

**Polietilenoksit (PEO) ve Polivinilpirolidon (PVP)'un
Kimyasal İlgililik Profilleri ve Karışabilirlikleri**

**Chemical Affinity Profiles and Miscibilities of
Polyethylene Oxide (PEO) and Polyvinylpyrrolidone (PVP)**

MİRAY KOÇ

Prof. Dr. ALİ GÜNER

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2016

MİRAY KOÇ' un hazırladığı " **Polietilen oksit (PEO) ve Polivinilpirolidon (PVP)'un Kimyasal İlgili Profilleri ve Karışabilirlikleri** " adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Başkan



Prof. Dr. Ali GÜNER

Danışman



Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye



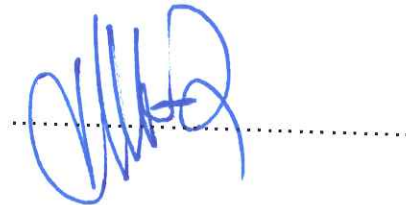
Doç. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye



Doç. Dr. Murat BARS BAY

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Beni ben yapan, en kıymetlilerim, en büyük destekçilerim canım anneme ve babama,

Canımın içi kardeşime,

ve

Ankara'da beni hep koruduğuna inandığım ağabeyime

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede ya da başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/01/2016



MİRAY KOÇ

ÖZET

Polietilenoksit (PEO) ve Polivinilpirolidon (PVP)'un Kimyasal İlgililikleri ve Karışabilirlikleri

Miray KOÇ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNER

Ocak 2016, 107 sayfa

Polivinilpirolidon (PVP) ve Polietilen glikol (PEG)/Polietilen oksit (PEO) karışımlarının uyumluluğu ve karışabilirliği, “benzer benzeri çözer” in matematiksel uygulamasının algoritmik bir yaklaşımı ile iki farklı çözücünde incelenmiştir. Kohezif enerji yoğunluğu/çözünürlük parametreleri, bunların alt-parametreleri ve PEO (δ_T : 20.9 (j/cm³)^{1/2}) ile PVP (δ_T : 22.8 (j/cm³)^{1/2})'in alt-parametre kombinasyonları Hansen' in atomik grup katkısı metodu ile hesaplanmıştır. Daha sonra bunların iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) grafikleri, polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlük/ilgi profilleri oluşturularak çizilmiştir. Algoritmik hesaplamaların sonucunda, karışım/çözücü sistemleri için, 1,4-dioxane (δ_T : 20.0 (j/cm³)^{1/2}) en iyi çözücü olarak tespit edilirken, su (δ_T : 47.5 (j/cm³)^{1/2}) en zayıf çözücü olarak tespit edilmiştir. Teorik hesaplamaların sonucunda da, PVP-PEO-1,4-dioksan sistemi, en uygun, uyumlu ve karışabilir eşler olarak kabul edilmiştir.

Hansen' in yaklaşımına göre yapılan teorik hesaplamaların doğrultusunda, polimerler ve polimer-çözücü arasındaki spesifik etkileşimleri karakterize etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, X-ışını Kırınımı (XRD), Çözelti Kalorimetresi (TAM III – solcal) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) kullanılmıştır.

FTIR, polimer karışımlarındaki etkileşimlerin boyut ve doğasını incelemeye kullanılan bir seçim metodu olmuştur. H-bağı oluşumu, PVP-PEO karışımı hazırlandığında, moleküler seviyedeki iki molekül arasındaki dinamik etkileşimi değiştirmektedir ve bu değişimi izlemeye IR metodu öncelikli olarak kullanılmaktadır. PVP ağırlıklı olarak azot üzerinden veya laktam halkası üzerindeki karbonil grubu yoluyla H-bağı oluşturma kapasitesine sahiptir. Bu da, frekansdaki değişikliklerin, etkileşen grupların bant genişliği ve bant kaymasına sebep olduğunu açıkça göstermektedir (C=O gerilme titreşimleri).

PVP' nin amorf yapısı ve PEO' in yarı-kristalin yapısı ($2\theta \cong 19^\circ$ ve 24°), X-ışını kırınımı (XRD) ile doğrulanmıştır. Amorf polimerlerde görünmeyen keskin pikler, 1,4-dioksan içerisinde hazırlanan örneklerde kristalinite değişimleri ve keskin pik değişimleri etkin bir şekilde gözlenmiştir.

Çözünme ısı, bütün çözünme işlemindeki her basamağa ait entalpilerin toplamını ifade etmektedir. ΔH_s , Hess yasası ile, başlangıç noktası katı PVP, PEO ve PVP-PEO karışımı ve sonuç ürününün sudaki ve 1,4-dioksandaki çözeltileri olmak şartıyla, bazı basamakların toplamı olarak bilinir. Esas ΔH_s değişimi 1,4-dioksan içindeki PEO ve PEO-karışımlarında gözlenmiştir.

Polimerlerin ve polimer karışımlarının, dinamik mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklık değişimleri (ΔT_g), Depolama modulus-T ve Türev depolama modulus-T ölçeği kullanılarak çalışılmış ve esas ΔT_g değişimleri polimer karışımı-1,4-dioksan sisteminde gözlenmiştir.

Bununla beraber, nemin polimer örnekleri üzerindeki etkisi ve etkileşim dinamikleri de detaylı olarak incelenmiştir. Algoritmik hesaplamalar ve deneysel çalışmaların sonucunda, PEO-PVP çözücü karışımı sisteminde 1,4-dioksan en iyi çözücü olarak tespit edilirken su en zayıf çözücü olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: PVP-PEO karışımı, 1,4-dioksan, algoritmik hesaplamalar, kimyasal ilgi, FTIR, XRD, DMA, çözelti kalorimetresi.

ABSTRACT

Chemical Affinity Profiles and Miscibilities of Polyethylene Oxide (PEO) and Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Miray KOÇ

Master of Science (MSc), Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali GÜNER

January 2016, 107 pages

Abstract

Compatibility and miscibility of poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP) and poly(ethylene glycol) (PEG)/Poly(ethylene oxide) (PEO) blends have been investigated by using an algorithmic approach as the mathematical application of the "like dissolves like" principal in two different solvents. The cohesive energy density/solubility parameters, their sub-parameters and sub-parameter combinations of PEO (δ_T : 20.9 (j/cm³)^{1/2}) and PVP (δ_T : 22.8 (j/cm³)^{1/2}) have been evaluated by using atomic group contribution method of Hansen. Then their two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) graphs have been drawn by creating the solubility/affinity profiles of the polymers in different solvents. As a consequence of algorithmic calculations, 1,4-dioxane (δ_T : 20.0 (j/cm³)^{1/2}) was determined to be the best solvent whereas, water (δ_T : 47.5 (j/cm³)^{1/2}) was found to be the weakest solvent for blend/solvent systems. As a result of theoretical calculations; PVP-PEO-1,4-dioxane system has been considered as the most appropriate compatible and miscible partners.

In the light of theoretical calculations according to Hansen's approach; Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Solution Calorimetry (TAM III – solcal) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) were used to characterize the specific interactions between the polymers and polymer-solvent systems.

FTIR has been the method of choice to probe the nature and extent of interactions in polymer blends. H-bond formation, when PVP-PEO mixture is prepared, changes the interaction dynamics between the two molecules at the molecular level, which can be visualized by FTIR as the primary method. PVP is capable of forming an H-bond either through nitrogen or mainly the carbonyl group on the lactam ring. This will manifest itself as changes in the frequency, bandwidth and band shifts of interacting groups (C=O stretching vibrations).

The amorphous nature of PVP and semi-crystalline nature of PEO ($2\theta \cong 19^\circ$ and 24°), was confirmed by X-ray Diffraction (XRD). Crystallinity changes introduced of sharp peaks that were absent in case of amorphous polymer and the sharp peak changes were observed dominantly in samples prepared in 1,4-dioxane.

The heat of solution represents the sum of the enthalpies of each stage of the whole dissolution process. By Hess's Law, ΔH_s may be interpreted as the sum of any number of steps, providing that starting point is the solid PVP, PEO and PVP-PEO blends and the end product is the solution in water and 1,4-dioxane. The major ΔH_s change was observed in PEO and PEO-blends in 1,4-dioxane.

The dynamic mechanical properties, glass transition temperatures (T_g) and glass transition temperatures differences (ΔT_g) of polymers and their blends have been studied using Storage modulus-T and Derivative storage modulus-T scale and main ΔT_g changes have been observed in polymer blend-1,4-dioxane system.

In addition, the influence of moisture on polymer samples and their interaction dynamism has also been analyzed in detail. As a consequence of algorithmic calculations and experimental studies, 1,4-dioxane has been determined as the best solvent whereas water was found to be the weakest solvent for the PEO–PVP-solvent blend system.

Key words: PVP–PEO blends, 1,4-dioxane, algorithmic calculations, chemical affinity, FTIR, XRD, DMA, solution calorimetry.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans Eğitimi olmak üzere Hacettepe Üniversitesi'nde geçirdiğim yedi yıl, kuşkusuz hayatımın en önemli dönemiydi. Her anlamda büyüdüğüm, değiştiğim ve hem akademik hem de sosyal anlamda geliştiğim bu dönemi her zaman en güzel yıllarım olarak hatırlayacağım.

En başta, bana son sınıftan beri her anlamda hocalık yapan, verdiği destekle ve özgürlükle bu tezin her aşamasında yanımda olan Prof. Dr. Ali Güner' e,

Her zaman odasının kapısını bana açık tutan Doç. Dr. Hatice Kaplan Can' a ve deneylerim sırasında benden yardımlarını hiç esirgemeyen Uzman Serap Kavlak'a,

Bu çalışmayı 09A601006 no'lu proje (Çözelti kalorimetresi-TAM III) ile destekleyen Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne,

Son dönemimde L Blok – 318'i bana ev gibi hissettiren oda arkadaşı gibi oda arkadaşı Selcen'e,

Polimer Lab. B'nin bütün cefasını da sefasını beraber çektiğim canım Lalejanım'a,

Acil durumlarda hep yanımda olup adeta bir terapi grubu gibi beni her daim toparlayan, güldüren ve uzakları yakın yapan Elif'e, Gizem'e ve Hazal'a,

Yaşadığım her şeyden sonra her defasında iyi ki tanımışım dediğim, belki de Hacettepe'de tez yazmanın ne demek olduğunu en iyi bilenlerden Ahmet'e, Seda'ya ve Ömer'e,

Bana kaderin varlığını sorgulatıp, tanıştığımız ilk andan beri benden desteğini hiç esirgemeyen Uğur'a,

7 senedir artık bana arkadaş değil kardeş olan, hep ne kadar şanslı olduğumu hissettiren Ankara'daki ailem Betül'e (ve tabii ki İzzet'e), Gözde'ye ve Zülal'e,

Ve nefes aldığım ilk andan itibaren beni destekleyen, seven, koruyan, yeri gelince sarsan ama elimi hiç bırakmayıp sırtımı hep dik tutmamı sağlayan en kıymetlilerim canlarım, biricik aileme

Çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Polimer Karışımları	4
2.1.1. Polimer Karışımlarının Termodinamiği	6
2.1.2. Çözünürlük parametreleri ile ilişkisi	7
Hidrojen Bağı Temelleri	7
2.1.3. Karakterizasyon Yöntemleri	7
2.1.4. Ticari Gelişmeler	8
2.2. Suda Çözünebilen Polimerler ve Son Uygulamaları	9
2.3. Polietilen glikol (PEG) ve Polietilen oksit (PEO)	10
2.4. Polivinilpirolidon (PVP)	14
2.5. Çözünürlük Parametresi Değerleri	16
2.5.1. Çözünürlük Parametresi Değerlerine Giriş	16
2.5.2. Tek-bileşenli Çözünürlük Parametresi (Hildebrand Parametresi) ve Kohesiv enerji Yoğunluğu (KEY)	16
2.5.3. İki Bileşenli (Fiziksel-Kimyasal) Çözünürlük Parametresi	19
2.5.4. Hansen Üç-Bileşenli Çözünürlük Parametreleri	20
2.5.5. Çözünürlük Parametresi Hesaplama Yöntemleri	23
2.5.5.1. Dolaylı Yöntemler	23
2.5.5.2. Korelasyon Yöntemleri	23
2.5.5.3. Atomik Grup Katkıları Yöntemi	23
2.5.6. Polimer-Çözücü Sistemleri için Çözünürlük Parametresi Farkı	26
2.5.7. Polimer Çözünürlük Kriteri	26

2.5.7.1. Çözünme Süreci	26
2.5.7.2. Polimer Yapısı ve Çözünürlük.....	27
2.6. Karışma (çözünme) Isısı	27
2.7. Çözelti Kalorimetresi	29
2.7.1. Çözelti Kalorimetresi Çeşitleri	30
2.7.1.1. Semi-adyabatik Çözelti Kalorimetreleri	30
2.7.1.2. Isı-iletim Kalorimetreleri	30
2.7.2. Kalorimetre Kalibrasyonu ve Çeşitleri	31
2.7.3. Kalorimetre Kullanım Alanları	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1. Materyaller	33
3.2. Deneysel Yöntemler	34
3.2.1. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması.....	34
3.2.2. Çözelti Kalorimetresi Ölçümleri.....	38
3.2.3. Katı Örneklerin Hazırlanması	41
3.2.4. X-Işını Kırınım (X-Ray Diffraction-XRD) Ölçümleri.....	41
3.2.5. FTIR Ölçümleri.....	41
3.2.6. Dinamik-Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri	42
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Çözünürlük Parametresi Değerlendirmeleri	43
4.2. FTIR Spektrum Analizi	45
4.3. XRD Analizi	52
4.4. Çözelti Kalorimetresi Değerlendirmeleri	56
4.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Değerlendirmeleri.....	60
4.5.1. Camı geçiş sıcaklığı (T_g)	60
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bileşim fonksiyonu açısından polimer karışımlarının özelliklerinin değişimi	5
Şekil 2.2 İki PEO zinciri arasındaki H-bağı	12
Şekil 2.3 PEO eterik oksijenin su ile yaptığı H-bağı.....	12
Şekil 3.1 Polietilen oksit.....	33
Şekil 3.2 Polivinilpirolidon.....	33
Şekil 3.3 3D Hansen Diyagramı	35
Şekil 3.4 2D Hansen Diyagramları	36
Şekil 3.5 Polivinilpirolidon (PVP) program bilgileri	36
Şekil 3.6 Polietilen oksit (PEO) program bilgileri	37
Şekil 3.7 Çözücü listesi	37
Şekil 3.8 TAM III Çözelti Kalorimetresi	38
Şekil 3.9 TAM III küveti (25 ml) ve termostatı	39
Şekil 3.10 Solcal ya da Kıрма Ampulleri.....	40
Şekil 3.11 Boş ve polimer içeren ampul	40
Şekil 3.12 Dinamik-Mekanik Analiz (DMA) Q800 cihazı	42
Şekil 4.1 PVP-Çözücü Kimyasal İlgü Profilleri (3D ve 2D).....	44
Şekil 4.2 PEO- Çözücü Kimyasal İlgü Profilleri (3D ve 2D)	44
Şekil 4.3 Saf PVP IR spektrumu.....	47
Şekil 4.4 %75 PEO-%25 PVP (B1) – su(a).....	49
Şekil 4.5 %75 PEO-%25 PVP (B1) – dioksan (b)	49
Şekil 4.6 %50 PEO-%50 PVP (B2) – su(a).....	49
Şekil 4.7 %50 PEO-%50 PVP (B2) – dioksan (b)	49
Şekil 4.8 %25 PEO-%75 PVP (B3) – su(a).....	49
Şekil 4.9 %25 PEO-%75 PVP (B3) – dioksan (b)	50
Şekil 4.10 % 25 PEO - % 75 PVP (B3) –(a) su ve (b) dioksan	51
Şekil 4.11 Saf PVP XRD spektrumu	52
Şekil 4.12 Saf PEO XRD spektrumu	53
Şekil 4.13 PEO – Su XRD spektrumu	54
Şekil 4.14 PEO – 1,4-dioksan XRD spektrumu	54
Şekil 4.15 B1 – su XRD spektrumu	55

Şekil 4.16 B1 – 1,4-dioksan XRD spektrumu.....	55
Şekil 4.17 PVP'nin su ve 1,4-dioksan daki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi	57
Şekil 4.18 PEO'in su ve 1,4-dioksan daki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi	58
Şekil 4.19 Polimer karışımlarının sudaki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi	59
Şekil 4.20 Polimer karışımlarının dioksandaki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi	59
Şekil 4.21 PVP-su DMA modulüsleri	61
Şekil 4.22 PEO-su DMA modulüsleri	61
Şekil 4.23 PVP-dioksan DMA modulüsleri	62
Şekil 4.24 PEO-dioksan DMA modulüsleri	62
Şekil 4.25 B1-su DMA modulüsleri	62
Şekil 4.26 B2-su DMA modulüsleri	63
Şekil 4.27 B3-su DMA modulüsleri	63
Şekil 4.28 B1-1,4-dioksan DMA modulüsleri	63
Şekil 4.29 B2-1,4-dioksan DMA modulüsleri	64
Şekil 4.30 B3-1,4-dioksan DMA modulüsleri	64

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1 Polimer Karışımlarının Karışabilirlikleri ve Özelliklerinin Değişimi	5
Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan polimerler	33
Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan çözücüler	34
Tablo 4.1 Polimerlerin Çözünürlük Parametresi Değerleri.....	43
Tablo 4.2 Çözücülerin Çözünürlük Parametresi Değerleri.....	43
Tablo 4.3 Polimer ve seçili çözücülerin alt parametreleri.....	45
Tablo 4.4 PVP yapısında yer alan karbonil gerilme titreşimi değerlendirmeleri.....	48
Tablo 4.5 PEO:PVP farklı karışma oranlarında ve iki ayrı çözücüdeki karbonil bölgesi davranışları.....	40
Tablo 4.6 Her iki çözücünün ve seçilen polimerlerin çözünürlük parametreleri	56
Tablo 4.7 Polimer karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları farkları (ΔT_g).....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ϕ_1 ve ϕ_2 : Bileşenlerin hacim fraksiyonu

ϕ_i : i bileşenin hacim kesri

v_r : Etkileşen segment hacmi

χ_{12} : Flory-Huggins etkileşim parametresi

ΔE_f^V : Enerji değişimi

E_{hi} : H-bağı enerjisini

F_d : Dispersiyon bileşenini

F_{pi} : Polar etkileşimleri

k : Boltzman sabiti

M_w : Polimerin molekül ağırlığı

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı

V : molar hacim

V_i : i bileşeninin molar hacmi

δ : Çözünürlük parametresi

δ_d : Çözünürlük parametrelerine dispersiyon katkısı

Δ_p : Çözünürlük parametrelerine polarite katkısı

δ_H : Çözünürlük parametrelerine H-bağı katkısı

δ_T : Toplam çözünürlük parametresi

δ_a : Asosiasyon-bağımlı çözünürlük parametresi

δ_v : Hacim-bağımlı çözünürlük parametresi

ΔG_m : Karışımın serbest enerjisi

ΔH_f : Kristalin bölgeleri ayırma enerjisi

$\Delta H_{karışım}$: Karışımın entalpi değişimi

ΔS_m : Karışımın entropisi

Kısaltmalar

B1: Blend (Karışım) 1 (% 75 PEO - % 25 PVP)

B2: Blend (Karışım) 2 (% 50 PEO - % 50 PVP)

B3: Blend (Karışım) 3 (% 25 PEO - % 75 PVP)

DMA: Dinamik Mekanik Analiz

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

KEY: Kohesiv enerji yoğunluğu

LCST: Lower critical solution temperature (Aşağı kritik çözünme sıcaklığı)

PEG: Polietilen glikol

PEO: Polietilen oksit

PVP: Polivinilpirolidon

SolCal: Solution Calorimetry Software (Çözelti kalorimetresi yazılımı)

UCST: Upper critical solution temperature (Yukarı kritik çözünme sıcaklığı)

XRD: X-Işınları Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Son yıllarda, kristalin-amorf polimerlerin karışabilirliği ve/veya uyumu ile, bu tür yapıların birbirlerine karşı kimyasal ilgisi, her iki polimere uygun çözücü seçimi (termodinamik anlamda uygun çözücü) ve polimerlerin molekül ağırlığı gibi parametreler ilgi odağı olmuştur. Kuşkusuz, seçilecek polimerlerin ve çözücünün belirlenmesinde (termodinamik anlamda) ilk ve önemli basamak tüm yapıların birbirlerine karşı kimyasal ilgilerinin belirlenmesidir. Bu anlamda bakıldığında, tüm yapıların kohesiv enerji yoğunlukları/çözünürlük parametreleri anahtar bir rol üstlenmektedir.

Çalışmada seçilen Polietilen oksit (PEO) ve Polivinilpirolidon (PVP) kimyasal ilgi bakımından birbirlerine oldukça yakındır. Hansen Programına göre hesaplanan toplam çözünürlük parametreleri (δ_T) seçilen bu polimerler için sırasıyla; δ_T : 20.9 $(\text{j}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ve δ_T : 22.8 $(\text{j}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Yapıların birbirlerine karşı kimyasal ilgisini belirlemede ve ardından ilgi profillerini oluşturmada, seçilen polimer arasındaki farkın 3 - 5 $(\text{j}/\text{cm}^3)^{1/2}$ seviyesinde olması, yapıların birbirlerine karşı ilgi duyduğunu göstermektedir. Toplam çözünürlük parametresi yanında, yapıların alt parametrelerinin uyumu da önemli bir kriterdir. PEO ve PVP için üç alt parametre (δ_p , δ_d ve δ_H) sırasıyla; 8.2, 18.0 ve 6.9 ve 10.8, 18.8 ve 7.0 olarak hesaplanmıştır. Alt parametreler kıyaslandığında da her iki polimerin teorik anlamda birbirine ilgi duyacağı görülmektedir.

Kohesiv enerji yoğunluğu hesaplaması, bu iki polimere uygun çözücü seçimi için de kullanılmıştır. Bu amaçla 50'ye yakın çözücünün bu polimerlere karşı ilgi profilleri hesaplanmış, bunlar içerisinde 15 tanesinin değerlendirmeye alınacak nitelikte olduğu görülmüş, bu çözücüler içerisinde de seçilen polimerlere en uygun çözücü 1,4-dioksan olarak belirlenmiştir.

PEO - PVP karışımları için literatürde farklı çözücüler (ağırlıklı olarak su) kullanılmıştır. Herhangi bir hesaplama hesaplama yöntemine dayalı olmadan belirlenen bu çözücüler içerisinde 1,4-dioksan yoktur.

PEO – PVP karışımı için 1,4 – dioksan çözücüsü esas alınmakla birlikte, algoritmik hesaplamalarla zayıf bir çözücü niteliğinde olan su ile de çalışılarak her iki sistem birbirleriyle kıyaslanmıştır. Çözücü cinsine göre karışımın kristalinitesindeki

değişim, çözelti kalorimetresi sonuçları ile Dinamik Mekanik Analiz (DMA) değerlendirmelerine geçmeden önce yapıların spektroskopik (IR) davranışlarını incelemenin daha yararlı olacağı düşüncesiyle, sıralamada FTIR çalışmalarına öncelik vermiş bulunuyoruz.

Bu karışımda kullanılan polimerlerden, PVP; % 6 – 8 ve PEO; % 0 – 1 oranında nem içermektedir. Nem ya da yapı suyu polimerlerde yer alacak fonsiyonel gruplar üzerinde ve ardından çözelti aşamasında çözücü ile etkileşme dinamiği açısından bakıldığında spektrumlarda farklılıklar yaratır. Yapıların amorf ya da kristalin yapılarda olmalarının yanında; polimer-polimer, polimer-nem ve polimer-çözücü etkileşmeleri spektroskopik anlamda izlenebilmekte ve her birinin fonsiyonel gruplara katkısı görülebilmektedir.

PVP'de laktam halkasında yer alan karbonil grubu kimyasal ilgiye ve etkileşmelere çok açık cevap verebilen bir yapıdır. Karbonil gerilme titreşimi $1650 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında etkileşmelerinde etkisiyle çok omuzlu, asimetric ve yayvan bir pik olarak gözlenir. Karbonil grubu H-akseptör bir yapıdadır, hem yapı suyu hem de PEO'te zincir uçlarında yer alan hidroksil gruplarıyla H-bağı yapabilmekte ve gerilme titreşimi daha küçük dalga sayılarına kaymaktadır.

XRD çalışmalarıyla PVP'nin amorf, PEO'in ise yarı-kristalin bir yapıda olduğu görülmüştür. Burada esas olan yarı-kristalin yapıdaki PEO'in kristalinitesinin 1,4 - dioksanda ciddi bir şekilde bozulmasıdır.

Polimerlerin ayrı ayrı ve bu polimerlerin üç ayrı karışma oranında B1(% 75 PEO - % 25 PVP) , B2 (% 50 PEO - % 50 PVP) ve B3 (% 25 PEO - % 75 PVP) ve iki ayrı çözücüdeki (su ve 1,4 – dioksan) çözünme davranışları/çözünmedeki entalpi değişimleri çözelti kalorimetresi kullanılarak izlenmiştir. Polimer – nem, polimer – polimer ve polimer – çözücü etkileşmelerinde belirleyici güç, bileşenler arası H-bağı rekabetidir. H-bağı oluşumunu kırmak için fazladan bir enerjiye gerek duyulur, bir başka ifadeyle $\Delta H_{\text{karışım}} > 0$ 'dır. 1,4 –dioksanın polimerlerin ve karışımlarının entalpi değerlerini düşürmede, suya kıyasla çok daha etkin bir davranış sergilediği de çözelti kalorimetresi çalışmalarından görülmüştür.

Polimer karışımlarının camsı geçiş sıcaklıklarının tayini ve/veya değişimi, termal yöntemlerle (termal yöntemler içerisinde DMA en güvenilir sonuçlar vermektedir)

izlenebilmektedir. Farklı modülüsler kullanılarak (depolama, kayıp, tan delta) ya da bu modülüslerin türevleri alınarak yapıların Tg değerleri bulunabilir ve farklı modülüs ya da türevlere göre camsı geçiş sıcaklığının sayısal değerlerinde farklılıklar görülebilir. Bu çalışmada camsı geçiş sıcaklıklarını bulmak için Depolama modulus - T ve Türev depolama modülüs –T davranışları incelenmiştir.

Polimer karışımlarında, karışımların camsı geçiş sıcaklıkları yapıların orijinal camsı geçiş sıcaklıklarına göre farklılıklar gösterir. Bu fark iki yapının birbirleri üzerinde yarattığı etki yanında, hangi çözücü kullanılarak hazırlandığına da bağlıdır. Zira çözücü zincir morfolojisine de etki eder, basit bir ifadeyle çözücünün cinsine bağlı olarak polimer yumağı/polimer hidrodinamik hacmi değişir ve buna bağlı olarak da polimer segmentleri arasındaki etkileşme dinamiği farklılık gösterir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Karışımları

Farklı malzemelerin karışabilirliği Tunç Çağı'ndan beri bilinmektedir. Beton, metal alaşımları ve lif kompozitleri bu karışımların tipik örnekleridir. Polimer endüstrisinin ilk dönemlerindeki başlıca polimerler ahşap, doğal kauçuk ve gutta-percha ile doğal lif olarak bilinen selüloz, protein lifleri ve deri ile birlikte kullanılmıştır. 1849 yılında Hancock ve Parkes, patentli ilk polimer karışımını (gutta-percha ile karıştırılmış doğal kauçuk) tanıtmışlardır [1]. Karıştırma işlemi için tek çarklı bir çığneme makinesi kullanılmış, daha sonraları bu tekniği küçük çaplı gelişmeler izlemiştir. 20. yüzyılın ilk yarısında polimer endüstrisinde geniş çaplı gelişmeler olmuş ve yeni polimerlerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında polimerlere yeni özellikler kazandıran monomer üretimindeki ekonomik yolların tükenmesi, polimer karışımlarının gelişmesine sebep olmuştur [2]. Son 80 yılda polimer karışımlarının patent sayısında ve literatürde büyük oranda artış olmuş, 1993 yılından sonra bu sayı neredeyse ikiye katlanmıştır [3]. Bu nedenle, polimer karışımları en az iki polimerin kombinasyonu ile hazırlanan ve farklı özelliklere sahip yeni bir malzemenin oluşmasını sağlayan bir malzeme sınıfı olmuştur [4].

Polimer karışımlarının önemli avantajları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Belirli ihtiyaçları karşılamak amacıyla yeni özellikler geliştirilmiş ya da mevcut özellikler iyileştirilmiştir
- Malzeme özelliği kaybedilmeden ya da az bir kayıpla maliyetlerde azalma sağlanmıştır
- Malzemelerin işlenebilirliğinde iyileşme sağlanmıştır
- Polimerizasyon adımı geride bırakılarak gelişmekte olan sektörlerin ihtiyaçları sağlanmıştır.

Polimer karışımları üç grupta sınıflandırılabilir:

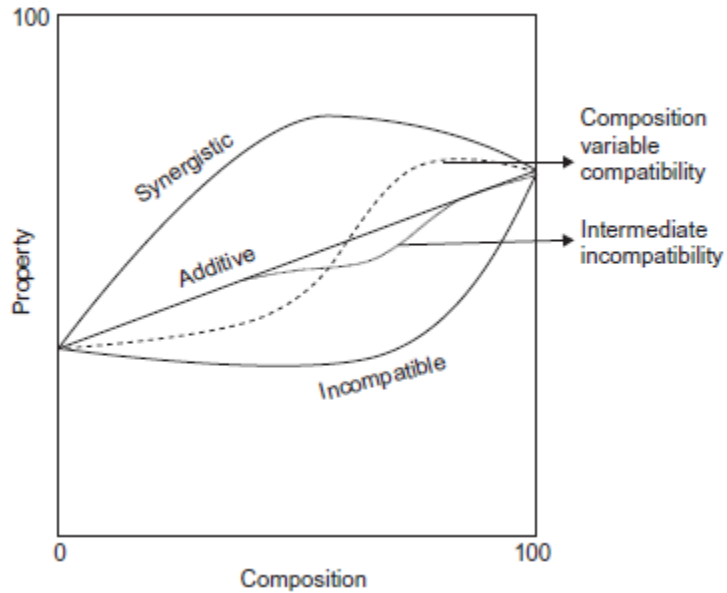
1. Karışabilir polimer karışımları (Miscible polymer blends)
2. Uyumlu polimer karışımları (Compatible polymer blends)
3. Karışmaz polimer karışımları (Immiscible polymer blends)

Tablo 2.1'de karışabilirlik için ana farklar ve gerekli koşullar gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Polimer Karışımlarının Karışabilirlikleri ve Özelliklerinin Değişimi

Karışabilir Karışımlar	Uyumlu Karışımlar	Karışmaz Karışımlar
Homojen	Kısmi faz ayrımı	Tam faz ayrılması
Bileşenlerin mekanik özellikleri ortalama seviyededir.	Her bir polimer kendi mekanik özelliğini korumaktadır.	Mekanik özellikler zayıftır.
$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$	$\Delta G > 0$
Tek bir camsı geçiş sıcaklığı gösterirler.	Bileşen polimerler arasında iki camsı geçiş sıcaklığı gösterirler.	Bileşen polimerler kendi camsı geçiş sıcaklığı gösterirler.

Polimer karışımlarında farklı segmentler arasında ağırlıklı olarak hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri ya da dipol-dipol etkileşimleri yer almaktadır. Polimer karışımları için özelliklerin değişimi Şekil 2.1 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Bileşim fonksiyonu açısından polimer karışımlarının özelliklerinin değişimi

Polimer karışımları da elde edilen özelliklerine bağlı olarak, "uyumlu" ya da "uyumsuz" olarak adlandırılır (Şekil 2.1). Uyumlu karışımlar iyi bir faz morfolojisinin bir sonucu olarak iyi fiziksel özelliklere sahiptirler. Genel olarak uyumlu bir polimerde sinerjik özelliklerin alınma şansı yüksektir. Uyumsuz karışımlar ise tamamen karışmaz durumda olup zayıf mekanik özelliklere sahiptirler.

2.1.1. Polimer Karışımlarının Termodinamiği

Karışabilir bir polimer homojen ve tek-fazlı bir yapıya sahiptir. Karışımdaki polimerlerin yapısal tayini için birçok deneysel yöntem geliştirilmiştir. Bunların arasında, polimer karışımının tek bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olması karışabilirlik için en geniş çaplı kabul kriteridir. Tek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip karışımların moleküler düzeyde karıştığı varsayılmaktadır. Bu kriterle ilgili olarak T_g ve karışım bileşimi arasındaki ilişkiyi açıklayan birçok model literatürde yer almaktadır [5,6].

Kısmen kristalinite gösteren yapılarda (yarı-kristalin polimer olabilir) karışabilirlik için en basit termodinamik ilişki ise Gibbs tarafından öne sürülmüştür:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m + \Delta H_f \quad (2.1)$$

T sıcaklığı için; ΔG_m : Karışımın serbest enerjisi ΔH_m : Karışımın entalpisi ΔS_m : Karışımın entropisi ve ΔH_f : Kristalin bölgeleri ayırma enerjisi şeklinde tanımlanan sistemlerde, karışımın (karışabilirliğin) oluşabilmesi için $\Delta G_m < 0$ olmalıdır. Bu koşul genellikle spesifik etkileşimler olan dipol-dipol ve H-bağı yardımıyla gerçekleşmektedir.

Polimer karışımlarının karışabilirliğini değerlendiren temel teori Flory [7,8] ve Huggins [9,10] tarafından geliştirilmiştir. Flory-Huggins ikilisinin yaklaşımına göre Flory-Huggins Denklemi

$$\Delta G_m = kTV \left[\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 \right] + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} kTV/v_r \quad (2.2)$$

elde edilir. Burada, V ; toplam hacim (çözelti hacmi), V_i ; i bileşeninin molar hacmi, φ_i ; i bileşeninin hacim kesri, k ; Boltzman sabiti, χ_{12} ; Flory-Huggins etkileşim parametresi ve v_r ; etkileşen segment hacmi olarak tanımlanmıştır. Bu eşitlik en başta polimer-çözücü karışımları için kullanılsa da sonraları yüksek molekül ağırlıklı polimerler için de kullanılmıştır.

2.1.2. Çözünürlük parametreleri ile ilişkisi

En basit tanımıyla, çözünürlük parametreleri termodinamik anlamda karışabilirliği açıklamaktadır. Çözücü-çözücü karışımları için parametreler arası fark nispeten fazla olabilirken, polimer-çözücü karışımları için fark daha küçük olmalıdır. Bu yaklaşım apolar çözücü karışımları için oldukça geçerliyken, polaritesi fazla, H-bağı yapabilen ya da daha farklı etkileşimlere sahip moleküller için uyumsuzluk yaratabilmektedir. Güçlü polar/H-bağı etkileşimlerine sahip olmayan polimer-polimer karışımlarının elde edilebilmesi için çözünürlük parametresi değerlerin birbiriyle neredeyse aynı olması gerekmektedir. Polimerlerin buharlaşma enerjileri hesaplanamamaktadır. Bu nedenle, çapraz bağlı ve şişebilen polimerlerin farklı çözücülerdeki, en iyi şişmeye sahip (en iyi çözücü), çözünürlükleri incelenerek bulunur. H-bağı yapabilen ve polaritesi yüksek olan polimerler için üç-boyutlu diyagramlar Hansen tarafından geliştirilmiştir [11]. Bu diyagramlar polimer-çözücü sistemleri için uygunken polimer-polimer karışımları için bazı kısıtlamaları beraberinde getirmiştir.

Hidrojen Bağı Temelleri

Hidrojen bağı genel anlamda karışabilirliği etkileyen önemli faktörlerden biridir. Proton-alıcı ve proton-verici uç gruplara sahip polimerler diğerlerine göre daha iyi karışım yapma eğilimindedirler. Coleman ve grubu [12], H-bağı içeren polimer karışımlarının IR spektrumlarını incelemiş ve Flory-Huggins etkileşim parametrelerini de kullanarak bu eğilimi kanıtlamıştır. Serbest enerji katkısını içeren bu formül pek çok kitap ve yayında detaylı olarak anlatılmıştır.

2.1.3. Karakterizasyon Yöntemleri

IR spektroskopisi 1980'lerde polimer karışımlarının H-bağı incelemelerinde göze çarpmaya başlamıştır. H-bağı yapabilen spesifik gruplar (hidroksil, ester, asit, amit, amin) etkileşebileceği uygun grupların bulunması (proton-alıcı ve proton-verici gruplar) halinde frekanslarda kaymalar gözlenmiştir. Bu gözlem polimer-çözücü karışımlarının dışında polimer-polimer karışımları için de geçerlidir. Yapısal farklılıklara sahip polimerlerin karışabilirliğinin segmental seviyelerde olduğu da bu gözlem tarafından ortaya konmuştur. Polimer karışımlarının IR uygulamaları ile ilgili en kapsamlı çalışmayı Coleman ve grubu yapmış ve yazdığı kitapta çalışmanın özetini yayınlamıştır [12].

Polimer karışımları üzerine geniş kapsamlı birçok çalışma yapılmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) karışım morfolojisini açıklamada kullanılan tipik cihazlardır. Nötron taraması çalışmalarının yanı sıra, Işık saçılımlı ve X-Işınları Taraması (XRD) çalışmaları da polimerin homojenliğini ölçmede kullanılan önemli yöntemlerdir. Bu metodların yanında Dinamik-mekanik analiz (DMA), kalorimetrik ve elektriksel analizler de polimer karışımları ile ilgili kitaplarda detaylı olarak yer almaktadır [13,14].

2.1.4. Ticari Gelişmeler

Polimer karışımları, son 50 yıldır polimer araştırma ve geliştirme alanlarında çalışılan önemli konulardan biridir. Karışabilir polimerlerin ilk ticari örnekleri (1940'ların ilk yılları) Polivinilklorür (PVC) ve Butadien-asetonitril kauçuğun karışmasıyla oluşan plastikleştirilmiş PVC'dir [15,16]. Çok daha önceleri dikkat çekmiş olmasına rağmen, polimer karışımlarının akademik ve endüstriyel anlamda yükselişi 1960'ların sonlarını bulmaktadır. Polistiren ve Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (PPO) karışımı bazlı mühendislik polimerinin bulunması, polimer karışımlarına artan ilginin daha da yoğunlaşmasını sağlamıştır. Bu karışımın farklı oranlarda kolayca harmanlanabilmesi birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. General Electric tarafından bulunan bu polimer karışımı "Noryl" adıyla sayısız ticari üretimin/ürünün yapılabilmesini gerçekleştirmiştir [17]. Endüstriyel etkilerin açıkça görüldüğü bu dönemde akademik ilgi de azımsanamayacak bir düzeyde olmuştur. Polimerlerin karışabilirliği o dönem için beklenmeyen bir davranıştı. PS ve PPO'nun karışabildiğinin gözlenmesi (hiçbir belirgin güçlü bir etkileşim yokken) bu sistemin anlaşılmasına yönelik birçok akademik çalışmaya yol açmıştır. Polimer karışımı aktivitelerini arttıran diğer bir neden, metal alaşımlarını açıklamada önemli bir etkisinin olmasıdır. Kauçuk varlığında stiren-in-situ polimerizasyonu ile etkin polistiren ve yine kauçuk ile stiren/akrilonitril polimerizasyonu ile poli(akrilonitril butadien stiren) (ABS) üretimi polimerik madde üretiminde başlıca ürünlerden biri olmuştur. Bu proses (1950'lerde geliştirilmiştir) ile basit PS/kauçuk ya da PS-ABS-ko-polimerinden çok daha iyi özelliklere sahip bir polimer elde edilmiştir [18]. 1960'larla birlikte karıştırılmış kauçuk ürünlerinin karıştırılmamış spesifik kauçuklara göre daha iyi özellikler verdiği görülmüştür. Özellikle 1990'lardan sonra

ise yukarıda belirtilen endüstriyel düzeydeki karışımların hem sayıları artmış hem de özellikleri iyileştirilmiştir.

2.2. Suda Çözünebilen Polimerler ve Son Uygulamaları

Suda çözünebilen sentetik polimerler eter, alkol, amit ve pirolidon gibi genellikle *biyo-uyumlu* ve *toksik olmayan* hidrofilik fonksiyonel gruplar içermektedirler. Lineer polimerler suda kolaylıkla çözünürken çapraz bağlı polimerler çözünmeyen yumaklar halinde bulunurlar. Güçlü H-bağı yapabilen ve kopolimerizasyon yapabilen polimerlerin kullanımı hidrofilik materyal yapımı için iyi bir stratejidir [19]. Polietilen oksit (PEO), Polivinilalkol (PVA), Poliakrilamid, Polivinilpirolidon (PVP) ve Poli(N-izopropilakrilamid) gibi polimerler, lider uygulama alanları için yaygın seçeneklerdir [20,21].

Suda çözünebilen polimerler gıda, ilaç sektörü, boya, tekstil, yapı işleri, yapıştırıcılar, kaplama ve su arıtımı gibi birçok konuda geniş uygulama alanına sahiptirler [22-24]. Kıvamlaştırıcı ve köpük önleyici maddeler, bağlayıcılar, kayganlaştırıcılar, elektrolit çözücüler, seyrelticiler, stabilizatörler, laksatifler ve yardımcı maddeler geleneksel kullanım alanlarıdır. Çoğu uygulamada polimerler, ek destek sağlayan yan madde olarak pasif bir rol oynamaktadırlar [25]. Suda çözünen polimerler medikal uygulamalardan (ilaç salım sistemleri ve doku mühendisliği gibi) çevresel uygulamalara (ağır metal giderici) kadar yeni birçok alanda geniş uygulama alanına sahiptirler [26,27]. Ayrıca bilgi teknolojisi alanları da elektriksel-duyarlı ya da optik film gibi materyaller için yeni fırsatlar sunmaktadır. Bu polimerler yeni uygulamaların gereksinimlerini karşılamak için, doğal polimerlerde daha önce fark edilmemiş özelliklerle tasarlanmışlardır. Reaktif fonksiyonel grupların tanıtımı, sorunları gidermek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Suda çözünebilen polimerlerin yapısındaki boş alanlar nanoteknoloji ve akıllı materyal üretiminde kilit bir rol oynamaktadır. Nanoteknoloji, çevre mühendisliği, biyomedikal mühendisliği ve bilgi teknolojilerindeki gelişmelerle, akıllı fonksiyonlara, *biyo-uyumluluğa* ve çevre için güvenli özelliklere sahip maddelerin araştırma ve geliştirme (AR-GE) faaliyetleri artmıştır [28-30]. Tüm bunların bir sonucu olarak suda çözünebilen polimerler yeni uygulamalarda daha aktif bir rol almaya başlamışlardır.

2.3. Polietilen glikol (PEG) ve Polietilen oksit (PEO)

Biyofiziksel ve biyokimyasal özellikleri nedeniyle polietilen oksit (PEO), son yıllarda oldukça yüksek akademik bir ilgi kazanmıştır [31].

Kimyasal yapısı $H-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$ olan bu sentetik polimer, kısa bileşiklerde önemli rol oynayan iki uç gruba sahiptir (H ve OH). Zincir boyunca değişiklik gösteren, hidrofilik oksijen ve hidrofobik etilen grubu yapının amfoterik karakterinden sorumludur [32].

PEO, oldukça geniş molekül ağırlığı aralığında ticari olarak temin edilebilmektedir. Tekrarlanan birimleri (<150) olan PEO'ler genellikle Polietilen glikol (PEG) olarak adlandırılırlar [33]. Bununla birlikte molekül ağırlığı (200-20000 g/mol) aralığında olanlar da PEG olarak kullanılabilir [34]. Suyla H-bağı yapabilen heteroatomlara sahip olan diğer polimerler ile karşılaştırıldığında, PEO suda oldukça iyi çözünebilmektedir [35].

PEO, basit kimyasal yapısı ve spesifik özellikleri nedeniyle ticari olarak temin edilebilmektedir. Yapısını; esnek, farklı elektronegativitelere sahip karbon ve oksijen atomlarının lineer makrozincirleri oluşturmaktadır. Kristalin katı hali, düzenli sarmal yapıda iken çözüldüğünde konformasyonunu değiştirerek gelişigüzel yumaklar halini almaktadır [36-38]. Yumağın büyüklüğü en başta çözücüye ardından sırası ile sıcaklık, konsantrasyon ve polimer molekülünün yapısına bağlıdır.

PEO'in en önemli özelliklerinden biri suda ve polar çözücülerde çözünebilmesidir. Bu polimerlerin sudaki çözünürlüğü su ile arasında oluşan H-bağı ile açıklanabilