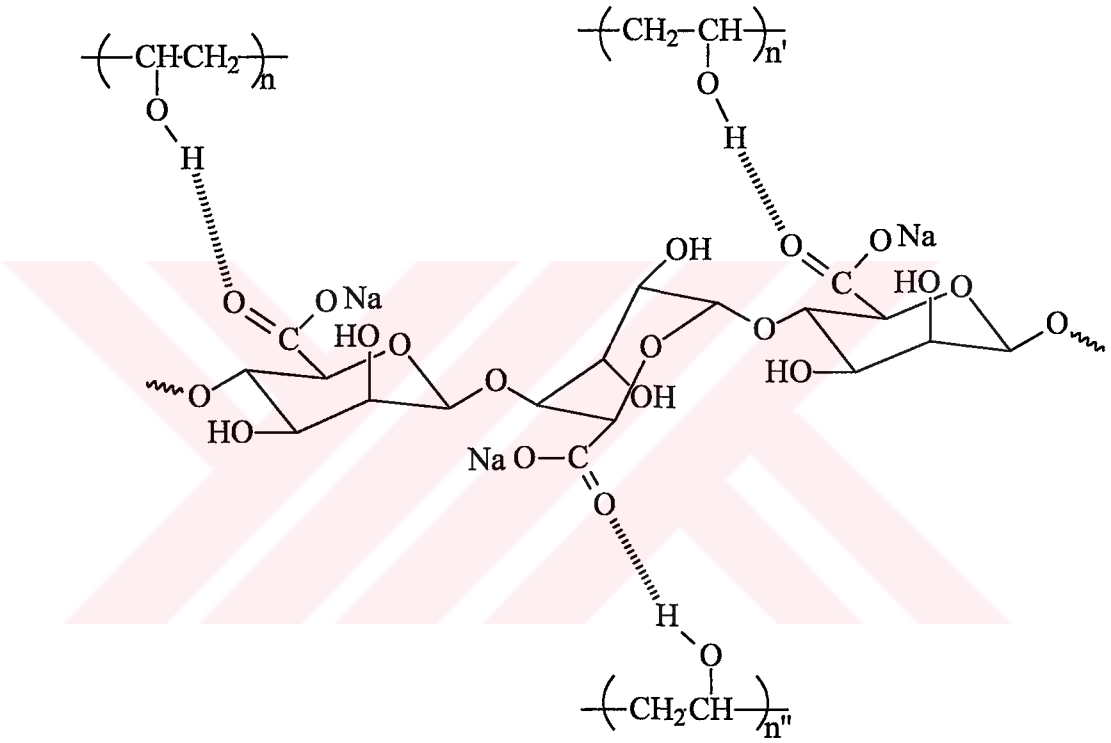


Şekil 7.2. PVA. NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PVA, b) %9 NaAlg, c)%33 NaAlg, d) %50 NaAlg, e) NaAlg



Şekil 7.3. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin FT-IR spektrumları (800-1800 cm^{-1}, 2600-3800 cm^{-1}), a) PVA, b) %9 NaAlg,c) %33 NaAlg, d) %50 NaAlg, e) NaAlg

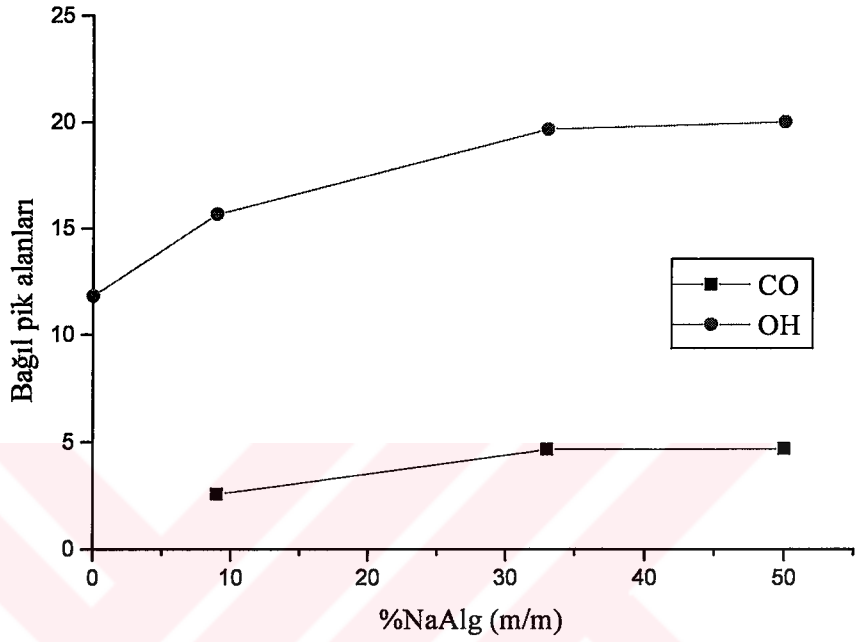
molekülün geometrisi, proton alıcı ve verici grupların bağıl asitliği ve bazlığı gibi çeşitli etkiler belirler. H-bağının oluşması –OH soğurma bantlarını düşük frekansa kaydırdığı gibi bu gruplara bağlı bağlara ait soğurma bantlarını da düşük frekansa kaydırır. Bu etki özellikle –OH grubunun karbonil grubuna bağlı olmasıyla gözlenir ve –C=O soğurma frekansını 3-5 cm^{-1} azalttığı ve bandın genişliğinin arttığı bilinmektedir (53).



Şekil 7.4. NaAlg/PVA kompleksinin olası yapısı.

Şekil 7.4.'de görüldüğü gibi NaAlg ve PVA arasındaki H-bağı NaAlg'ın karbonil grubu oksijeni ile PVA'nın –OH grubu hidrojeni arasında gerçekleşmektedir. Oluşan H-bağı, C=O arasındaki ikili bağ kuvvetini azaltarak daha düşük dalga sayısında başka bir deyişle daha düşük frekansta çıkmasına neden olmuştur. NaAlg 1613 cm^{-1}'de gözlenen karbonil grubuna ait bant hazırlanan karışımlarda 1604-1608 cm^{-1} civarına düşmüştür. NaAlg'ın molekül içi H-bağının da etkisiyle –OH bandı oldukça geniştir. Ancak NaAlg/PVA karışımının FT-IR spektrumlarında –OH grubuna ait gerilme bandı saf NaAlg filminin –OH gerilmesine göre daha geniş ve

daha şiddetlidir. Karışımda farklı açılarda meydana gelen H-bağları nedeniyle –OH



Şekil 7.5. NaAlg/PVA filmlerinde karbonil ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.

bantlarının şiddeti ve genişliği artmıştır. Karbonil (C=O) ve hidroksil (-OH) bantlarının NaAlg oranı ile değişimini nicel olarak vermek için alanları bulunmuş ve 1413 cm^{-1}'deki C-H düzlem içi eğilmesine ait bandın alanına bölünerek normalize edilmiştir. Elde edilen normalize sonuçlar %NaAlg'a karşı grafiğe alındığında Şekil 7.5. elde edilmiştir. Şekil 7.5.'de görüldüğü gibi her iki bandın alanı %NaAlg ile artmaktadır.

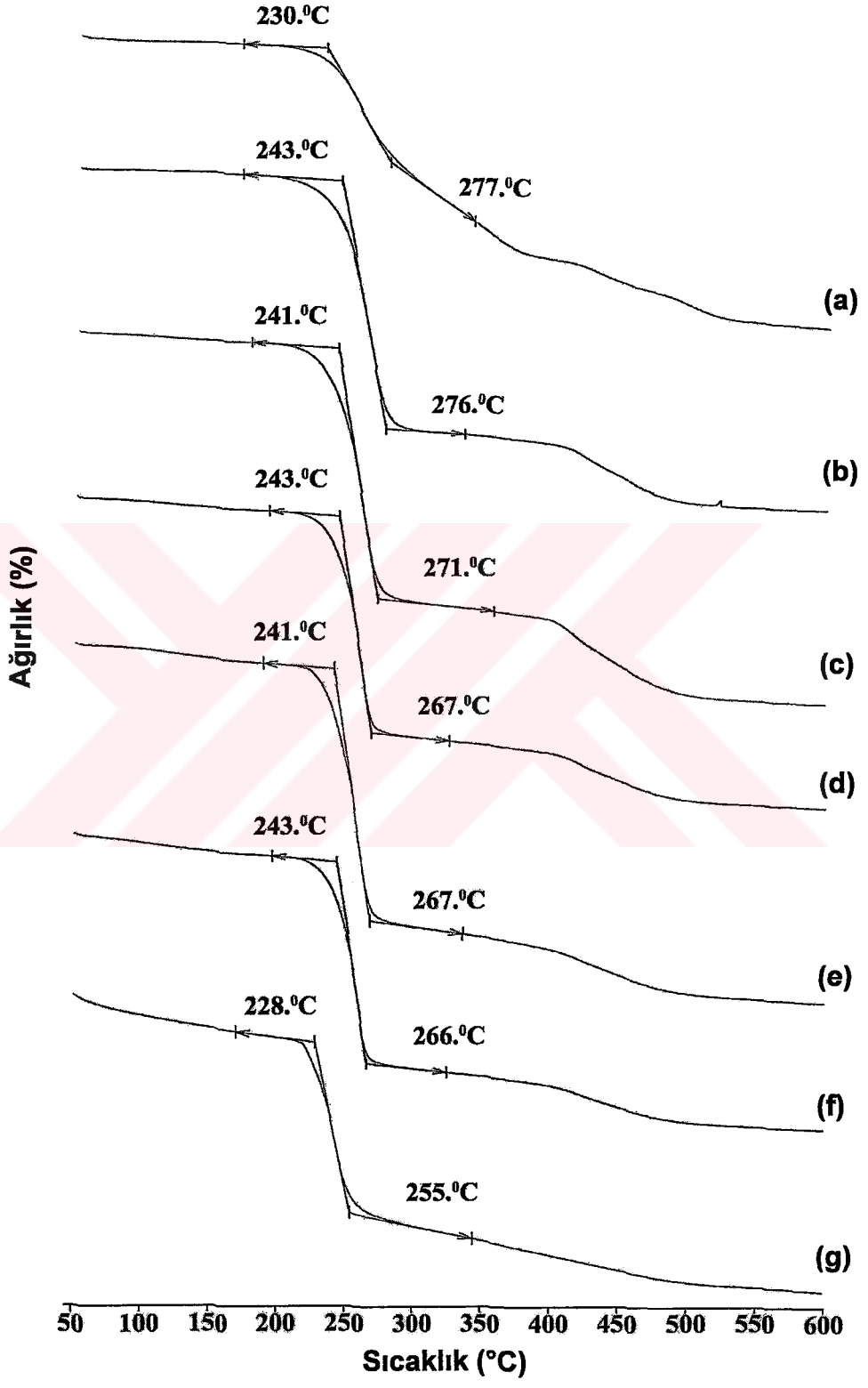
NaAlg ve PAAm kullanılarak hazırlanan polimer karışımında oluşan H-bağı FT-IR ile belirlenmiş ve NaAlg'ın karbonil bandının daha düşük frekansa kaydığı görülmüştür (44). Başka bir çalışmada poli(akrilik asit)'in polioksamer varlığında kalıp polimerizasyonuyla elde edilen PVA/poiloksamer interpolimer kompleksinin oluşumu (23) FT-IR spektrumunda –OH gerilme bandının yayvanlaşması ile belirlenmiştir. Sonuç

olarak, NaAlg ve PVA'dan hazırlanan karışımın yukarıda verildiği gibi NaAlg karbonil grubu oksijeni ile PVA'nın –OH grubu hidrojeni arasında bir etkileşim meydana geldiği FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir. Önerilen mekanizma literatür ile uyum içerisindedir.

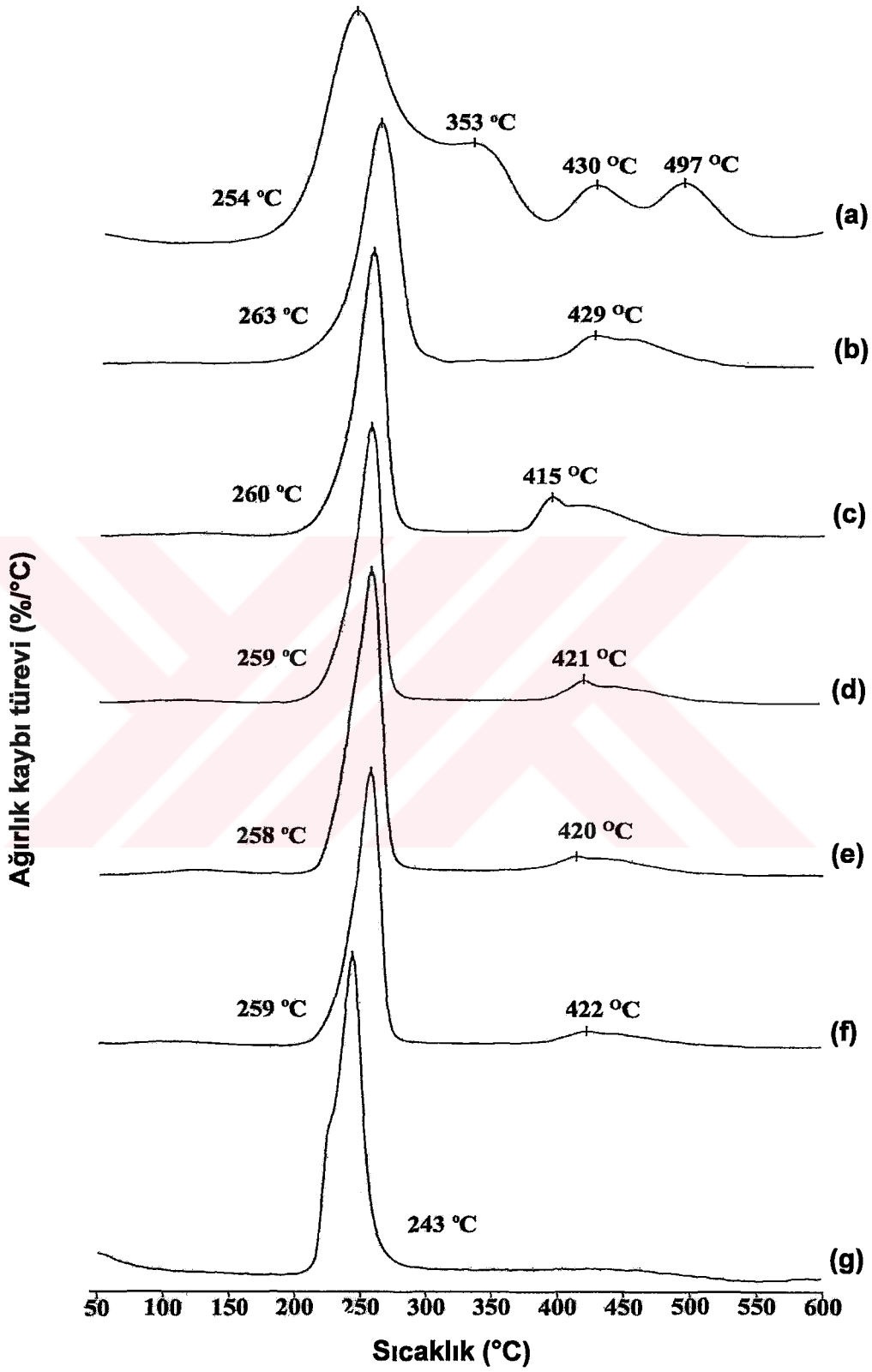
7.1.2. NaAlg/PVA filmlerinin TGA analizi

Çalışmanın bu bölümünde NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA filmlerinin ısısal karakterizasyonu TGA yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışımların N_2 atmosferi altında dinamik eğrileri Şekil 7.6.'da verilmiştir. NaAlg tek basamakta bozunmuştur. 228°C'de başlayan bozunma %43 ağırlık kaybıyla 255°C'de sona ermektedir. Bununla beraber PVA'nın bozunması birden fazla basamak içermektedir. 230°C'de başlayan ilk bozunma %50'lik kütle kaybıyla 278°C'de sona ermektedir. İkinci bozunma ise 342°C'de başlamış ve 370°C'de sona ermiştir. Bu bozunma sırasında %14'lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir. %9'luk bozunmanın olduğu üçüncü bozunma ise 419°C'de başlayıp 444°C'de kadar sürmektedir. PVA'nın son bozunması ise 485°C'de başlamış 520°C'de sona ermiştir ve ağırlık kaybı %10'dur.

Artan NaAlg miktarına göre filmlerin ısısal bozunmaları incelendiğinde her bir filmin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamak PVA ve NaAlg polimerlerinden kaynaklanırken ikinci basamak PVA'dan ileri gelmektedir. Şekil 7.6.'da görüldüğü gibi filmlerde NaAlg miktarının artmasıyla ilk bozunmanın başladığı sıcaklık saf NaAlg ve saf PVA filmerine göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Karışımların bozunmaya başladığı ve sonlandığı sıcaklıklar ise; %9 NaAlg içeren karışım için 243°C ve 276°C, %20 NaAlg 241°C ve 271°C, %33 NaAlg 243°C ve 267°C, %43 NaAlg 241°C ve 267°C son olarak %50 NaAlg içeren karışım için 243°C ve 266°C. Görüldüğü gibi bozunmaya başlama sıcaklıkları saf PVA'ya göre 10-13°C, saf NaAlg'a göre ise 12-15°C artış göstermiştir.



Şekil 7.6. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin TGA eğrileri
a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg



Şekil 7.7. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin DTG eğrileri
a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

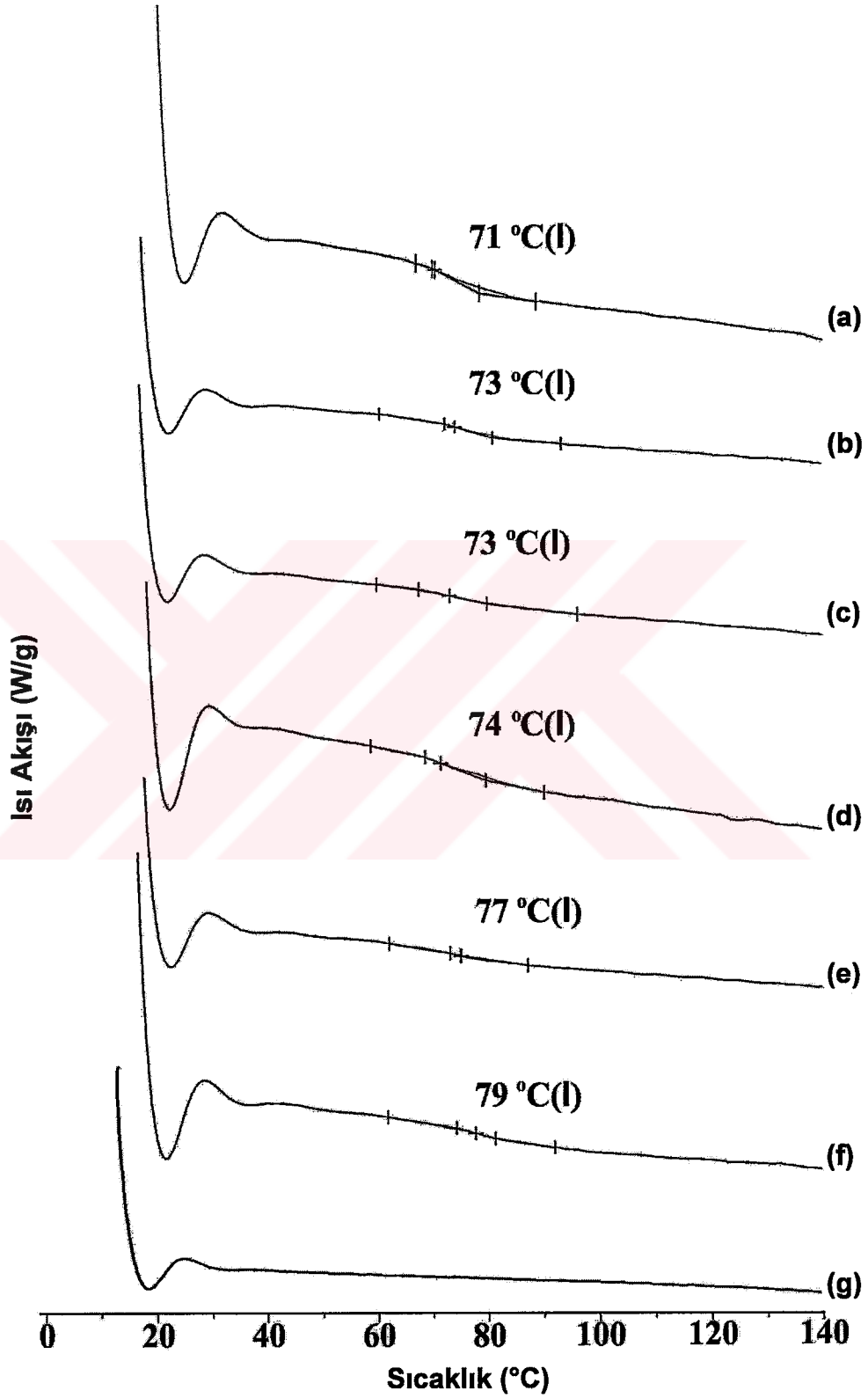
NaAlg maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık 243°C'dir. PVA için ise ağırlık kaybı hızını en yüksek olduğu sıcaklığın 254°C olduğu Şekil 7.7.'de türev eğrilerinde görülmektedir. %9 NaAlg içeren filmin ağırlık kaybının en yüksek olduğu sıcaklık 263°C olarak belirlenmiştir. Hazırlanan karışımın ağırlık kaybının maksimum olduğu sıcaklık saf PVA ve saf NaAlg filmleri için belirlenen sıcaklıktan daha fazladır. Karışımda NaAlg miktarının %9'dan %50'ye artmasıyla bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 263°C'den 259°C'ye düşmektedir.

NaAlg/PVA filmlerinin saf haldeki PVA ve NaAlg filmlerine göre kısmen daha yüksek kararlılığa sahip oldukları TGA ve DTG eğrilerinde görülmektedir. NaAlg ve PVA'den hazırlanan karışımda meydana gelen H-bağı nedeniyle ısısal özelliklerinin saf PVA ve saf NaAlg filmlerine göre iyileştiği düşünülebilir. TGA eğrilerinde bozunmaya başlama sıcaklıklarının değişmesi bozunma basamağının değişmemesi, bununla beraber DTG eğrilerinde maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklığın değişmesi, bozunmanın karakterini değiştirmediği sadece karışımların saf polimer filmlerine oranla ısısal kararlılıklarının kısmen artığını göstermektedir.

Yapılan literatür çalışması sonucunda benzer araştırmalarda da hazırlanan interpolimer komplekslerinin ısısal özelliklerinin belirlenmesinde TGA yöntemi kullanılmıştır. Örneğin, poli(akrilik asit) ve hidroksipropilselüloz polimerleri kullanılarak hazırlanan interpolimer komplekslerinin TGA eğrilerinde, saf polimerlerin ısısal bozunma eğrilerinden farklı olarak, komplekslerin bozunma prosesinin iki basamakta yürüdüğü gözlenmiştir (14).

7.1.3. NaAlg/PVA karışımlarının DSC analizi

Bu bölümde NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA filmlerinin ısısal geçişleri DSC yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 7.8.'de NaAlg/PVA filmlerine ait DSC eğrileri görülmektedir. Şekil 7.8.'de NAlg'a ait DSC eğrisinde camsı geçiş sıcaklığı



Şekil 7.8. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin DSC eğrileri
a) PVA, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

(T_g) belirlenememiştir. Literatürde NaAlg'la yapılan farklı bir çalışmada da NaAlg ait ısısal bir geçiş gözlenememiştir (54). PVA'nın T_g'si 71°C olarak bulunmuştur. Bu sonuç PVA'nın literatür değerleriyle uyum içerisindedir (54). Çalışmada NaAlg için herhangi bir T_g değeri gözlenememiş, saf PVA ve karışımlar için ise tek bir T_g değeri belirlenmiştir. Bilindiği gibi karışabilir karışımlar, kendilerini oluşturan saf bileşenlerinin T_g değerleri arasında tek bir T_g gösterirler. Bu durum hazırlanan karışımların uyumlu bir karışım olduğu izlenimini vermiştir.

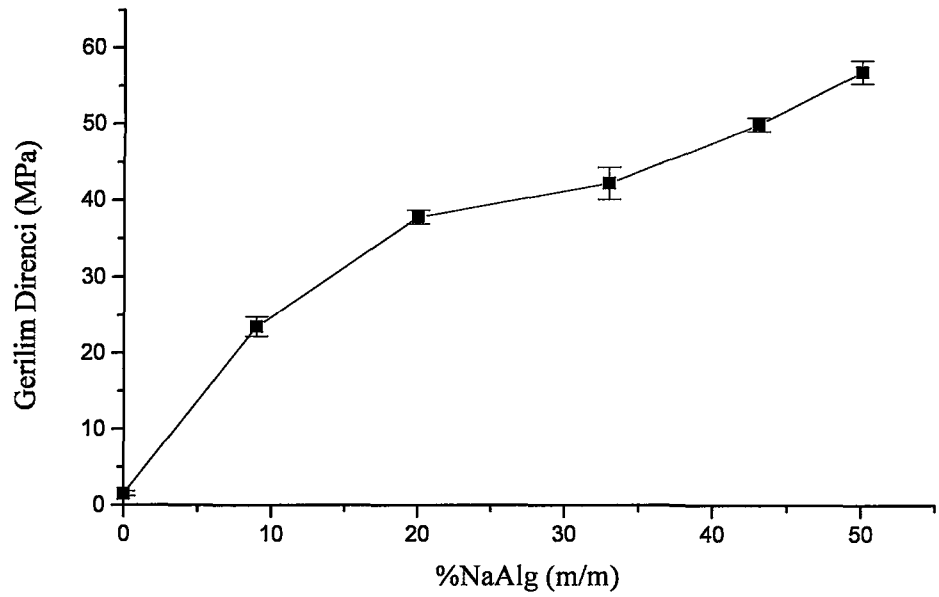
Hazırlanan karışımların T_g'leri saf PVA'nın T_g değerinden yüksektir. Karışımda NaAlg miktarının artmasıyla T_g'nin artmıştır. Şekil 7.8.'de NaAlg oranı %9 olan karışım için T_g değeri 73°C olarak görülmektedir. NaAlg oranı %20 olan karışım için T_g 73°C, %33 oranında NaAlg içeren karışım için 74°C, %43 oranında NaAlg içeren karışım için T_g 77°C ve son olarak %50 oranında NaAlg içeren karışımda T_g 79°C olarak belirlenmiştir.

Sonuçta hazırlanan filmlerde NaAlg oranının artmasıyla T_g değerlerinin arttığı görülmüştür. H-bağının oluşması ve oluşan H-bağlarının bir tür çapraz bağ gibi davranarak, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlaması nedeniyle Tg'nin arttığı düşünülmektedir.

Literatürde karşılaşılan benzer çalışmalarda da DSC yöntemi kullanılarak komplekslerin T_g sıcaklıkları bulunmuştur. Poli(akrilik asit) ve poli(oksamer) kullanılarak interpolimer kompleksleri hazırlanmış ve komplekslerin PAA/polioksamer mol oranının azalması ile T_g değerlerinin azaldığı görülmüştür (23).

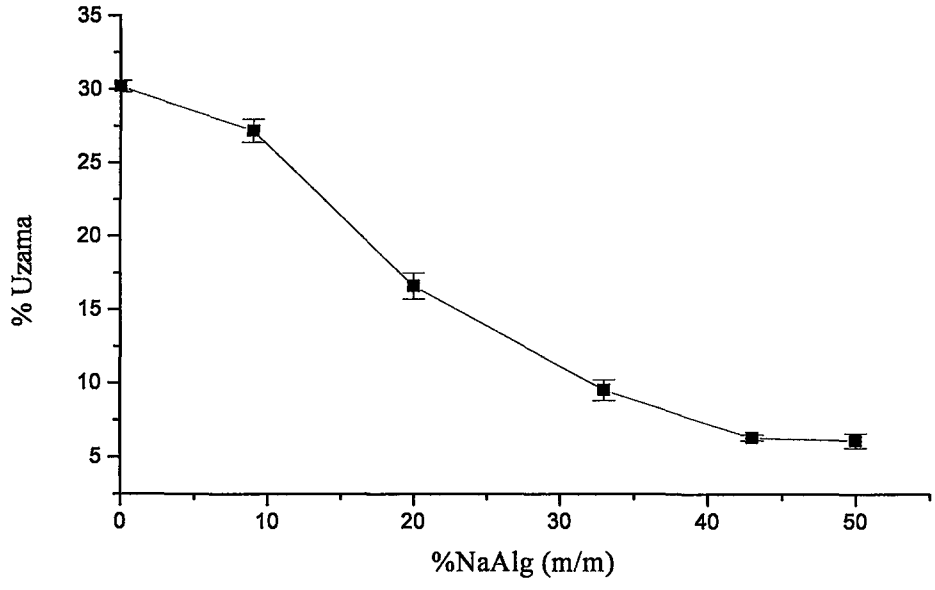
7.1.4. NaAlg/PVA filmlerinin mekanik karakterizasyonu

NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA filmlerine germe-uzama testi uygulanarak mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bunun için kopmadaki gerilim direnci, kopmadaki uzama, dayanıklılık ve elastik modül değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 7.9. NaAlg/PVA karışımında %NaAlg (m/m) ile gerilim direnci değişimi.

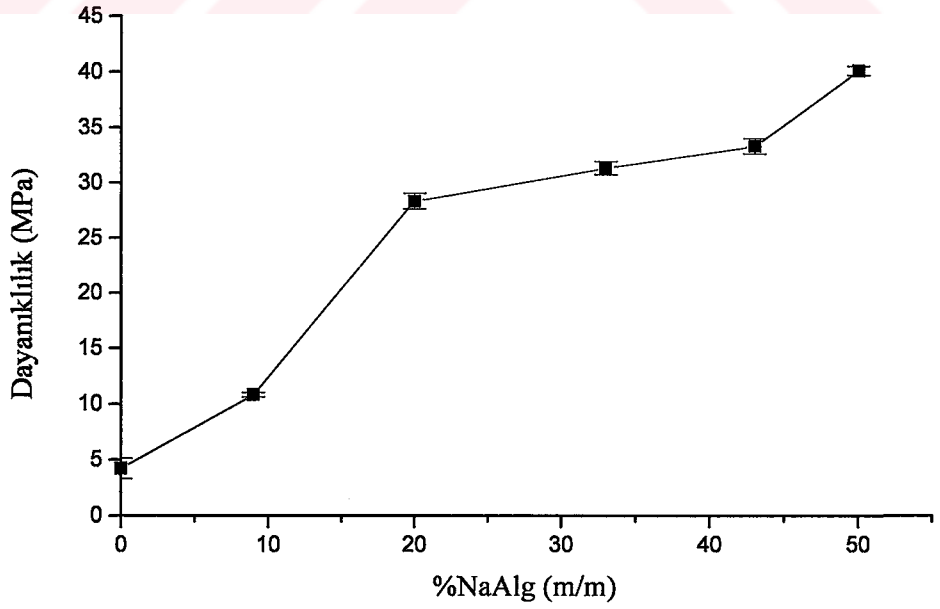
Hazırlanan filmlerde NaAlg miktarının artmasıyla gerilim direncinin artığı Şekil 7.9.'da görülmektedir. NaAlg oranının %9'dan %50'ye artmasıyla gerilim direnci değerleri 23,5 MPa'dan 56,8 MPa'a yükselmiştir.



Şekil 7.10. NaAlg/PVA karışımında %NaAlg ile %uzamanın değişimi.

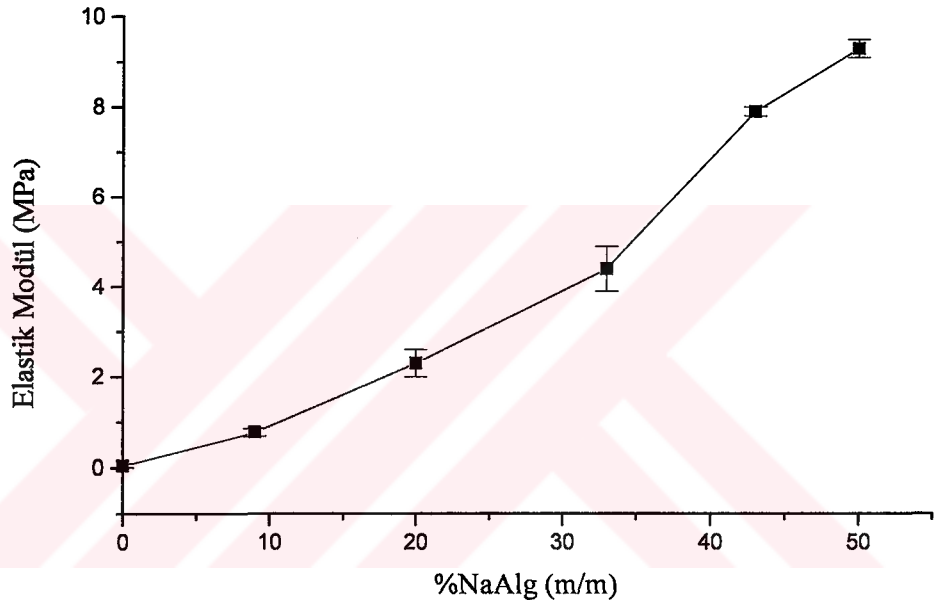
Şekil 7.10.'da %uzamanın artan NaAlg oranıyla değişimi verilmiştir. Saf PVA'dan hazırlanan film %30,2 oranında uzama göstermektedir. NaAlg oranının artması %uzamayı düşürmüş ve %50 NaAlg içeren karışım için %6,1'lik bir uzama saptanmıştır.

Germe-uzama deneyleri sonucu çizilen eğrilerin verdiği diğer bir bilgi ise malzemenin dayanıklılığıdır. Eğrilerin altında kalan alan malzemenin dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Başka bir ifadeyle malzemenin kopma noktasına ulaşıncaya kadar adsorplayabileceği maksimum enerji dayanıklılık olarak da tanımlanabilir. Şekil 7.11.'e bakıldığında NaAlg oranının artmasıyla hazırlanmış olan filmlerin dayanıklılığının arttığı görülmektedir. %9 oranında NaAlg içeren filmin dayaklılığı $10,8x10^{-3}$ MPa'dır. %20 NaAlg içeren karışımda $28,3x10^{-3}$ MPa, %33 NaAlg içeren karışımda $31,3x10^{-3}$ MPa, %43 NaAlg içeren karışımda 33,3 $x10^{-3}$ MPa ve son olarak %50 NaAlg içeren karışım için ise $40,1x10^{-3}$ MPa olarak belirlenmiştir. Meydana gelen H-bağları nedeniyle dayanıklılığın arttığı gözlenmiştir.



Şekil 7.11. NaAlg/PVA filmlerinin %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.

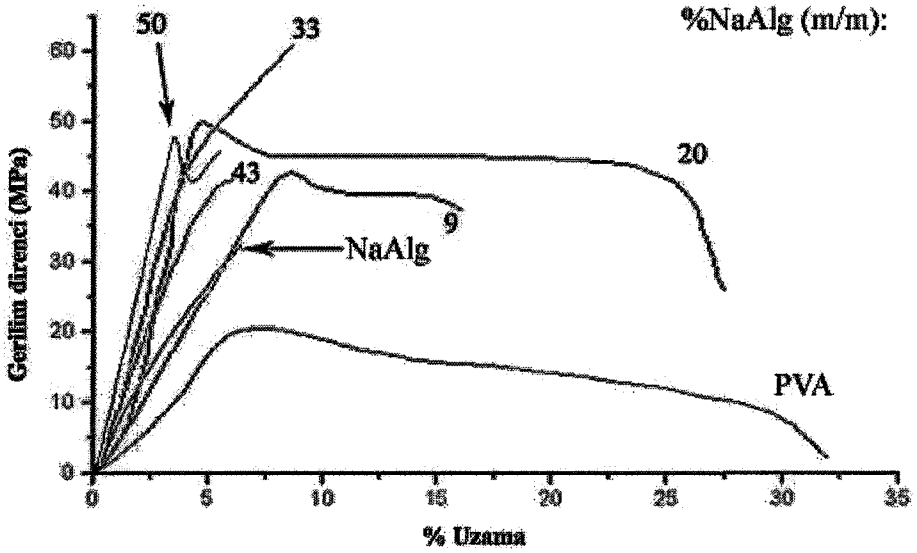
Elastik modül, germe-uzama deneylerinin sonucunda elde edilen diğer bir bilgidir. Elastik modül ne kadar büyükse yapı o kadar sağlam olur ve bu değer kopmadaki gerilim direnci değerinin kopmadaki uzamaya oranlanmasıyla bulunur. NaAlg oranının %9'dan %50'ye artmasıyla elastik modül değerleri 0,78 MPa'dan 9,3 MPa'a artmıştır. Elastik modülün NaAlg oranı ile değişimi Şekil 7.12.'de verilmiştir.



Şekil 7.12. NaAlg/PVA filmlerinin %NaAlg ile elastik modül değişimi.

Şekil 7.13. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden, filmlerin %uzaması, dayaklılığı, gerilim direnci ve eğrilerin doğrusal bölgelerinin eğimlerinden de elastik modül bilgilerine ulaşılabilir. Hazırlanan filmlere uygulanan mekanik test sonucunda NaAlg oranının artmasıyla %uzamanın düştüğü, dayanıklılık, dayanıklılığın bir ölçüsü olan elastik modülün arttığı görülmüştür.

Gerilim direnci-%uzama grafiğinde saf PVA'nın (PVA) eğrisine bakıldığında oldukça yüksek %uzama göstermektedir. Soğuk çekmeden sonra, ani



Şekil 7.13. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.

düşüşü kırılma izlemiştir, bu olay düşük molekül ağırlığına sahip amorf polimerlerde gözlenmektedir. NaAlg oranının artmasıyla oluşan H-bağları sonucunda dayanıklılığın arttığı Şekil 7.13.'de görülmektedir.

7.1.5. Yüzey enerjisi

Polimerlerin çevre ile etkileşimleri yüzeyde gerçekleşir. Bu nedenle, polimerlerin yüzey özellikleri ıslanabilme, yapışma, biyolojik uyumu ve baskı gibi birçok uygulama alanında önem taşır. Bu özellikler yüzeydeki moleküller tarafından kontrol edilir. Değme açısı ölçümleri ile polimerin en dış yüzey yapısındaki yüzey gerilim bileşenleri dolayısıyla yüzey enerjileri hesaplanabilir. 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.

Çalışmanın bu kısmında PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmleri üzerine çeşitli sıvılar damlatılmış ve katı ile temasta olan bu sıvıların değme açıları

ölçülerek filmlerin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Ölçülen değme açıları Çizelge 7.1.'de verilmiştir. Katı yüzeyine damlatılan sıvılar içerisinde apolar sıvı olarak parafin kullanılırken, polar sıvı olarak ise; su, gliserol, etilen glikol ve formamit kullanılmıştır. Kullanılan sıvıların yüzey enerji bileşenleri Çizelge 7.2.'de görülmektedir.

Çizelge 7.1. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin değme açıları.

%NaAlg	Parafin	Su	Gliserol	Etilen glikol	Formamit
0	15,9 ± 0,6	53,9 ± 0,4	54,0 ± 0,6	47,1 ±0,7	35,0 ± 0,5
9	20,9 ±0,4	62,7 ± 0,6	57,6 ± 0,5	47,2 ± 0,4	35,0 ± 0,0
20	28,0 ± 0,6	69,2 ± 0,7	61,8 ± 0,4	47,1 ± 0,3	35,0 ± 0,0
33	31,0 ± 0,7	71,0 ± 0,5	63,8 ± 0,4	47,2 ± 0,4	35,1 ± 0,3
43	35,0 ± 0,0	73,9 ± 0,4	65,0 ± 0,0	47,2 ± 0,5	35,0 ± 0,0
50	41,8 ± 0,7	75,7 ± 0,5	66,8 ± 0,4	47,2 ± 0,4	35,0 ± 0,0
100	46,1 ± 0,4	78,0 ± 0,5	68,0 ± 0,8	47,2 ± 0,4	25,0 ± 0,6

Bölüm 5.3.'de anlatıldığı gibi yüzey enerji bileşenlerinin ve toplam yüzey enerjisinin hesaplanmasında Metot II kullanılmış ve Çizelge 7.1.'de verilen değme açıları yararlanılarak Eşitlik 5.11. yardımıyla filmlerin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.3.'de de görüldüğü gibi ortalama tek değer olarak verilmiştir.

Çizelge 7.2. Kullanılan sıvıların yüzey enerji bileşenleri (mJ/m^2) (43).

Sıvı	γ_K^{TOP}	γ_K^{LW}	γ_K^{AB}	γ_K^{+}	γ_K^{-}
Parafin	28.9	28.9	0	0	0
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Gliserol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
Etilen glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Formamit	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6

Çizelge 7.3. PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m^2).

%NaAlg	γ_K^{LW}	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
0	27,80	2,08	28,35	50,50	78,30
9	27,03	2,84	17,81	45,96	72,99
20	25,62	3,67	11,64	43,0	68,62
33	24,92	3,99	10,30	42,29	67,21
43	23,91	4,64	7,99	41,39	65,30
50	22,01	5,50	7,0	42,07	64,08
100	20,72	7,71	5,4	42,76	63,48

PVA'dan hazırlanan filmin apolar Liftz-van der Waals bileşeni (γ_K^{LW}) 27,80 mJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) 2,08 mJ/m^2, elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) 28,35 mJ/m^2 ve toplam yüzey enerjinin (γ_K^{TOP}) ise 78,30 mJ/m^2 olarak belirlenmiştir. PVA'ya ait elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) ile elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) karşılaştırıldığında PVA'nın bazik karakter gösterdiği görülmektedir. NaAlg bakıldığında elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-) elektron alıcı yüzey enerji bileşeninden (γ_K^+) çok az düşük olduğu (γ_K^+=7,71 mJ/m^2 > γ_K^-=5,4 mJ/m^2) bunun sonucunda da NaAlg'ın zayıf asidik kararaktere sahip olduğu görülmektedir. Filmlerde NaAlg oranının artmasıyla apolar Liftz-van der Waals bileşeni (γ_s^{LW}) ve elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) çok fazla değişmemektedir. Ancak elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-), NaAlg miktarının artmasıyla önemli ölçüde düşmüştür. %9 NaAlg içeren karışımda γ_K^- = 17,81 mJ/m^2, %20 NaAlg içeren karışımda γ_K^- = 11,64 mJ/m^2, %33 NaAlg içeren karışımda γ_K^- = 10,30 mJ/m^2, %43 NaAlg içeren karışımda γ_K^- = 7,99 mJ/m^2 ve son olarak

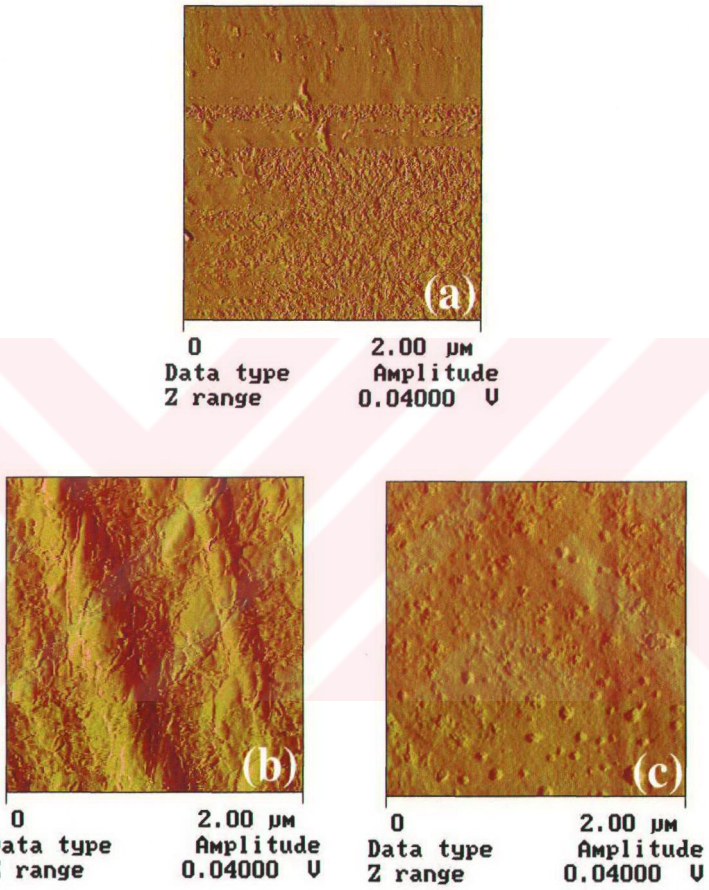
%50 NaAlg içeren karışımda γ_K^- = 7,0 mJ/m^2 değerleri hesaplanmıştır. Toplam yüzey enerjilerinin (γ_K^{TOP}) de artan NaAlg oranıyla düştüğü görülmüştür ancak bu azalma elektron verici yüzey enerji bileşeninde (γ_K^-) olduğu gibi önemli ölçüde gerçekleşmemiştir. Karışım içerisinde NaAlg oranının %9'dan %50'ye artmasıyla toplam yüzey enerjisi 72,99 mJ/m^2'den 64,08 mJ/m^2'ye düşmüştür.

Film yüzeyindeki moleküllerle sıvı molekülleri arasında etkileşimin düşmesi sıvının katıyı daha az ıslatması ve değme açısının büyümesiyle kendini gösterir. Bu olaylar ise katının yüzey enerjisinin düşmesinin bir sonucudur.

Literatürde çalışmasında karşılaşılan benzer bir çalışmada, poli(vinil trietoksi silan-ko-metil metakrilat) kopolimerleri ve poli(vinil trietoksi silan) (PVTES) ile poli(metil metakrilat) (PMMA) homopolimerlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjisi değme açısı tekniği kullanılarak yapılmıştır ve Van Oss-Good metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Burada kopolimer ve karışım filmleri için VTES bileşiminin artmasıyla elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) azalırken, apolar Lifshits-Van der Waals yüzey enerji bileşeninin (γ_s^{LW}) arttığı gözlenmiştir (56). NaAlg/PVA kompleksi için elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) düşerken, apolar Lifshits-Van der Waals yüzey enerji bileşeninin (γ_s^{LW}) de azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kütlece yüzde NaAlg oranının artmasıyla düşük yüzey enerjili bileşenin yüzeyde zenginleşmesiyle açıklanabilir.

7.1.6. AFM karakterizasyonu

Bu kısımda, hazırlanan PVA ve NaAlg/PVA filmlerinin yüzeylerinin fiziksel özellikleriyle bu polimerlerin karışabilirlikleri AFM tekniği kullanılarak belirlenmiştir.



Resim 7.1. PVA, NaAlg/PVA filmlerinin AFM fotoğrafları;
(a) saf PVA
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PVA filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PVA filmi

PVA, NaAlg/PVA filmlerine ait AFM fotoğrafları Resim 7.1.'de verilmiştir. Filmlerde makro boyutta bir faz ayrımı söz konusu değilken AFM

fotoğraflarında görüldüğü gibi mikro boyutta bir faz ayrımı söz konusudur. Resim 7.1. (b)'de faz ayrımının başladığı ve Resim 7.1. (c)'de yüzeyde zenginleşmenin meydana geldiği görülmektedir. Bu durumda NaAlg ve PVA'nın uyumlu bir karışım oluşturmadığı söylenebilir.

Elde edilen AFM fotoğraflarının yukarıda verilmiş olan diğer karakterizasyon tekniklerinin sonuçlarıyla uyuşmakta ve onları destekler niteliktedir.

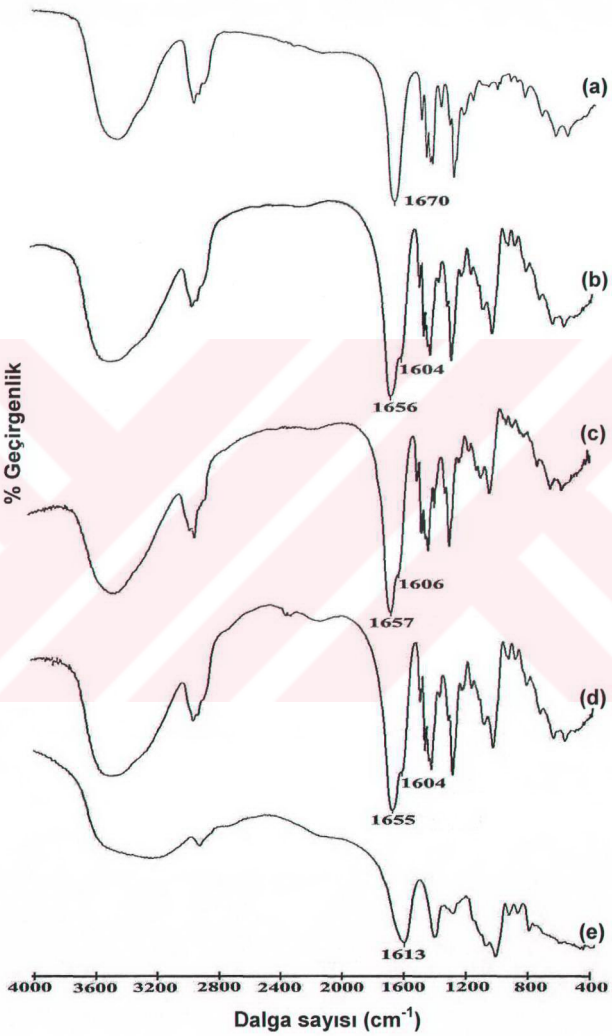
7.2. NaAlg/PVP Filmlerinin Karakterizasyonu

NaAlg ve PVP'den hazırlanan filmlerde NaAlg'ın hidroksil grubunda yer alan hidrojen ile PVP'nin karbonil grubu oksijeni arasında H-bağının meydana geldiği düşünülmektedir. Bu bölümde NaAlg/PVP karışımlarının yapısal, ısısal ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

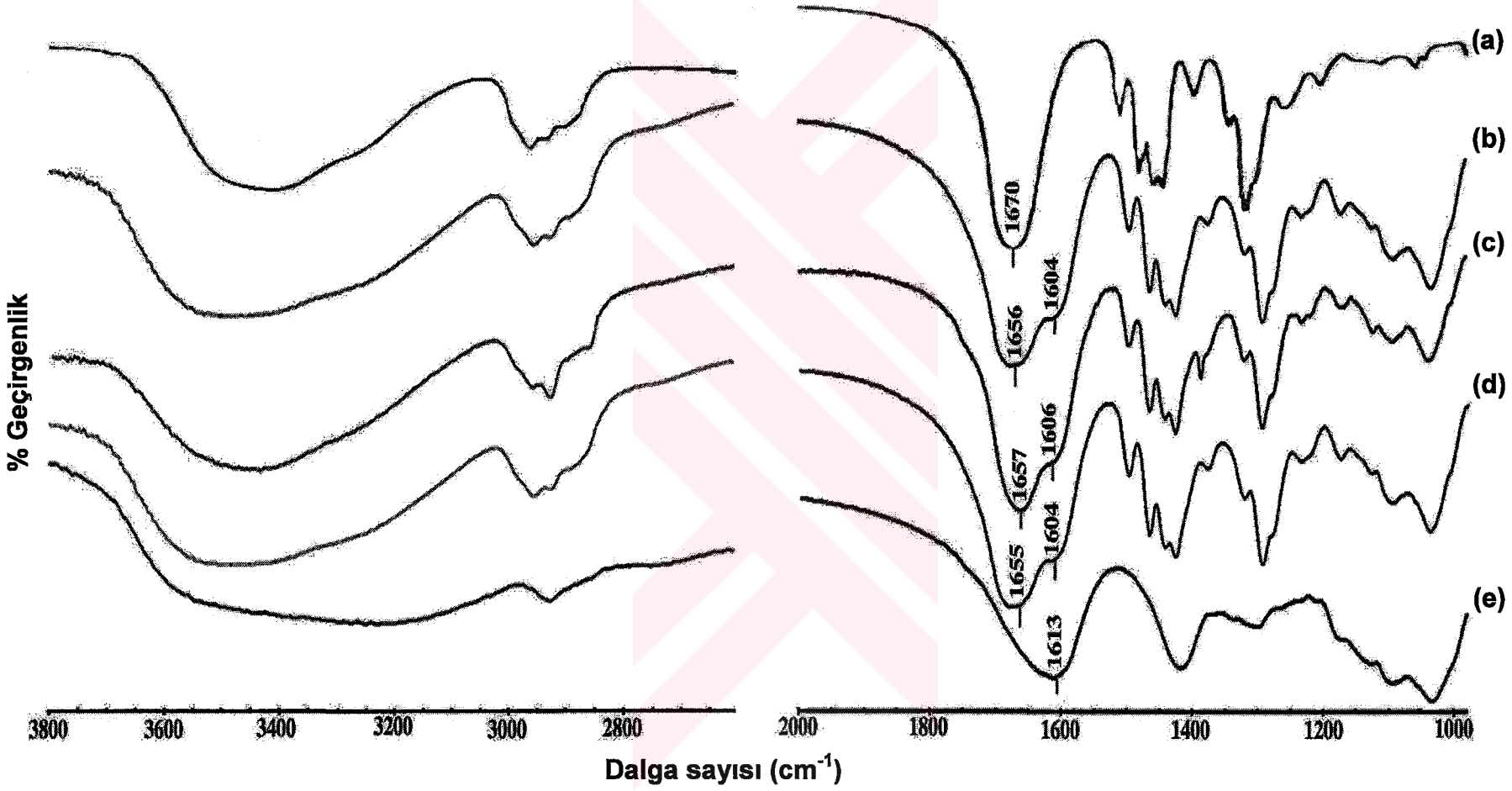
7.2.1. NaAlg/PVP filmlerinin yapısal karakterizasyonu

NaAlg'ın FT-IR spektrumuna ve fonksiyonel grupların gözlendiği dalga sayılarına ayrıntılı olarak Bölüm 7.1.1.'de değinilmiştir. Bu bölümde PVP, NaAlg/PVP filmlerinin FT-IR spektrumlarına incelenecektir.

PVP polimerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında, 2850-2930 cm^{-1}'de gözlenen gerilme bantları, molekülün büyüklüğüne bağlı olmayan asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. Aynı şekilde yaklaşık 1465 cm^{-1}'de gözlenen gerilme bandı, C-H düzlem içi asimetrik eğilme, 1150-1350 cm^{-1}'de gözlenen bant ise C-H üzlem içi simetrik eğilme ve 700-1100 cm^{-1}'de gözlenen bant ise C-H düzlem dışı eğilmesine ait gerilme bantlarıdır. 1100-1150 cm^{-1}'de gözlenen orta şiddetli bant, C-N-C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, karbonil grubuna bağlı C-H gerilmesinden kaynaklanan bant ise 1425 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Bununla birlikte, 1670 cm^{-1}'de gözlenen şiddetli, keskin bant ise karbonil grubuna aittir.

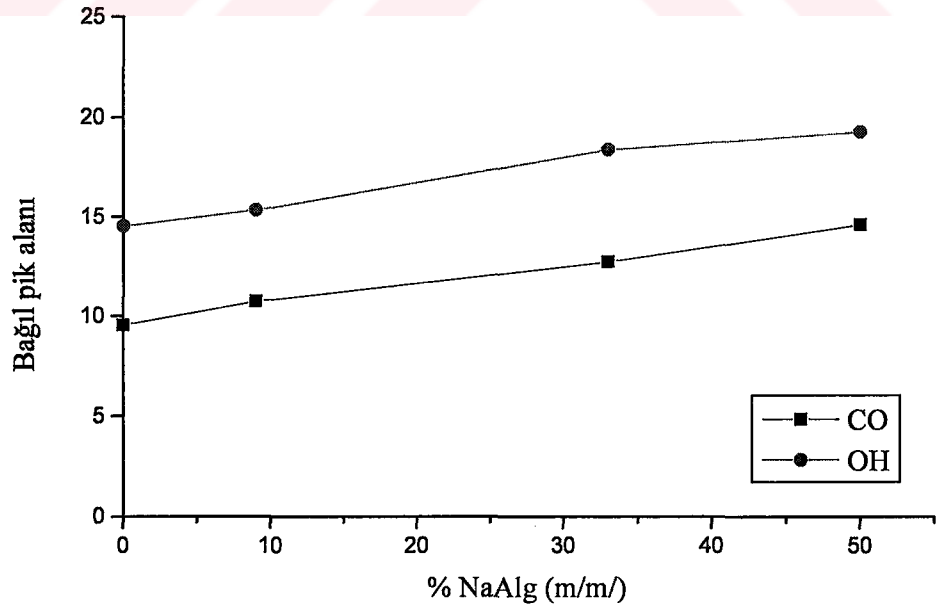


Şekil 7.14. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg



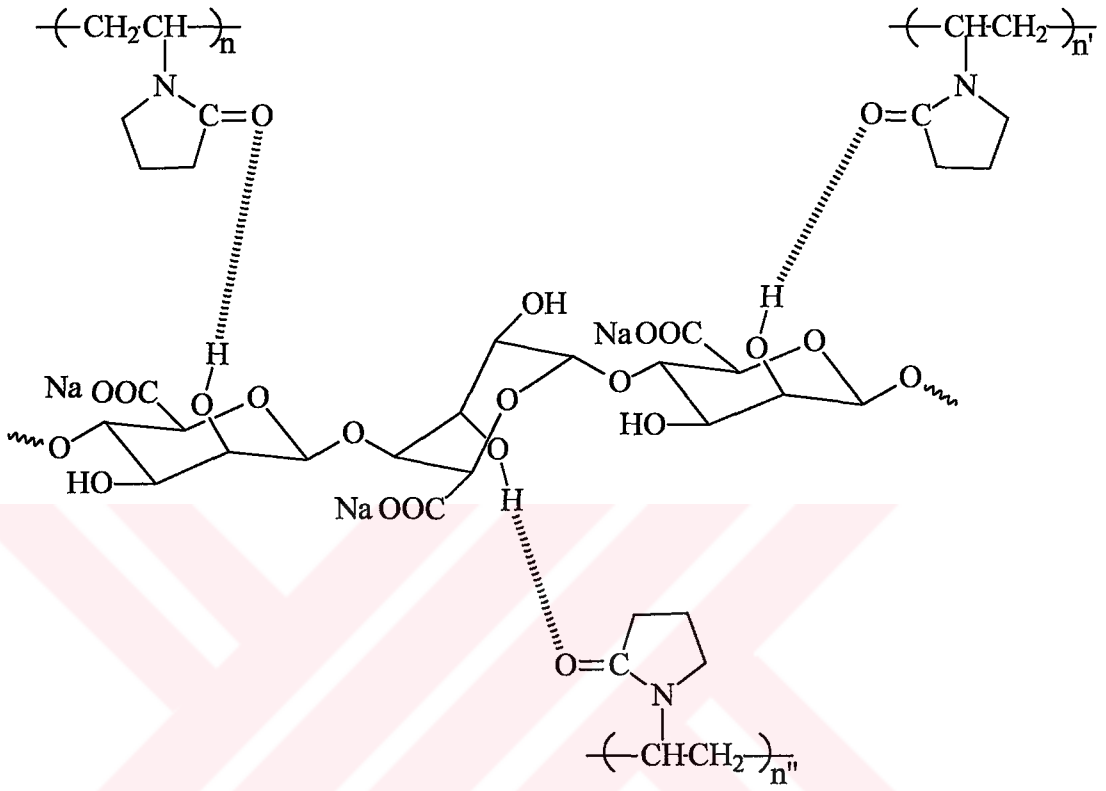
Şekil 7.15. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin FT-IR spektrumları (800-2000 cm^{-1}, 2600-3800 cm^{-1})
a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) %50 NaAlg, e) NaAlg

Hazırlanan NaAlg/PVP filmlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, NaAlg ve PVP'nin yapısından kaynaklanan yukarıda bahsedilen bantlar görülmektedir. Şekil 7.14.'de PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerine ait FT-IR spektrumları yer almaktadır. Şekil 7.17.'de görüldüğü gibi NaAlg ve PVP arasındaki H-bağı NaAlg'ın hidroksil grubunda yer alan oksijene ait hidrojen ile PVP'nin karbonil grubunda bulunan oksijen arasında gerçekleştiği düşünülmektedir. 1670 cm^{-1}'de gözlenen PVP'nin karbonil grubuna ait bant hazırlanan karışımlarda 1655-1657 cm^{-1} civarına düşmüştür. Oluşan H-bağı C=O arasındaki ikili bağ kuvvetini azaltarak daha düşük dalga sayısında dolayısıyla daha düşük frekansta çıkmasına neden olmuştur. NaAlg/PVA karışımının FT-IR spektrumlarında –OH grubuna ait gerilme bandı saf NaAlg filminin –OH gerilmesine göre daha geniş ve daha şiddetlidir. Karbonil (C=O) ve hidroksil (-OH) bantlarının NaAlg oranı ile değişimini kantitatif olarak vermek için alanları bulunmuş ve 1286 cm^{-1}'deki C-H düzlem içi simetrik eğilme bandının alanına bölünerek normalize edilmiştir. Elde edilen



Şekil 7.16. NaAlg/PVP filmlerinde karbonil ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.

normalize alanlar %NaAlg'a karşı grafiğe geçirilerek Şekil 7.16.'da verilmiştir. Bu durum düşünülen olası yapının gerçekleştiğini göstermektedir.

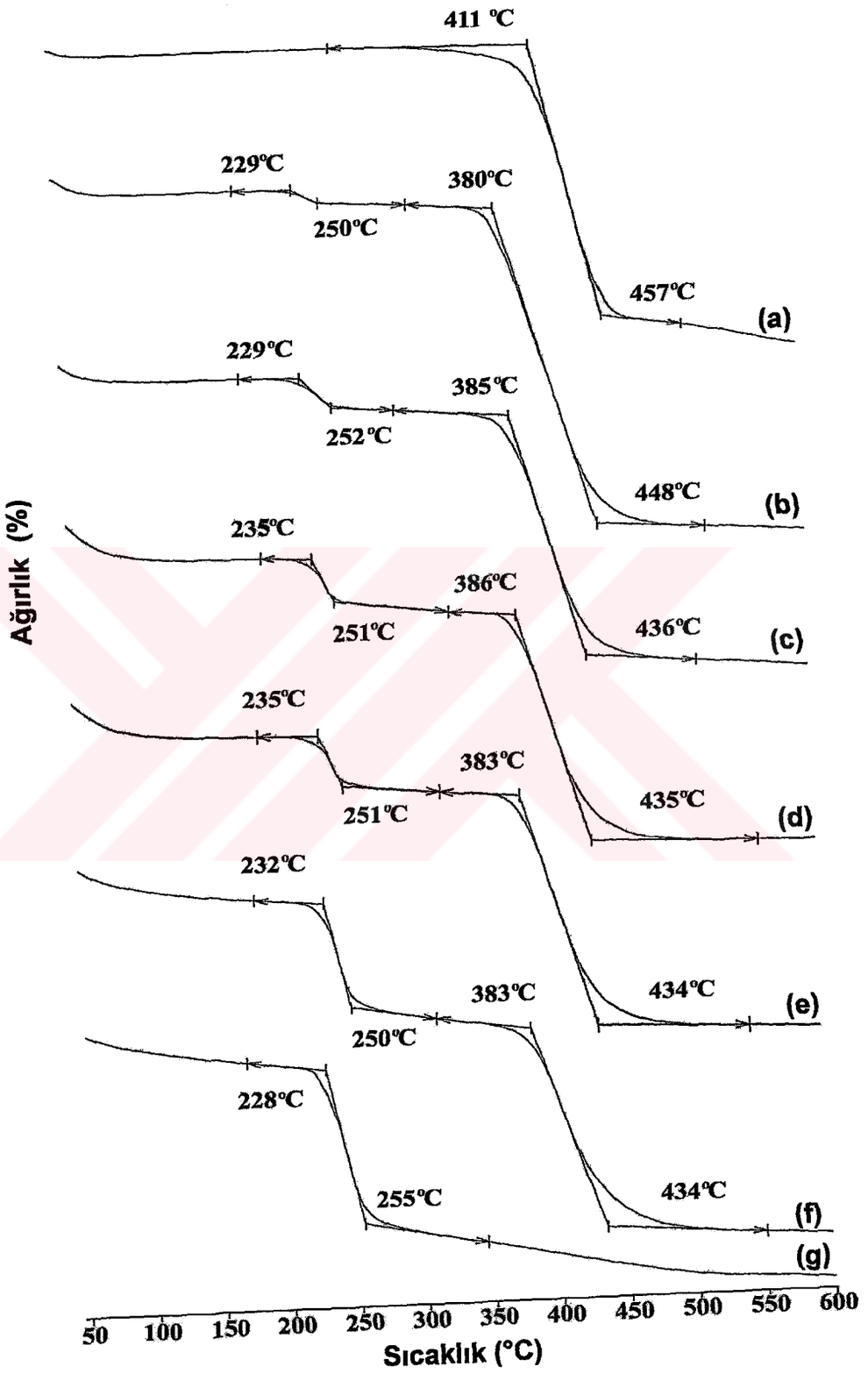


Şekil 7.17. NaAlg/PVP kompleksinin olası yapısı.

Literatürde PVP ile yapılan benzer çalışmalarda oluşan H-bağları FT-IR spektrumları ile tespit edilmiştir. Karbapol ve PVP arasındaki interpolimer kompleksleşmesi (56) ve kitosan asetat ve PVP arasındaki polimer karışımı oluşumunun incelenmesi (57) çalışmalarında kompleks oluşumu -OH gerilme bandının yayvanlaşması ve PVP'nin karbonil bandının daha düşük dalga sayısına kayması ile belirlenmiştir. Sonuç olarak yaptığımız çalışmada önerilen mekanizma literatür ile uyum göstermektedir.

7.2.2. NaAlg/PVP filmlerinin TGA analizi

Çalışmanın bu bölümünde PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin ısısal karakterizasyonu, TGA yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan

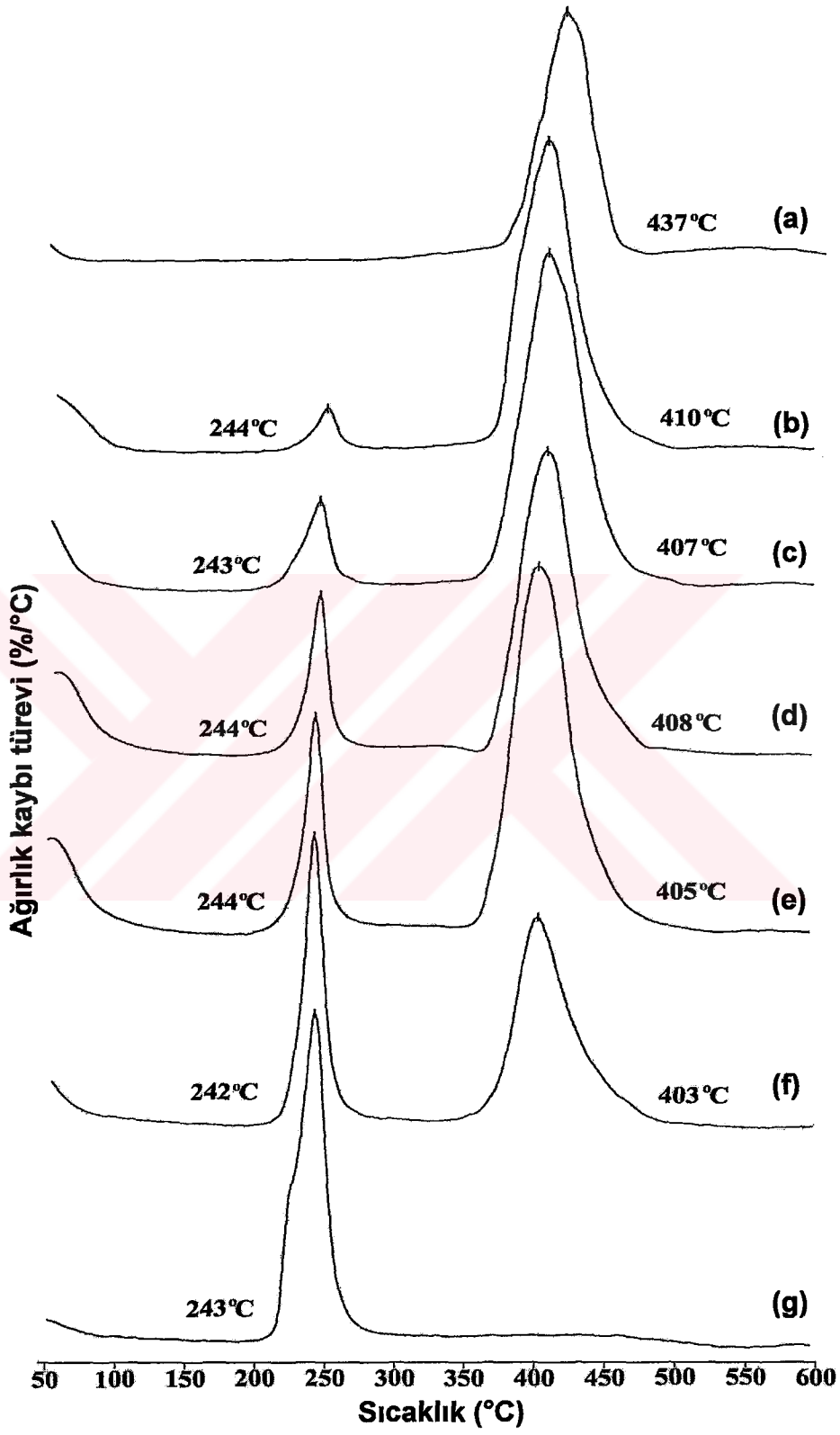


Şekil 7.18. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin TGA eğrileri
a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

polimer karışımlarının N_2 atmosferi altında alınan dinamik termogramları, Şekil 7.18.'de verilmiştir. TGA eğrilerinde de görüldüğü gibi PVP polimerin ısısal bozunması tek basamakta gerçekleşir. PVP yaklaşık 411°C'de bozunmaya başlamakta ve 457°C'de %76,66'lık kütle kaybıyla sona ermektedir. Artan NaAlg miktarına göre filmlerin ısısal bozunmaları incelendiğinde her bir filmin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamak NaAlg polimerinden kaynaklanırken ikinci basamak PVP'den ileri gelmektedir.

Şekil 7.18.'de görüldüğü gibi filmlerde NaAlg miktarının artmasıyla ilk bozunmanın başladığı sıcaklık saf NaAlg'a göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Karışımlarda ilk bozunmanın başladığı sıcaklıklar sırasıyla; %9 NaAlg içeren karışım için 229°C, %20 NaAlg içeren karışım için 229°C, %33 NaAlg içeren karışım için 235°C, %43 NaAlg içeren karışım için 235°C son olarak %50 NaAlg içeren karışım için 232°C olarak belirlenmiştir. Karışımlarda ikinci bozunmanın başladığı sıcaklık saf PVP'nin bozunmaya başladığı sıcaklıktan daha düşüktür. İkinci bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklıklar ise %9 NaAlg içeren film için 380°C ve 448°C, %20 NaAlg içeren film için 385°C ve 486°C, %33 NaAlg içeren film için 386°C ve 435°C, %43 NaAlg içeren film için 383°C ve 434°C son olarak %50 NaAlg içeren karışım için ise 383°C ve 434°C bulunmuştur.

TGA eğrilerinin türevleri alınarak maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık bulunur. NaAlg maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık 243°C'dir. PVP için ise ağırlık kaybı hızını en yüksek olduğu sıcaklığın 437°C olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.19.'da DTG eğrileri görülmektedir. NaAlg oranının %9'dan %50'ye artmasıyla ilk bozunma için maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar 244°C, 243°C, 244°C, 244°C ve 242°C olarak DTG eğrilerinden belirlenmiştir. İkinci bozunmada ise NaAlg miktarının artması maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklığı düşürmüştür.



Şekil 7.19. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin DTG eğrileri
a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

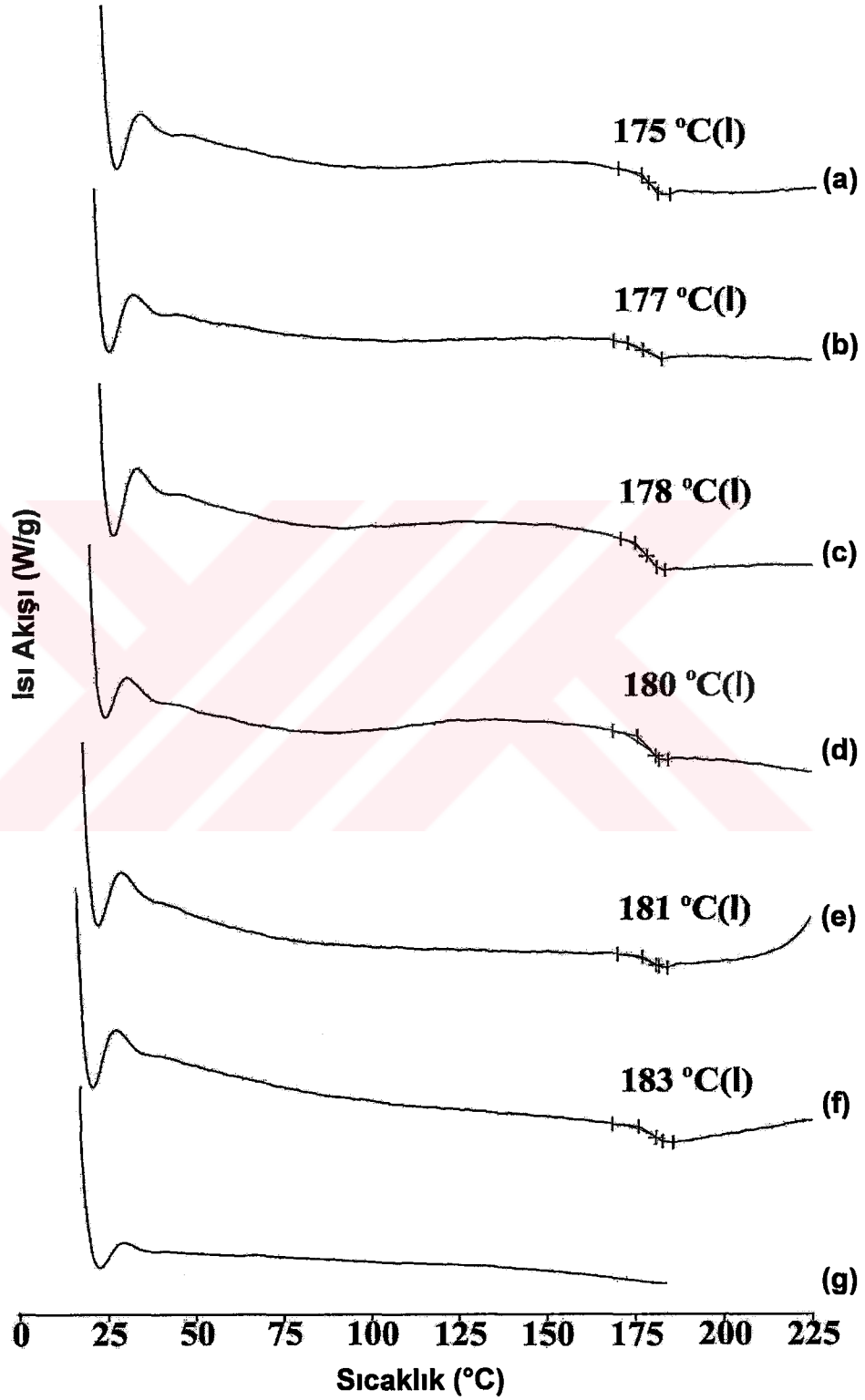
NaAlg/PVP filmlerinde NaAlg ve PVP arasında oluşan H-bağı ilk bozunmanın başladığı sıcaklığı 1-7°C yukarı çekmiştir. Ancak NaAlg PVP'nin bozunmasına katalitik etki yapması nedeniyle ikinci bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olmuştur.

7.2.3. NaAlg/PVP karışımlarının DSC analizi

Bu bölümünde ise NaAlg/PVP karışımının ve bu karışımı oluşturan saf polimer filmlerinin ısıl geçişleri DSC yöntemi ile incelenmiştir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, PVP polimerinin T_g sıcaklıkları, 54°C ile 175°C arasında değişen değerler olarak bulunmuştur (58-62). Bu durumun, PVP'nin nem çekici özelliğine bağlı olarak, tutulan nemin büyük etkisinden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu yüzden PVP gerçek T_g değerlerinin gözlenebilmesi için, olabilecek en yüksek sıcaklıkta ve tercihen azot atmosferinde kurutulmaları gereklidir. Bu çalışmada, NaAlg, PVP ve NaAlg/PVP filmleri DSC ölçümlerinden önce 120°C'ta N_2 akışı altında ısıtılmış daha oda sıcaklığına kadar soğutulması beklendikten sonra oda sıcaklığında 225°C'ta kadar ısıtılarak DSC eğrileri alınmıştır.

PVP'nin DSC eğrisinde T_g değeri 175°C olarak belirlenmiştir. Hazırlanan NaAlg/PVP filmlerinin T_g değerleri saf PVP'nin T_g değerinden daha yüksektir. NaAlg oranı %9'dan %50'ye artmasıyla camsı geçiş sıcaklıklarında 177°C'den 183°C'ye çıkmıştır. NaAlg ve PVP arasında meydana gelen H-bağı nedeniyle polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanmıştır. Başka bir değişle, oluşan H-bağıları bir tür çapraz bağ gibi davranmış ve T_g'nin artmasına neden olmuştur.

Bu konu ile ilgili literatürde karşılaşılan benzer bir çalışmada da, poli(akrilik asit) ve poli(oksamer) kullanılarak interpolimer kompleksleri hazırlanmış ve komplekslerin PAA/poli(oksamer) mol oranının azalması ile T_g sıcaklıklarının da azaldığı bulunmuştur (23).

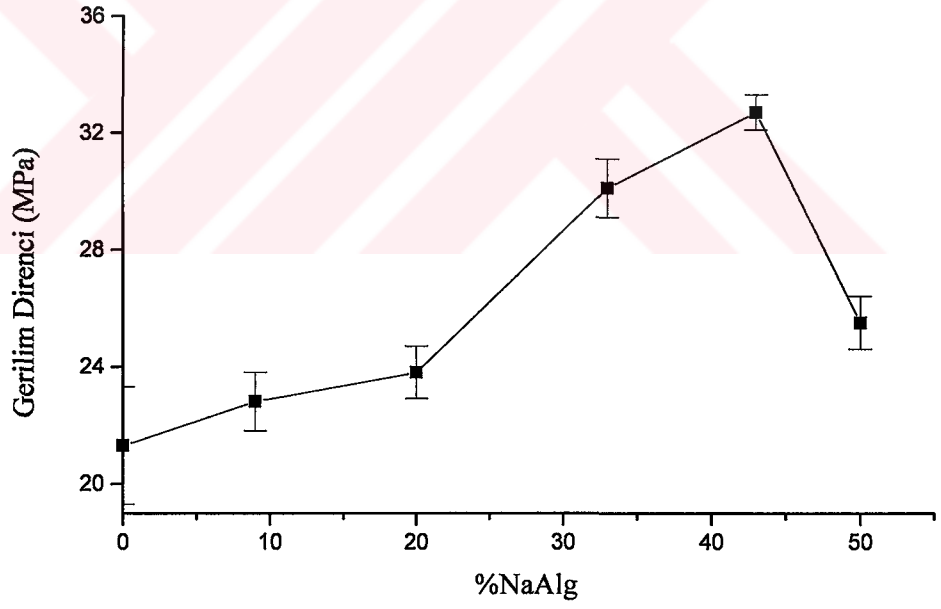


Şekil 7.20. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin DSC eğrileri
a) PVP, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

7.2.4. NaAlg/PVP filmlerinin mekanik karakterizasyonu

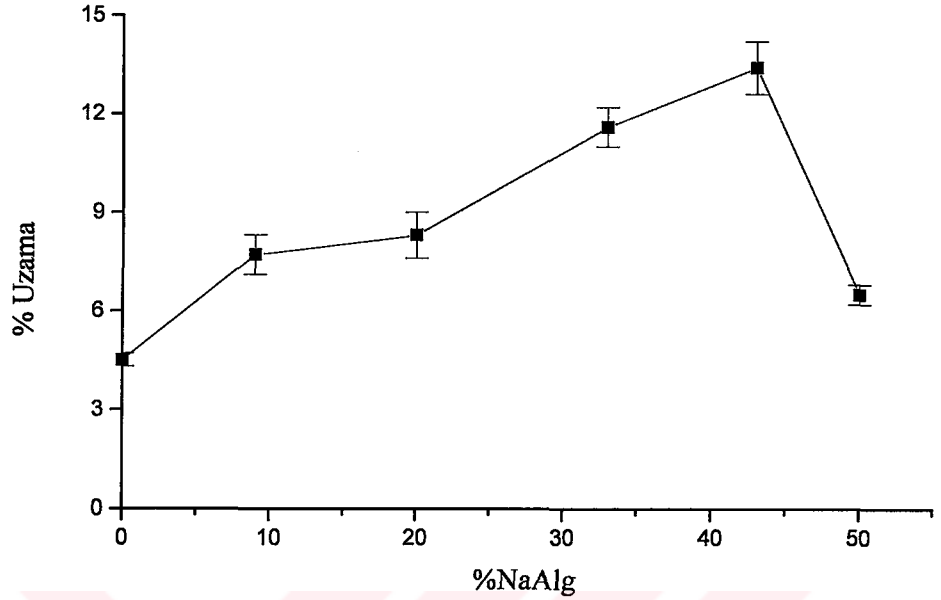
NaAlg, PVA ve NaAlg/PVA filmlerine mekanik özellikleri gerilim-uzama testi uygulanarak belirlenmiştir. Bunun için kopmadaki gerilim direnci, kopmadaki uzama, dayanıklılık ve elastik modül değerleri hesaplanmıştır.

Hazırlanan filmlerde %NaAlg oranı ile gerilim direnci değişimi Şekil 7.21.'de verilmiştir. Saf PVP'nin gerilim direnci 21,3 MPa olarak hesaplanmıştır. %9 NaAlg içeren karışım için 22,8 MPa, %20 NaAlg içeren karışım için 23,8 MPa, %33 NaAlg içeren karışım için 31,1 MPa, %43 NaAlg içeren karışım için 32,7 MPa ve %50 NaAlg içeren karışım için ise 25,5 MPa olarak verilmiştir.

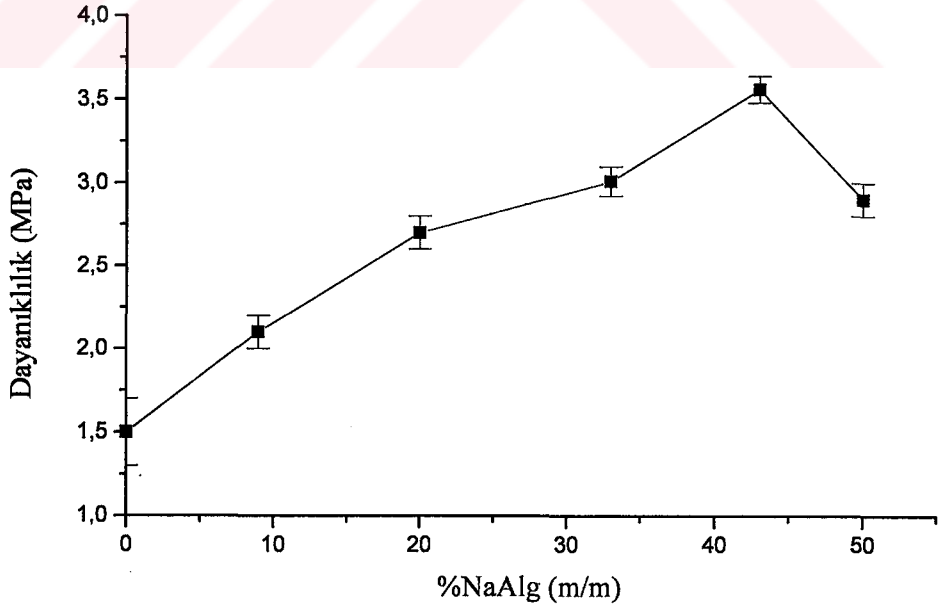


Şekil 7.21.NaAlg/PVP karışımında %NaAlg (m/m) ile gerilim direnci değişimi.

Hazırlanan NaAlg/PVP filmlerinde %uzama %43 NaAlg içeren filme kadar artmaktadır. %50 oranında NaAlg içeren filmde %uzamanın düştüğü Şekil 7.22.'de görülmektedir.



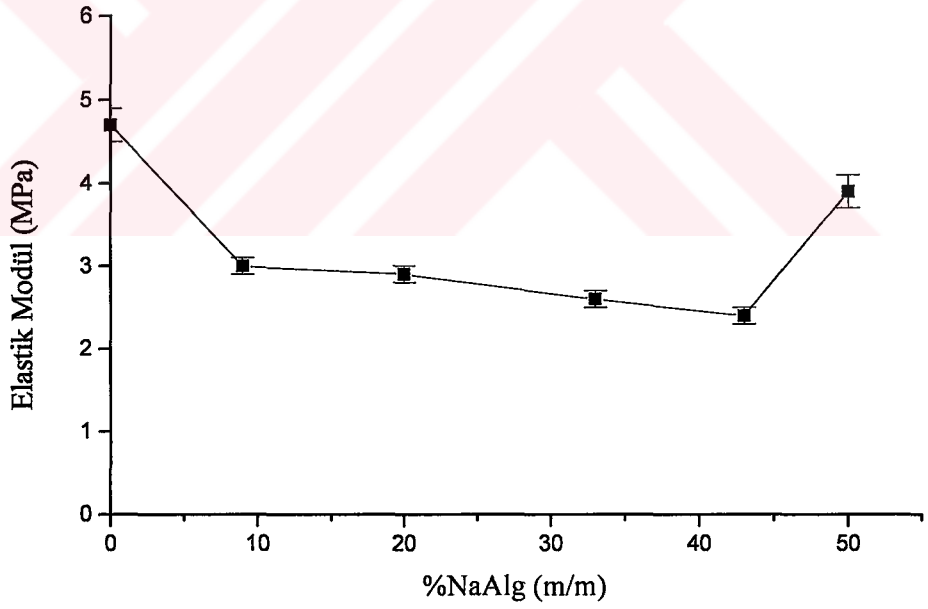
Şekil 7.22. NaAlg/PVP karışımında %NaAlg ile %uzamanın değişimi.



Şekil 7.23. NaAlg/PVP filmlerinin %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.

Malzemenin mekanik özelliklerin belirlerken kullanılan bir başka bilgide dayanıklılıktır. Malzemenin dayanıklılığı kullanım alanlarının belirlenmesinde de kullanılan bir parametredir. Şekil 7.23. NaAlg/PVP karışımının %NaAlg ile dayanıklılığın nasıl değiştiğini vermektedir. Görüldüğü gibi NaAlg oranının %9'dan %43'e çıkmasıyla dayanıklılık, 2,1 $x10^{-3}$ MPa'dan, 3,6 x10-3 MPa'a çıkmıştır. %50 NaAlg içeren film için ise 2,9 $x10^{-3}$ MPa olarak bulunmuştur.

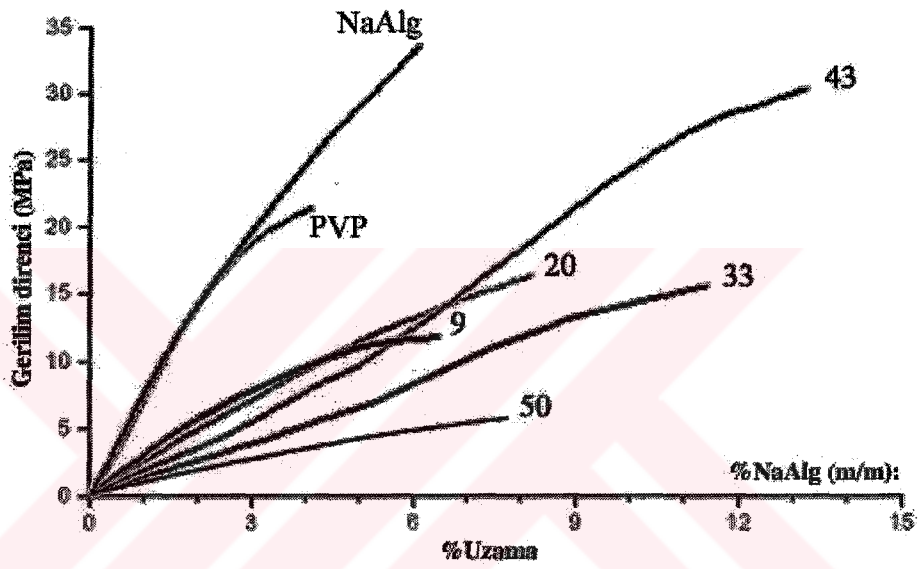
Saf PVP'nin elastik modülü 4,7 MPa'dır. %9 NaAlg içeren film için 3,0 MPa, %20 NaAlg içeren film için 2,9 MPa, NaAlg oranı %33 olan film için 2,6 MPa, %43'lük NaAlg içeren film için 2,4 MPa ve %50 NaAlg içeren film için ise 3,9 MPa olarak elastik modül değerleri belirlenmiştir.



Şekil 7.24. NaAlg/PVP filmlerinin %NaAlg ile elastik modül değişimi.

Şekil 7.25.'de görülen gerilim direnci-%uzama eğrileri PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmleri için gerekli tüm mekanik özellikleri vermektedir. Oluşan H-bağlarıyla %9, %20, %33, %43 oranında NaAlg içeren karışımlarda NaAlg yüzdesinin artması dayanıklılığı artırmıştır. Doğal polimerlerin mekanik

özelliklerini artırmak için PVP gibi sentetik polimerlerle kompleks oluşturmak etkili bir yoldur. Çalışmanın bu kısmında %50 NaAlg içeren karışıma kadar artan NaAlg oranıyla dayanıklılık artmıştır. Ancak daha yüksek oranlarda doğal polimer olan NaAlg'ın yüzeyde zenginleşmesi hazırlanan filmin özelliklerinin doğal polimerin özelliklerine yaklaşmasına neden olur.



Şekil 7.25. PVP , NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.

7.2.5. Yüzey enerjisi

PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin yüzeylerine damlatılan sıvıların yüzeyde oluşturdukları açılar Çizelge 7.4.'de verilmiştir.

Bölüm 5.3.'de anlatıldığı gibi yüzey enerji bileşenlerinin ve toplam yüzey enerjisinin hesaplanmasında Metot II kullanılmış ve Çizelge 7.4.'de verilen değme açıları yararlanılarak Eşitlik 5.11. yardımıyla filmlerin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.5.'de de görüldüğü gibi ortalama tek değer olarak verilmiştir.

Çizelge 7.4. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin değme açıları.

%NaAlg	Parafin	Su	Gliserol	Etilen glikol	Formamit
0	11,8 ± 0,4	50,0 ± 0,4	54,6 ± 0,8	68,0 ± 0,3	65,9 ± 0,4
9	15,8 ± 0,4	55,0 ± 0,0	50,7 ± 0,5	64,1 ± 0,4	58,0 ± 0,6
20	21,0 ± 0,6	61,8 ± 0,4	54,6 ± 0,5	58,2 ± 0,4	45,0 ± 0,0
33	36,3 ± 0,5	65,7 ± 0,5	58,1 ± 0,3	54,0 ± 0,6	37,0 ± 0,3
43	40,0 ± 0,0	69,0 ± 0,6	60,9 ± 0,4	50,0 ± 0,0	34,1 ± 0,4
50	43,5 ± 0,5	71,1 ± 0,3	65,0 ± 0,0	48,3 ± 0,5	30,0 ± 0,0
100	46,1 ± 0,4	78,0 ± 0,5	68,0 ± 0,8	47,2 ± 0,4	25,0 ± 0,6

Çizelge 7.5. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m^2).

%NaAlg	γ_K^{LW}	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
0	28,29	1,15	51,0	51,52	79,81
9	27,82	1,36	36,65	47,79	75,61
20	27,01	1,87	22,23	44,63	71,64
33	23,56	3,74	16,2	46,72	70,28
43	22,53	4,78	12,23	46,32	68,85
50	21,51	5,72	10,58	46,11	67,62
100	20,72	7,71	5,40	42,76	63,48

Saf PVP filmin elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) 1,15 mJ/m^2, elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) 51 mJ/m^2, apolar Liftz-van der Waals bileşeni (γ_K^{LW}) 28,29 mJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Toplam yüzey enerjinin (γ_K^{TOP}) ise 79,81 mJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Lewis asit-baz tanımına göre γ_K^-

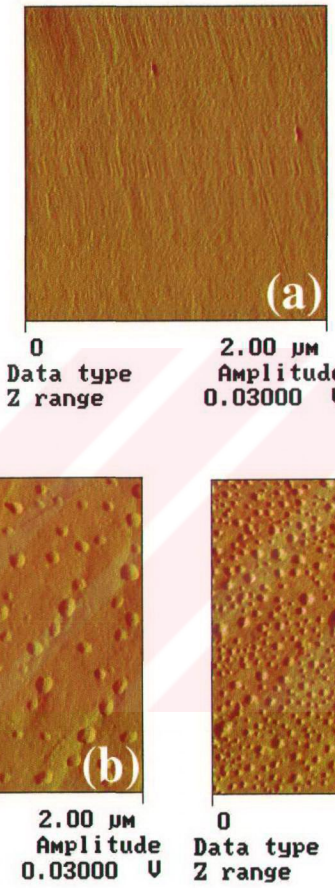
= 51,0 mJ/m^2 > γ_K^+ = 1,15 mJ/m^2 olduğunda PVP polimerinin yüzeyi bazik karakterdedir. NaAlg oranının artmasıyla elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) az da olsa artarken elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-) %10 oranında düştüğü görülmektedir. Toplam yüzey enerjisi (γ_K^{TOP}) ise saf PVP 79,81 mJ/m^2 iken NaAlg oranının %50'ye çıkmasıyla 67,62 mJ/m^2'ye düşmüştür.

7.2.6 AFM karakterizasyonu

Bu bölümde, PVP ve NaAlg/PVP filmlerinin yüzeylerinin fiziksel özellikleri ve polimerlerin karışabilirlikleri AFM tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Resim 7.2.'de PVP ve NaAlg/PVP filmlerine ait AFM fotoğrafları verilmiştir. Filmlerde makro boyutta bir faz ayrımı söz konusu değilken AFM fotoğraflarında görüldüğü gibi mikro boyutta bir faz ayrımı söz konusudur. Resim 7.2. (b)'de faz ayrımının başladığı ve Resim 7.2. (c)'de yüzeyde zenginleşmenin meydana geldiği görülmektedir. Bu durumda NaAlg ve PVP'nın uyumlu bir karışım oluşturmadığı vurgulanabilir.

Elde edilen AFM fotoğraflarının yukarıda verilmiş olan diğer karakterizasyon tekniklerinin sonuçlarıyla uyuşmakta ve onları destekler niteliktedir.



Resim 7.2. PVP, NaAlg/PVP filmlerinin AFM fotoğrafları;
(a) saf PVP
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PVP filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PVP filmi

7.3. NaAlg/PEO Filmlerinin Karakterizasyonu

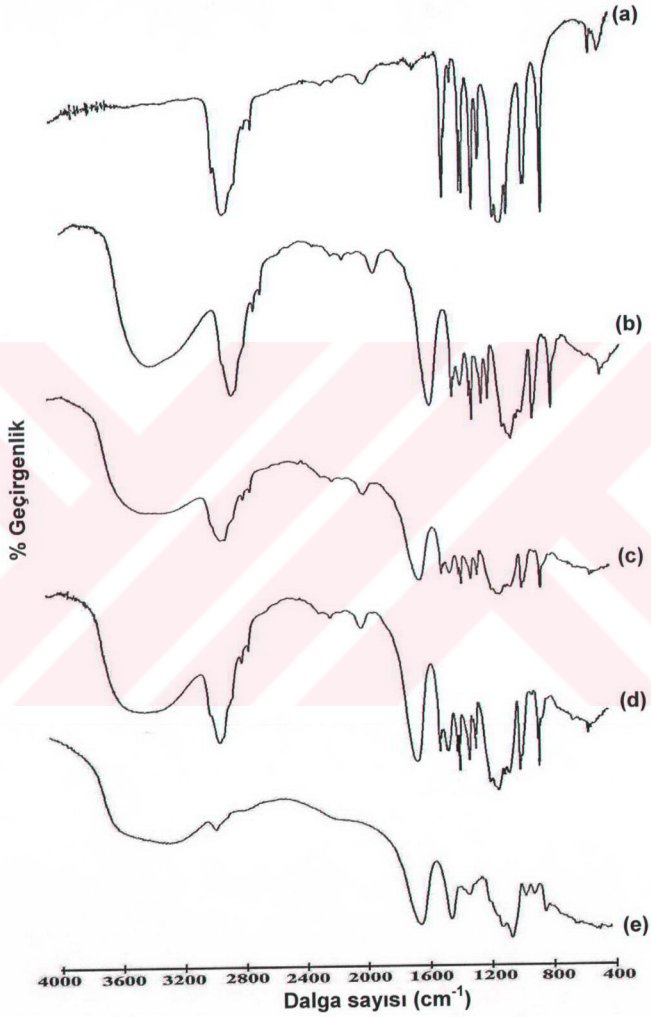
NaAlg ve PEO'dan hazırlanan filmlerde NaAlg'ın hidroksil grubunda yer alan hidrojen ile PEO'nun ana zincirinde yer alan oksijen arasında H-bağının meydana geldiği düşünülebilir. Bu bölümde NaAlg/PEO karışımlarının yapısal, ısısal ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

7.3.1. NaAlg/PEO filmlerinin yapısal karakterizasyonu

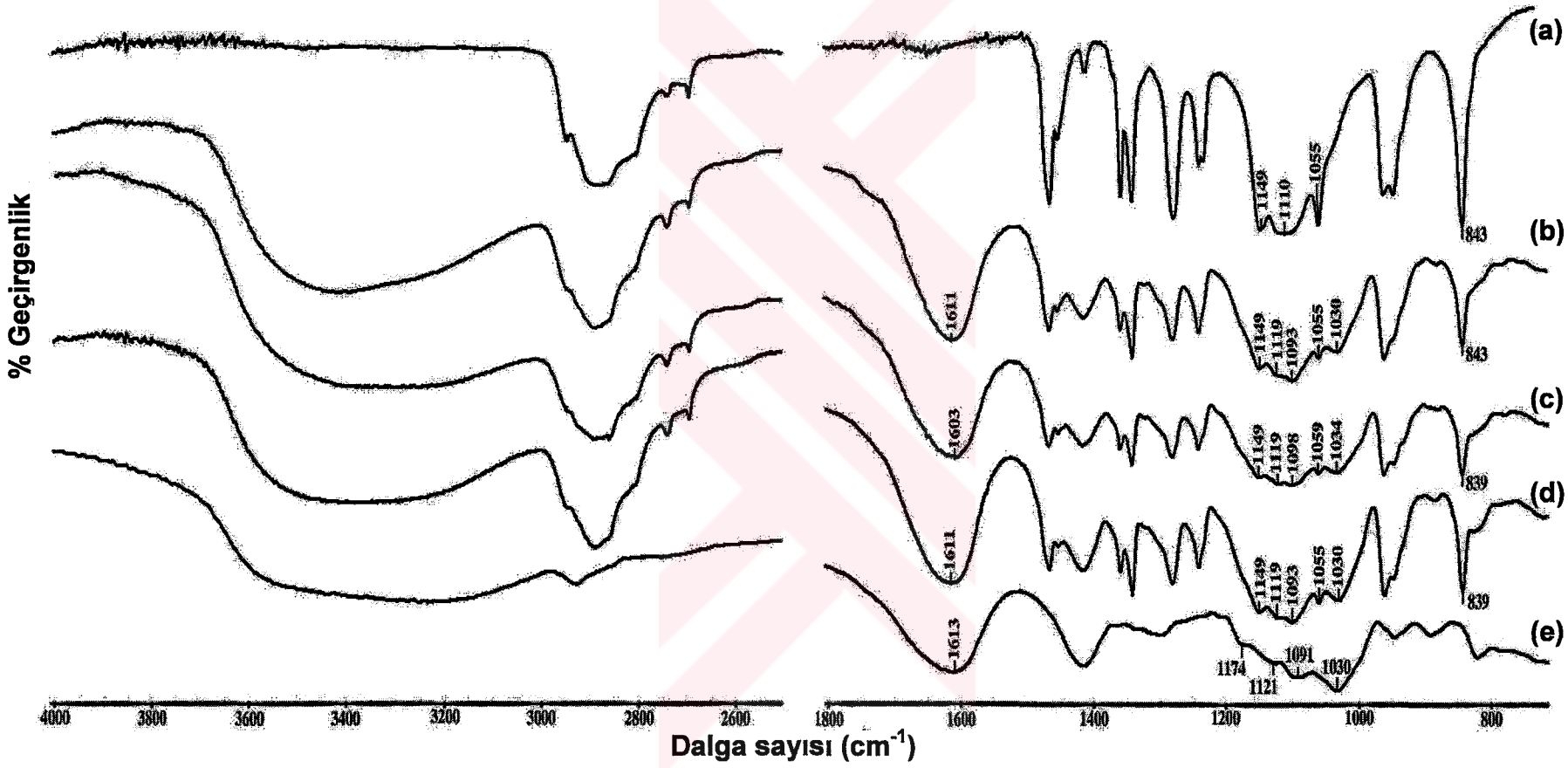
Bölüm 7.1.1'de NaAlg FT-IR spektrumuna ayrıntılı olarak değinilmiştir. Bu kısımda PEO, NaAlg/PEO (%NaAlg (m/m): 9, 33, 50) filmlerinin FT-IR spektrumlarına yer verilmiştir. Şekil 7.26.'da artan NaAlg oranına göre NaAlg/PEO filmlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.

PEO polimerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 2850-3000 cm^{-1}'de gözlenen alifatik $-CH_2$ gruplarına ait simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. O-CH_2 grubuna ait C-H gerilmesi ~2808 cm^{-1}'de zayıf bir omuz şeklinde görülmektedir. Şekil 7.26.'da 1463 cm^{-1}'de gözlenen bant C-H düzlem içi asimetrik eğilmeye aittir. 1150-1350 cm^{-1} de gözlenen bantlar ise C-H düzlem içi simetrik eğilmeden ileri gelmektedir. Yaklaşık 1100 cm^{-1}'de (1055, 1010 ve 1149 cm^{-1}) C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmesine ait bantlar görülmektedir.

NaAlg ve PEO'dan meydana gelen filmlerde PEO ve NaAlg yapısından kaynaklanan bantlar Şekil 7.26. ve daha ayrıntılı olarak Şekil 7.27.'de görülmektedir. C-O-C gerilmesinin görüldüğü parmak izi bölgesinde kaymalardan yararlanmanın çok sağlıklı olmaması nedeniyle alınan spektrumlarda H-bağının meydana geldiğini belirtmek için –OH gerilmesi ait bantların alanları karşılaştırılmıştır. Meydana gelen H-bağları –OH gerilmesinin gözlendiği 3000-3600 cm^{-1} aralığındaki bandın alanını arttırırlar. Bu amaçla -OH ve C-O-C gerilimlerinden kaynaklanan bantların alanları

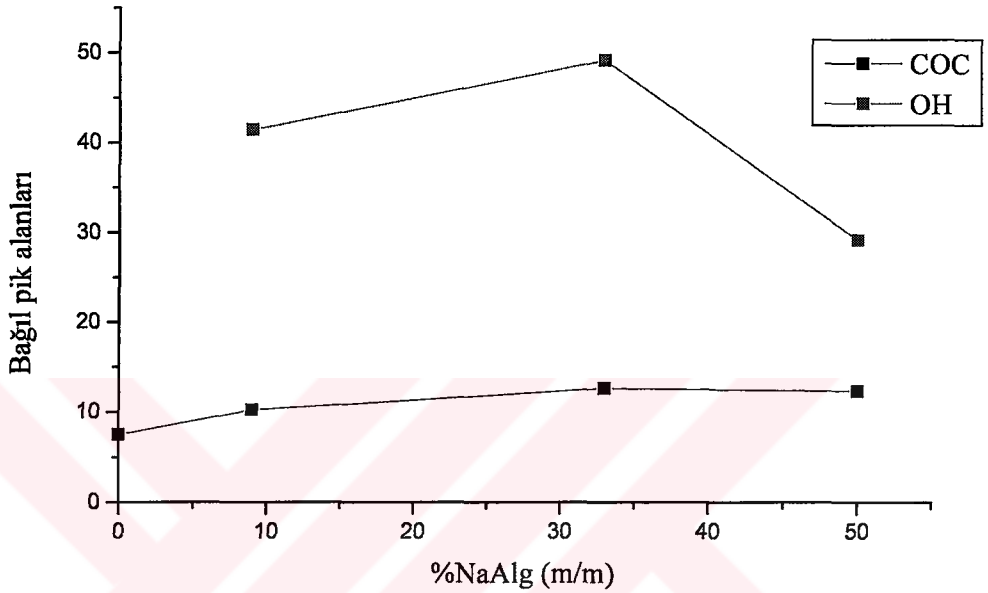


Şekil 7.26. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin FT-IR spektrumları (400-4000 cm^{-1}) a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) 50 NaAlg, e) NaAlg.



Şekil 7.27. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin FT-IR spektrumları (700-1800 cm^{-1}, 2600-4000 cm^{-1})
a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %33 NaAlg, d) %50 NaAlg, e) NaAlg

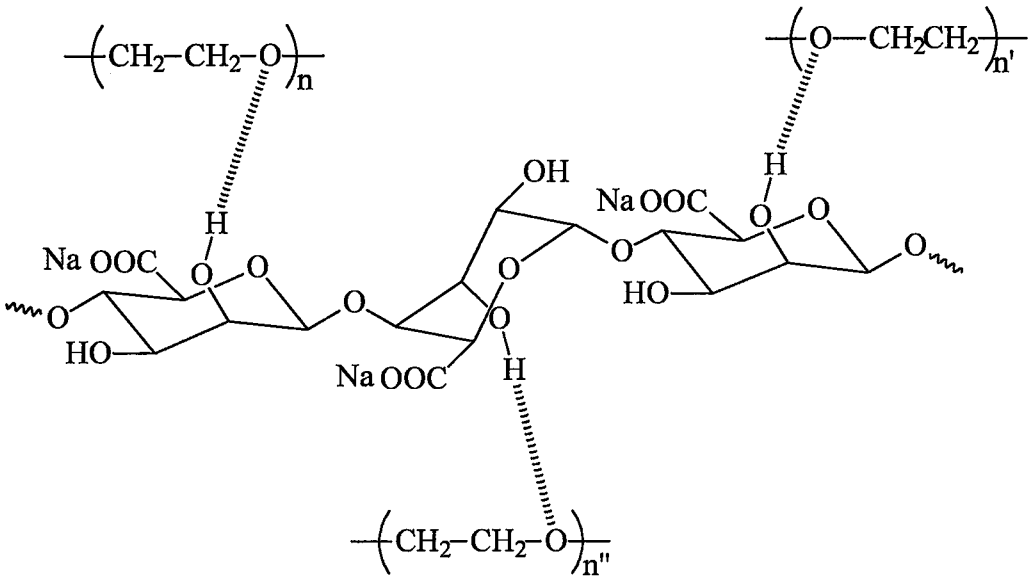
bulunarak 1276 cm^{-1}'deki C-H düzlem içi simetrik eğilmesine ait bandın alanına bölünerek normalize edildi. Şekil 7.28.'de %NaAlg ile bağıl pik alanlarının değişimini vermektedir.



Şekil 7.28. NaAlg/PEO filmlerinde C-O-C ve hidroksil bantlarının bağıl şiddetlerinin %NaAlg ile değişimi.

Şekil 7.28.'de görüldüğü gibi NaAlg oranının artmasıyla %33'lül NaAlg oranına kadar –OH ve C-O-C gerilmelerine ait olan bantların alanları artmıştır ancak %50 NaAlg içeren filmde ise elde edilen sonuçlar saf NaAlg ait olan verilere oldukça yakındır. Bu durum NaAlg ile PEO arasında belli bir orandan sonra etkileşimin artmadığını ve NaAlg'ın yüzeyde zenginleştiği izlenimini vermektedir.

NaAlg ve PEO arasında H-bağının meydana geldiği FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir. FT-IR spektrumlarındaki –OH bandının genişlemesi H-bağının meydana geldiğini gösterir. Literatürde de PEO ile yapılan çalışmalarda –OH bandının genişlemesi H-bağı oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir (11). Sonuç olarak yapılan çalışma literatür ile uyum içerisindedir.

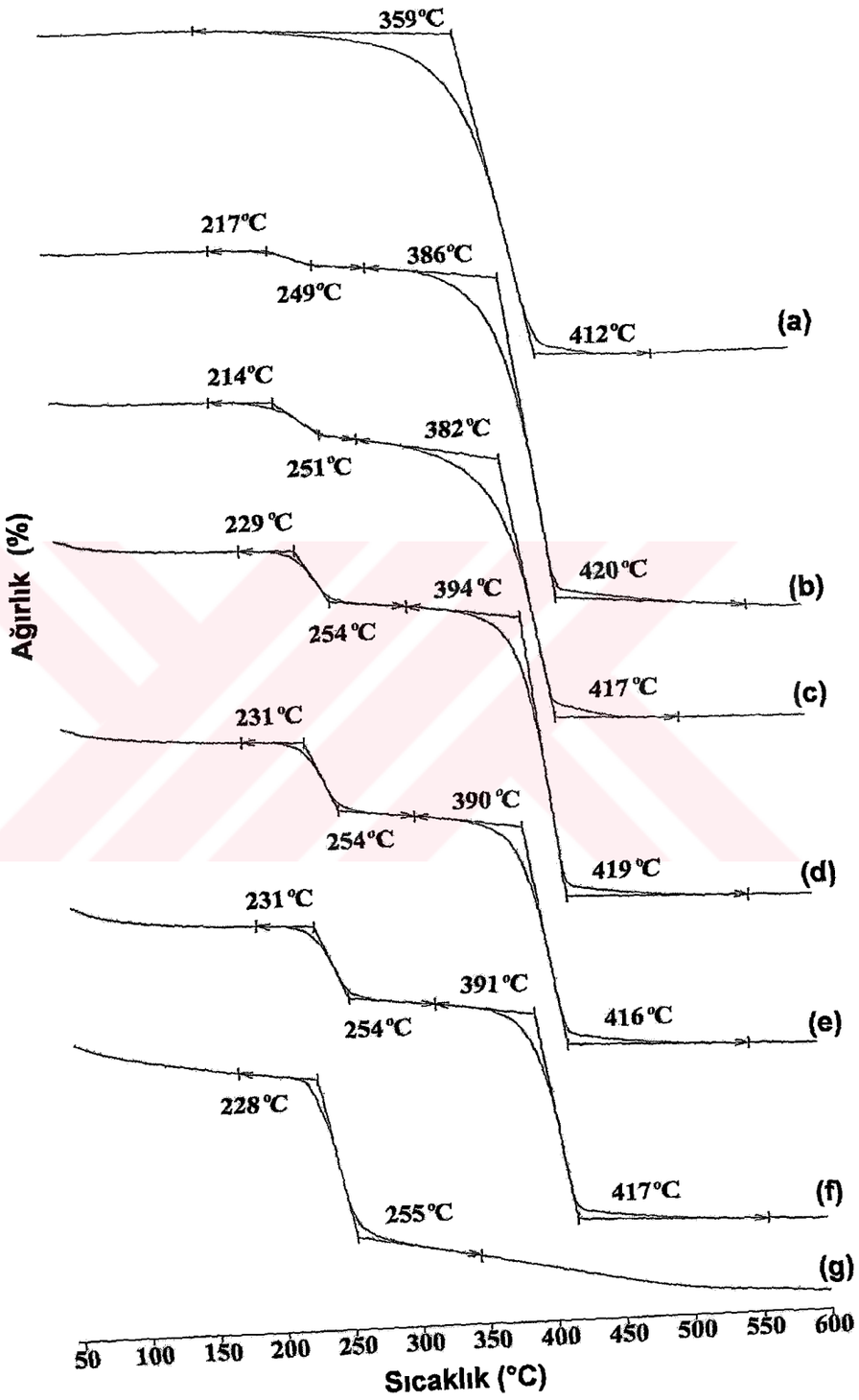


Şekil 7.29. NaAlg/PEO kompleksinin olası yapısı.

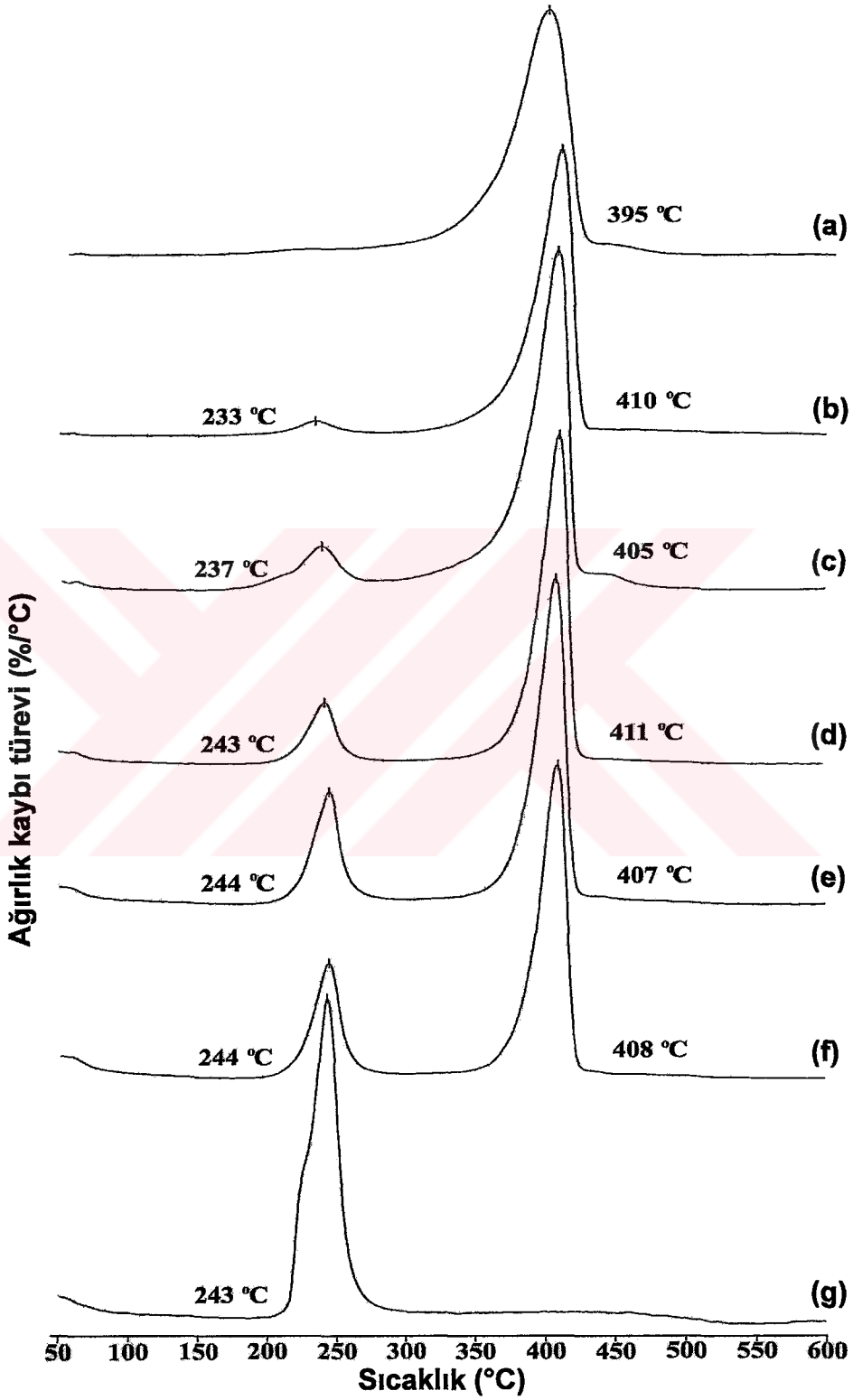
7.3.2. NaAlg/PEO filmlerinin TGA analizi

Bu bölümde TGA yöntemi kullanılarak PEO ve NaAlg/PEO filmlerin ısısal özellikleri belirlenmiştir. Şekil 7.30.'da NaAlg filmlerin TGA eğrileri görülmektedir. PEO 359°C'de bozunmaya başlamış ve 412°C'de bozunma sona ermiştir. Böylece PEO'nin ısısal bozunması tek basamakta gerçekleşmiştir. NaAlg/PEO filmlerinin TGA eğrilerine bakıldığında her film için iki basamaklı bir bozunma gösterdiği görülmektedir. İkinci basamak PEO polimerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 7.30.'da görüldüğü gibi NaAlg oranının %9'dan %50'ye çıkmasıyla ilk bozunmanın başladığı sıcaklık 217°C'den 231°C'ye yükselmiştir. %9 ve %20 oranlarında NaAlg içeren filmlerde ilk bozunmanın başladığı sıcaklık saf NaAlg'ın bozunma sıcaklığından daha düşüktür. NaAlg oranının %9 ve %20 olan karışımlarda ısısal kararlığın azaldığı ancak NaAlg oranının %33, %43 ve %50'ye çıkmasıyla ısısal özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür. İkinci



Şekil 7.30. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin TGA eğrileri
a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg



Şekil 7.31. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin DTG eğrileri
a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

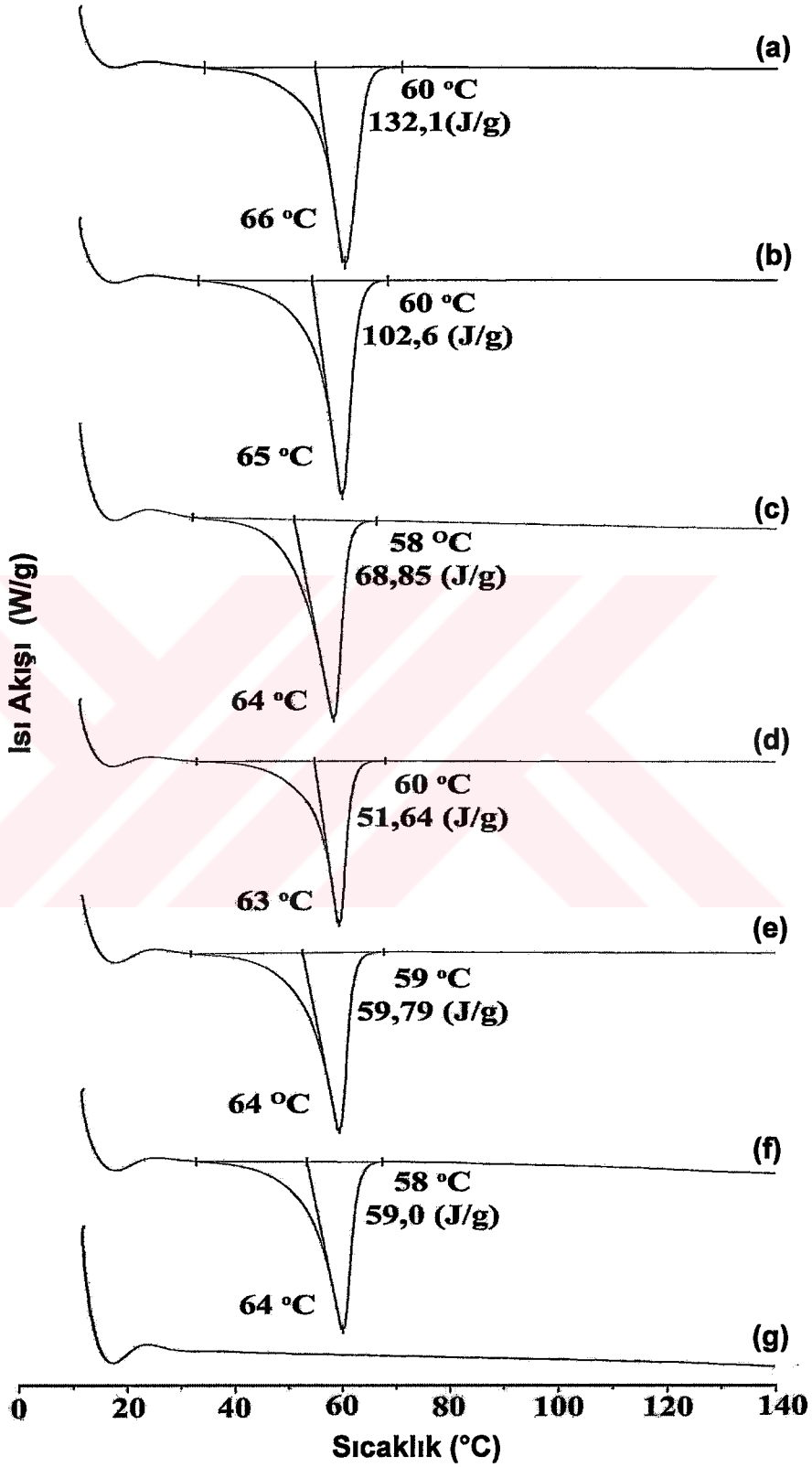
bozunmanın başladığı sıcaklıklar ise artan NaAlg oranıyla artmıştır. NaAlg oranının %9'dan %50'ye çıkmasıyla bozunmanın başladığı sıcaklıklar 386°C'den 391°C'ye artmıştır.

Bir sonraki basamakta TGA eğrilerinin türevleri alınarak ağırlık kaybının maksimum olduğu sıcaklıklar bulunmuştur. İlk bozunma için maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklıklar; %9 NaAlg içeren film için 233°C, %20 NaAlg içeren film için 237°C, %33 NaAlg içeren film için 243°C, %43 NaAlg içiren film için 244°C ve son olarak ise %50 NaAlg içeren film için ise 244°C olarak bulunmuştur. İkinci bozunma için ise; %9 NaAlg içeren film için 410°C, %20 NaAlg içeren film için 405°C, %33 NaAlg içeren film için 411°C, %43 NaAlg içiren film için 407°C, %50 NaAlg içeren film için ise 408°C olarak verilmiş ve Şekil 7.31.'de verilmiştir.

7.3.3. NaAlg/PEO karışımlarının DSC analizi

NaAlg/PEO karışımlarının ve karışımı oluşturan saf bileşenlerin ısısal geçişleri DSC yöntemiyle incelenmiştir. DSC eğrilerinde PEO'e ait erime pikleri görülmektedir. PEO için T_m değeri 66°C olarak bulunmuştur. Hazırlanan filmlerde %33 oranında NaAlg içeren karışıma kadar T_m sıcaklığı azalarak 63°C'ye düşmektedir. %43 ve %50 oranında NaAlg içeren filmlerde ise T_m değeri 64°C olarak belirlenmiştir. NaAlg ve PEO arasında meydana gelen H-bağı nedeniyle PEO'in kristalitesinin azalmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda da T_m düşmüştür. Ancak belirli bir orandan sonra ilave edilen NaAlg ile PEO arasında herhangi bir etkileşimin söz konusu olmaması ve NaAlg/PVA, NaAlg/PVP filmleri içinde geçerli olan yüzey zenginleşmesi nedeniyle kristalite artmış, bu da T_m'yi artırmıştır.

Şekil 7.32'de DSC eğrileri üzerinde yer alan erime entalpilerinden yararlanılarak her bir film için kristalite değerleri Eşitlik 7.1. kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.32. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin DSC eğrileri
a) PEO, b) %9 NaAlg, c) %20 NaAlg, d) %33 NaAlg,
e) %43 NaAlg, f) %50 NaAlg, g) NaAlg

$$X_c = (1/fw)(\Delta H / \Delta H_0) \qquad [7.1]$$

ΔH_0=188,1 J/g %100 kristalin yapıya sahip PEO'in erime entalpisidir (63). ΔH filmlerin erime entalpilerini, fw ise PEO'nun film içerisindeki yüzdesini belirtmektedir. Çizelge 7.6'da %NaAlg değişimi ile NaAlg/PEO filmlerinin erime entalpileri, T_m ve X_c değerleri verilmiştir.

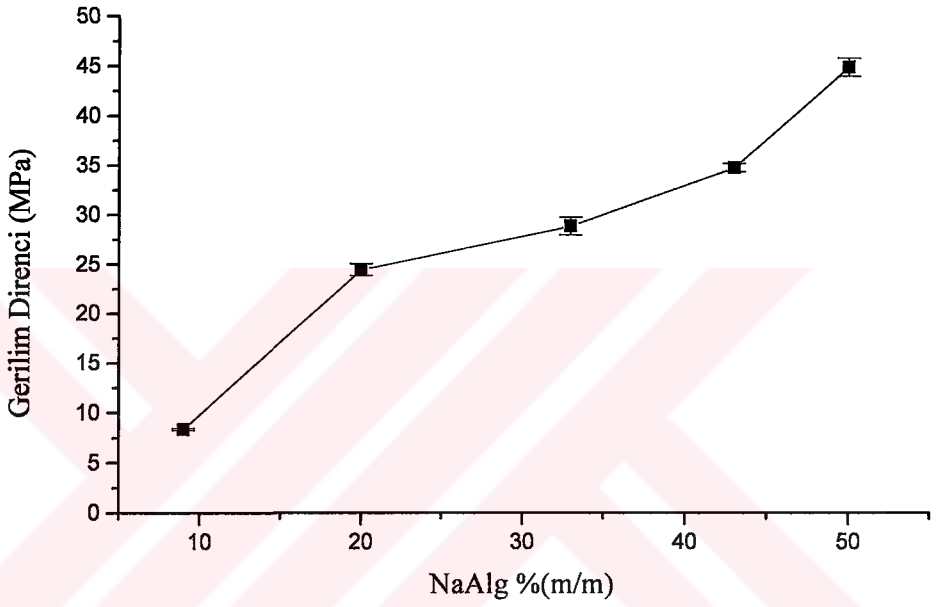
Çizelge 7.6 NaAlg/PEO filmlerinin NaAlg oranı ile ΔH (J/g), T_m (°C) ve X_c (%) değişimi.

%NaAlg	ΔH (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
0	132,1	66	70,16
9	102,6	65	59,88
20	68,85	64	45,71
33	51,64	63	40,94
43	59,79	64	55,71
50	59,0	64	62,67

Literatürde karşılaşılan benzer bir durumda PEO ve kitosan arsında oluşturulan karışımda gözlenmiştir (63). %X_c'nin azalmasıyla T_m değerinin azaldığı PEO ve novalak reçinesiyle yapılan bir çalışmada görülmüştür (64). Örneğin, novalak reçinesi ile PEO kullanılarak hazırlanan interpolimer komplekslerinin DSC eğrilerinde PEO'in T_g değeri gözlenmemekle birlikte erime piki gözlenmiştir. Ancak daha önce yapılan çalışmalardan PEO'in T_g değeri -62°C olarak bulunmuştur. Bununla birlikte novalak reçinesinde ise T_g değeri, 53°C olarak eğrilerden gözlenmektedir. Bu iki polimerden oluşturulan komplekslerde ise kütlece PEO/novalak miktarı arttıkça, komplekslerin T_g sıcaklıkları da artış göstermiştir (11).

7.2.4. NaAlg/PEO filmlerinin mekanik karakterizasyonu

PEO, NaAlg ve NaAlg/PVA filmlerine mekanik özellikleri gerilim-uzama testi uygulanarak belirlenmiştir. Bunun için kopmadaki gerilim direnci, kopmadaki uzama, dayanıklılık ve elastik modül değerleri hesaplanmıştır.



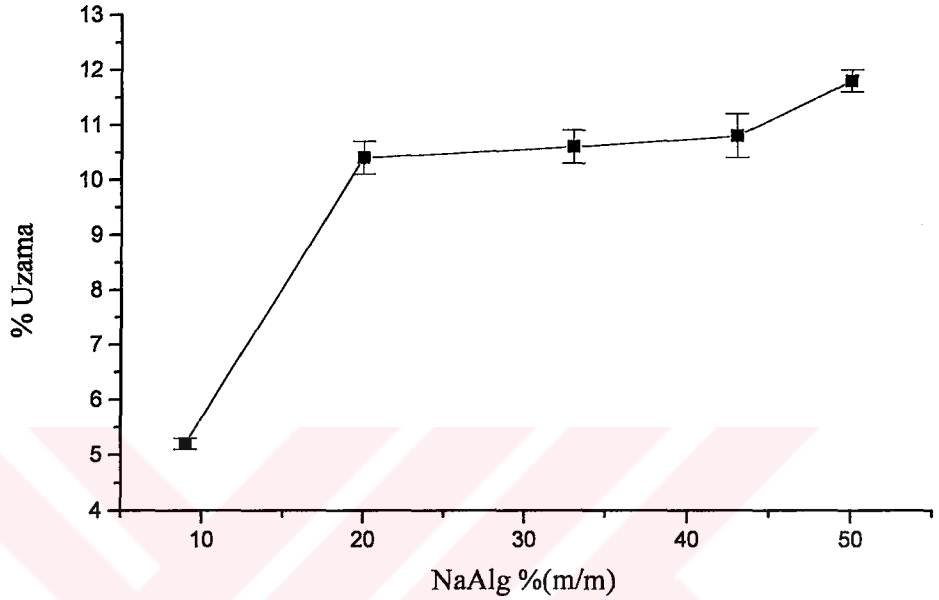
Şekil 7.33. NaAlg/PEO karışımında %NaAlg (m/m) ile gerilim direnci değişimi.

Saf PEO filminin mekanik özellikleri belirlenememiştir. Şekil 7.33. NaAlg oranıyla gerilim direnci değişimini vermektedir. Görüldüğü gibi NaAlg oranının artmasıyla NaAlg/PEO filmlerinin gerilim dirençleri artmıştır.

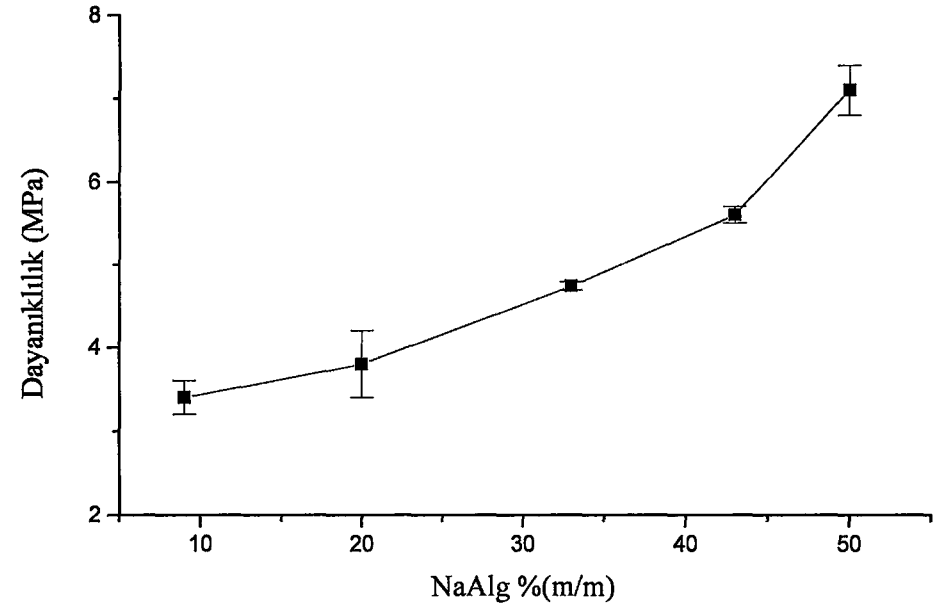
Şekil 7.34.'de %uzamanın artan NaAlg oranıyla değişimi verilmiştir. NaAlg oranının artması %uzamayı artmıştır. NaAlg yüzdesinin 9'dan 50'ye çıkmasıyla %uzama değerleri 5,2'den 11,8'e yükselmiştir.

Germe-uzama deneylerinin verdiği faydalı bir başka bilgi ise dayanıklılıktır. Şekil 7.35. NaAlg/PEO filmlerinin artan NaAlg oranı ile dayanıklılığın

değişimini vermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi NaAlg oranının artması NaAlg/PEO filmlerinin dayanıklılığını artırmaktadır.

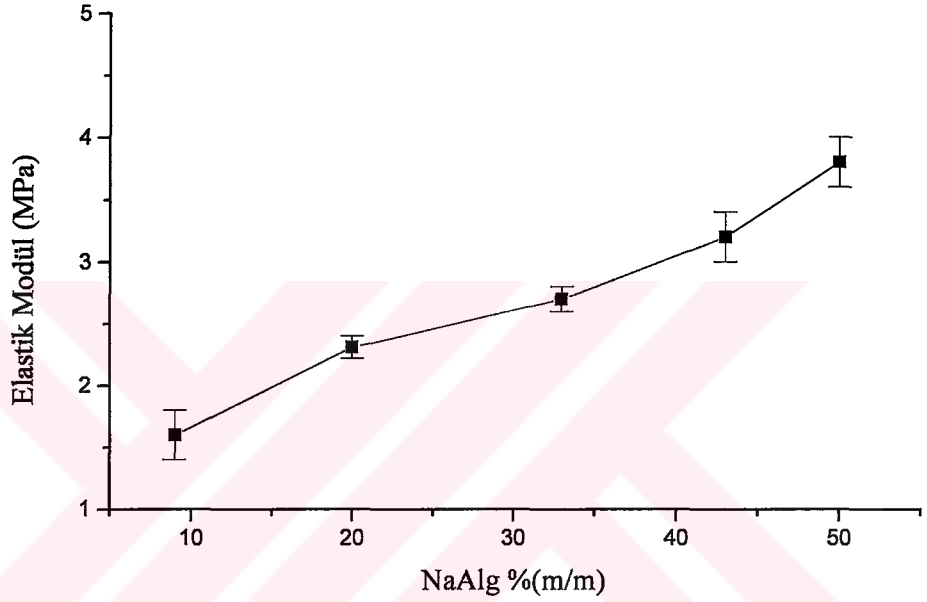


Şekil 7.34. NaAlg/PEO karışımında %NaAlg ile %uzamanın değişimi.

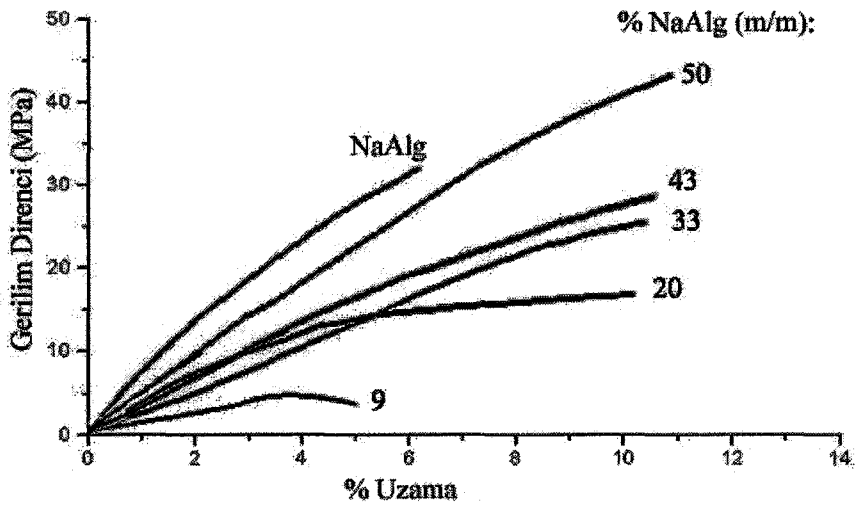


Şekil 7.35. NaAlg/PEO filmlerinin %NaAlg ile dayanıklılık değişimi.

Elastik modül değerleri her bir filme ait kopmadaki gerilim direnci değerinin kopmadaki uzama değerine oranlanması ile elde edilmiştir. NaAlg'ın film içindeki kütlece yüzdesinin %9'dan %50'ye artmasıyla, elastik modülüs değerleri NaAlg/PEO filmleri için 1,6 MPa'dan 3,6 MPa'a artmıştır. Bu artış Şekil 7.36.'da görülmektedir.



Şekil 7.36. NaAlg/PEO filmlerinin %NaAlg ile elastik modül değişimi.



Şekil 7.37. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin gerilim direnci-%uzama eğrileri.

Bu bölümde son olarak ise gerilim direnci-%uzama eğrileri verilmiştir. Şekil 7.37.'de görüldüğü gibi NaAlg oranının artmasıyla %uzama, dayanıklılık, gerilim direnci ve elastik modül değerleri artmıştır. Çalışmanın bu kısmında sentetik bir polimer olan PEO ile hazırlanan filmlerinin mekanik karakterinin saf polimerlerden hazırlanan filmlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir.

7.3.5. Yüzey enerjisi

PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin yüzeylerine damlatılan sıvıların yüzeyde oluşturdukları açılar Çizelge 7.7.'de verilmiştir.

Çizelge 7.7. PVP, NaAlg ve NaAlg/PVP filmlerinin değme açıları.

%NaAlg	Parafin	Su	Gliserol	Etilen glikol	Formamit
0	10,0 ± 0,0	48,0 ± 0,4	50,0 ± 0,0	35,0 ± 0,0	60,0 ± 0,0
9	20,8 ± 0,4	52,8 ± 0,4	53,7 ± 0,5	35,9 ± 0,7	47,8 ± 0,8
20	25,0 ± 0,4	57,0 ± 0,0	60,9 ± 0,9	38,2 ± 0,4	43,0 ± 0,6
33	29,0 ± 0,6	62,3 ± 0,5	65,9 ± 0,4	39,1± 0,6	34,3 ± 0,5
43	34,0 ± 0,0	66,2 ± 0,4	70,0 ± 0,0	45,0 ± 0,0	30,0 ± 0,0
50	39,2 ± 0,8	70,0 ± 0,0	74,0 ± 0,6	47,1 ± 0,7	27,8 ± 0,4
100	46,1 ± 0,4	78,0 ± 0,5	68,0 ± 0,8	47,2 ± 0,4	25,0 ± 0,6

Bölüm 5.3.'de anlatıldığı gibi yüzey enerji bileşenlerinin ve toplam yüzey enerjisinin hesaplanmasında Metot II kullanılmış ve Çizelge 7.7.'de verilen değme açıları yararlanılarak Eşitlik 5.11. yardımıyla filmlerin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.8.'de de görüldüğü gibi ortalama tek değer olarak verilmiştir.

Saf PEO filmin elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) 1,37 mJ/m^2, elektron verici yüzey enerji bileşeni (γ_K^-) 40,99 mJ/m^2, apolar Liftz-van der Waals

bileşeni (γ_K^{LW}) 28,46 mJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Toplam yüzey enerjinin(γ_K^{TOP})

Çizelge 7.8. PEO, NaAlg ve NaAlg/PEO filmlerinin yüzey enerji bileşenleri ve toplam yüzey enerjileri (mJ/m^2).

%NaAlg	γ_K^{LW}	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
0	28,46	1,37	40,99	51,8	80,26
9	27,05	1,49	30,72	51,47	78,52
20	26,26	1,81	26,14	49,33	75,59
33	25,39	3,09	19,38	47,35	72,74
43	24,17	3,91	16,49	45,53	69,70
50	22,76	4,85	13,76	44,07	66,83
100	20,72	7,71	5,4	42,76	63,48

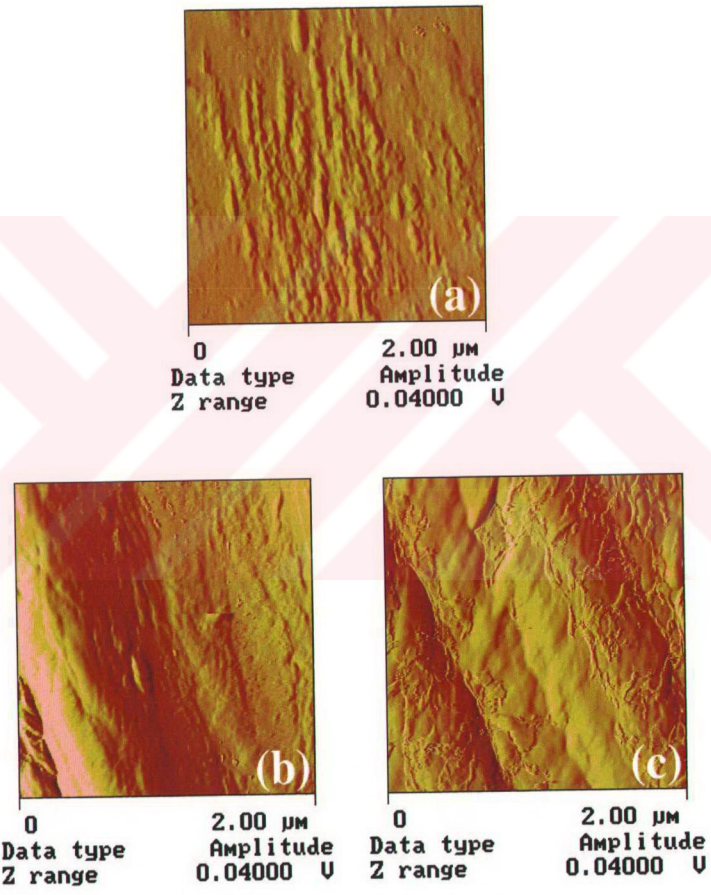
ise 80,26 mJ/m^2 olarak belirlenmiştir. γ_K^- = 40,99 mJ/m^2 > γ_K^+ = 1,37 mJ/m^2 olduğunda PEO polimerinin yüzeyi bazik karakterdedir. NaAlg oranının artmasıyla elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) artarken elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-) düştüğü görülmektedir. Toplam yüzey enerjisi (γ_K^{TOP}) ise saf PEO 80,26 mJ/m^2 iken NaAlg oranının %50'ye çıkmasıyla 66,83 mJ/m^2'ye düşmüştür.

7.3.6. AFM karakterizasyonu

Bu bölümde, PEO ve NaAlg/PEO filmlerinin yüzeylerinin fiziksel özellikleri ve polimerlerin karışabilirlikleri AFM tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Resim 7.3.'de PVP ve NaAlg/PVP filmlerine ait AFM fotoğrafları verilmiştir. Filmlerde makro boyutta bir faz ayrımı söz konusu değilken AFM fotoğraflarında görüldüğü gibi mikro boyutta bir faz ayrımı söz konusudur.

zenginleşmenin meydana geldiği görülmektedir. Bu durumda NaAlg ve PVP'nin uyumlu bir karışım oluşturmadığı vurgulanabilir.



Resim 7.3. PEO, NaAlg/PEO filmlerinin AFM fotoğrafları;
(a) saf PEO
(b) kütlece %9 NaAlg içeren NaAlg/PEO filmi
(c) kütlece %50 NaAlg içeren NaAlg/PEO filmi

8. SONUÇLAR

1) NaAlg ve PVA arasında meydana gelen H-bağı FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir.

2) TGA eğrilerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, NaAlg'ın bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği, PVA'da ise bozunma mekanizmasının birden fazla basamak içerdiği, hazırlanan komplekslerin ise iki basamakta bozunduğu gözlenmiştir.

3) TGA ve DTG eğrilerinden, hazırlanan komplekslerin PVA ve NaAlg'a göre daha yüksek ısısal kararlılığa sahip oldukları görülmüştür. NaAlg ve PVA arasında meydana gelen H-bağlarından dolayı hazırlanan kompleksler ısısal kararlılık kazanmışlardır. Eğriler NaAlg ve PVA'dan meydana gelen interpolimer kompleksinin bozunma mekanizmaları saf NaAlg ve PVA'dan farklı olmayıp sadece ısısal kararlılıklarının kısmen arttığını göstermiştir.

4) DSC eğrilerinde, NaAlg/PVA kompleksleri için T_g değeri, NaAlg'ın kompleks içindeki kütlece yüzdesi artışıyla 73°C'tan 79°C'a artmıştır. Bu davranışın NaAlg ve PVA arasında meydana gelen H-bağından kaynaklandığı, oluşan H-bağlarının da bir tür çapraz bağ gibi davranmasıyla zincir hareketliliğini engellediği düşünülmüştür.

5) NaAlg/PVA komplekslerine ait gerilim direnci-%uzama eğrileri incelendiğinde, saf PVA'nın %uzama değerinin oldukça yüksek olduğu ve NaAlg'ın kütlece yüzdesinin artmasıyla komplekslerin %uzama değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

6) Saf PVA'ün elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-), elektron alıcı yüzey enerji bileşeninden (γ_K^+) yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum PVA'ün bir Lewis bazı olduğunu göstermiştir.

7) NaAlg/PVA filmlerinde makro boyutta bir heterojenlik söz konusu değilken mikro boyutta faz ayrımının gerçekleştiği AFM tekniği ile belirlenmiştir.

8) NaAlg ve PVP arasında meydana gelen H-bağı FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir.

9) TGA eğrilerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, NaAlg'ın ve PVP'nin tek basamakta bozunduğunu, NaAlg/PVP komplekslerinin bozunma mekanizmalarının iki basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir.

10) TGA ve DTG eğrilerinden, hazırlanan komplekslerin ilk bozunmaya başladığı sıcaklığın saf NaAlg'a göre 1-9°C daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında ise NaAlg'ın bozunmasının PVP'yi katalitik olarak etkileyerek daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamasına neden olduğu düşünülmektedir.

11) DSC eğrilerinde, NaAlg/PVP kompleksleri için T_g değeri, NaAlg'ın kompleks içindeki kütlece yüzdesi artışıyla 177°C'tan 183°C'a artmıştır. Bu davranışın NaAlg ve PVP arasında meydana gelen H-bağından kaynaklandığı, oluşan H-bağlarının da bir tür çapraz bağ gibi davranmasıyla zincir hareketliliğini engellediği düşünülmüştür.

12) NaAlg/PVP komplekslerine ait gerilim direnci-%uzama eğrileri incelendiğinde, %50 (m/m) NaAlg içeren komplekse kadar NaAlg'ın kütlece yüzdesi ile %uzama Ve gerilim direnci değerleri artmıştır. NaAlg'ın yüzeyde zenginleşmesiyle %50 (m/m) NaAlg içeren kompleksin %uzama değeriyle beraber gerilim direncinin de düştüğü gözlenmiştir.

13) Saf PVP'ün elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-), elektron alıcı yüzey enerji bileşeninden (γ_K^+) yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum PVA'ün bir Lewis bazı olduğunu göstermiştir.

14) NaAlg/PVP filmlerinde makro boyutta bir heterojenlik söz konusu değilken mikro boyutta faz ayrımının gerçekleştiği AFM tekniği ile belirlenmiştir. Yüzeyde meydana gelen zenginleşme AFM tekniği ile belirlenmiştir.

15) NaAlg ve PEO arasında meydana gelen H-bağı FT-IR spektrumlarıyla belirlenmiştir.

16) TGA eğrilerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, NaAlg'ın ve PEO'in tek basamakta bozunduğunu, NaAlg/PEO komplekslerinin bozunma mekanizmalarının iki basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir.

17) TGA ve DTG eğrilerinden, hazırlanan komplekslerin ikinci bozunmanın başladığı sıcaklığın saf PEO'e göre 23-32°C daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

18) PEO'in erime entalpileri yardımıyla hesaplanan %kristalite değerleri, %59,88'den %40,94'e azaldığı ve daha sonra %62,67'ye arttığı belirlenmiştir.

19) NaAlg/PVP komplekslerine ait gerilim direnci-%uzama eğrileri incelendiğinde, kütlece yüzde NaAlg oranının artmasıyla %uzama ve gerilim direnci değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

20) Saf PEO'ün elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_K^-), elektron alıcı yüzey enerji bileşeninden (γ_K^+) yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum PEO'in bir Lewis bazı olduğunu göstermiştir.

21) NaAlg/PVP filmlerinde makro boyutta bir heterojenlik söz konusu değilken mikro boyutta faz ayrımının gerçekleştiği AFM tekniği ile belirlenmiştir. Yüzeyde meydana gelen zenginleşme AFM tekniği ile belirlenmiştir.

22) Her üç kompleksin TGA eğrilerinde bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ancak NaAlg/PVA komplekslerinin NaAlg/PVP ve NaAlg/PEO komplekslerine göre daha yüksek ısısal kararlılığa sahip oldukları gözlenmiştir.

23) Üç kompleks arasında mekanik dayanıklılığın en fazla olduğu kompleksin NaAlg/PVA kompleksi olduğu belirlenmiştir.

24) Yüzey analizleri sonucu her üç komplekste de kütlece yüzde NaAlg oranının artması ile toplam yüzey enerjisinin düştüğü ve ıslanabilirliğin azaldığı belirlenmiştir.

25) Her üç komplekste makro boyutta bir faz ayrımı söz konusu değilken AFM görüntüleri sonucunda üç komplekste de heterojenliğin oluştuğu ve mikro boyutta bir faz ayrımının gerçekleştiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. De Gennes, P.G., Badoz, J., "Kırılgan Nesneler", ***TÜBİTAK***, Ankara, 1-109 (1994).

2. Baysal, B., "Polimer Kimyası Cilt I. Polimerizasyon Reaksiyonları", ***ODTÜ,*** Ankara, 341-356 (1981).

3. 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).

4. 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(Nisopropylacrylamide)", ***Polymer***, 42:6851-6857 (2001).

5. Zhai, M., Yoshii, F., Kume, T., Hashim, K., "Syntness of PVA/Starch Grafted Hydrogells by Irradiation.", ***Carbohydrate Polymers,*** 50(3):295-303 (2002).

6. 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).

7. Jing, R., Hongfei, H., "Study on the Interpenetrating Polymer Network Hidrogel of Diallyldimethylammonium Chloride with Kapa-Carrageenan by UV Irradiation", ***European Polymer Journal,*** 37:2413-2417 (2001).

8. 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 Pharmaceutics and Biopharma Ceutics,*** 55:47-56 (2003).

9. 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", ***Radiation Physics and Chem*** , 55:705-707 (1999).

10. Nikolaeva, O., Buttova, T., Brestkin, Y.U., Zoolshoev, Z., Frenkel, Z., "Rheological Properties of and Interpolymer Complex Formed Between Poly(acrylic acid) and Methylcellulose", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 72:1523-1528 (1999).

11. Zhong, Z., Guo, Q., "Crosslinkable Interpolymer Complexes of Novolac Resin and Poly(ethylene oxide)", ***Journal of Polymer Sicience Part:A,*** 36:401-411 (1998).

12. Şimşek Ege, F.A., Bond, G.M., Stringer, J., "Polyelectrolye Complex Formation Between Alginate and Chitosan as a Function of pH", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 88: 346-351 (2003)

13. 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).

14. Khutoryanskiy, V.V., Cascone, M.G., Lazzeri, L., Barbani, N., Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Dubolazov, A.V., "Morphological and Thermal Characterization of Interpolymer Complexes and Blends Based on Poly(acrylic acid) and Hydroxypropylcellulose", ***Polymer International***, 53:307-311 (2004)

15. 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).

16. 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).

17. 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).

18. 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)

19. 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).

20. 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", ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 200:191-198 (1999).

21. 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***, 38:2823-2831 (2000).

22. 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).

23. 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).

24. Zhong, Z., Guo, Q., "Interpolymer 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).

25. 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", ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 201, 1031-1036 (2000).

26. 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).

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

28. Lu, S., Pearce, E.M. and Kwei, T.K., " Blends and Interpolymer Complexes of Poly(styrene-ko-4-vinylphenylmethylphenylsilanol and Poly(N-vinylpyrrolidone)", ***Polymer for Advanced Technologies***, 7:553-559 (2000).

29. 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", ***Polymer for Advanced Technologies***, 11:15-19 (2000).

30. 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 Pharmaceutical Science,*** 4(1):7-14 (2001).

31. 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).

32. Saraç, A.S., Sönmez, G., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, M.I., "Water-Soluble Polypyrroles by Matrix Polymerization: Interpolymer Complexes", ***Journal of Polymer Science Part:A*** 35:1255-1263 (1997).

33. 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).

34. Sağ, Y., "Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorpent Türünün Seçilmesi", Doktora Tezi, ***H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 10-35 (1993).

35. Salamone, J.C., "Polymeric Materials Encylopedia", ***CRC Press***, New York, 1:149-154 (1996)

36. Kierstan, M.P.J., Bucke, C., "The Immobilization of Microbial Cells, Subcellular Organelles and Enzymes in Calcium Alginate", ***Biotechnolgy and Bioengineering***, 19:87-397 (1977)

37. Görenek, G., "Aljinat Kürecikler İçinde Katalaz İmmobilizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmir, 21-24 (1999)

38. Chen, H., Tendeyong, F., Yiacoumi, S., "Equilibrium and Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate". ***Environ. Science Technolgy***, 31:1433-1439 (1997)

39. Chen, D., Lewondowski, Z., Roe, F., Surapaneni, P., "Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads", ***Biotechnolgy and Bioengineering***, 41:755-760 (1993)

40. Bülbül, G., "Atık Sulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Kalsiyum Aljinat'a Tutuklanmış *P. putida* ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı ve Dolgulu Kolon Reaktörlerde İncelenmesi", ***H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 12-14 (1995)

41. Tinçer, T., Aras, T. "Temel ve Uygulamalı Polimer Yaz Okulu Ders Notları", Ed: Akovalı, G., ***TÜMKA***, Ankara, 29-53 (1984).

42. 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).

43. Çaykara, T., "Taş Eserlerinin Korunmasında Poli(trietoksi vinil silan-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin Kullanımı", Doktora tezi, ***H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 15-33 (1996).

44. Xiao, C., Lu, Y., Liu, H., Zhang, L., "Preparation and Physical Properties of Blend Films from Sodium Alginate and Polyacrylamide Solutions", ***Journal of Macromolecular Science Part:A Pure and Applied Chemistry***, A37(12):1663-1675 (2000)

45. 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).

46. Lu, S., Pearce, E.M. and Kwei, T.K., "Blends and Interpolymer Complexes of Poly(styrene-ko-4-vinylphenylmethylphenylsilanol and Poly(N-vinylpyrrolidone)", ***Polymer for Advanced Technologies***, 7:553-559 (2000).

47. 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).

48. Chandia, N.P., Matsuhiro, B., Vasquez, A.E., "Alginic Acids in *Lessonia trabeculata*: Characterization by Formic Acid Hydrolysis and FT-IR Spectroscopy", ***Carbohydrate Polymers***, 46:81-87 (2001)

49. Matsuhiro, B., "Vibrational Spectroscopy of Seaweed Galactans", ***Hydrobiologia***, 326/327:481-489 (1996)

50. Matsuhiro, B., Rivas, P., "Second-Derivative Fourier Transform Infrared Spectra of Seaweed Galactans" ***Journal of Applied Phycology,*** 5:45-51 (1993)

51. Mathlouthi, M., Koenig, J.L., "Vibrational Spectra of Carbohydrates", ***Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry,*** 44:7-66 (1986).

52. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", ***Gazi Kitabevi,*** Ankara, 82-181 (1998).

53. Kulkarni, A.R., Kumaresh, S.S., Tejraj, M.A., "Controlled Release of Diclofenac Sodium from Sodium Alginate Beads Crosslinked with Glutaraldehyde", ***Pharmaceutica Acta Helvetiae,*** 74:29-36 (1999).

54. Brandrup, J., Immergut, E.H., "Polymer Handbook", ***Wiley,*** New York, III:221 (1989)

55. Çaykara, T., Eroğlu, M.S., Güven, O., " Surface Free Energy Analysis of Vinyl Triethoxy Silane-Methyl Methacrylate Copolymers and Their Homopolymer Blends", ", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 69: 1551-1556 (1998).

56. 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 Pharmaceutical Science,*** 4(1):7-14 (2001).

57. 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).

58. Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer Handbook", ***Wiley***, New York, III:155 (1975).

59. Kinsinger, J.B., Panchak, J. R., Kelso, R.L., Bartlett, J. S., Graham, R. K., ***Journal of Applied Polymer Science***, 9:429 (1965).

60. Griffin-Lewis, O. "Physical Constants of Linear Homopolymers", ***Springer Verlag***, Berlin,128 (1968).

61. Van Krevelen, D.V., Hoftijzer, P.J., "Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure" ***Elsevier***, Amsterdam, 99 (1972).

62. Sidelkovskaya, F.P. "The Chemistry of N-vinylpyrrolidone and Its Polymers", ***Elsevier***, Moscow, 99 (1970).

63. Zhao, W., Yu, L., Zhong, X., Zhang, Y., Sun, J., "The Compatibility and Morphology of Chitosan-Poly(ethylene oxide) Blends", ***Journal of Macromoleculer Science-Physics***, B(34)3:231-237 (1995).

64. Zhong, Z., Guo, Q., "Crosslinkable Interpolymer Complexes of Novolac Resin and Poly(ethylene oxide)", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry***, 36:401-411 (1998).

ÖZGEÇMİŞ

Serkan DEMİRCİ, 1980 yılında Aydın'da doğdu. İlköğretimini 1991 yılında Nazilli Fatih İlköğretim Okulunda, ortaöğrenimini 1994 yılında Nazilli Mehmet Akif Ersoy Lisesinde tamamladı. Lise öğrenimini, 1998 yılında Nazilli Anadolu Meslek Lisesi Elektronik Bölümünde tamamladı ve aynı yıl Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2000 yılında yatay geçişle geldiği Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı.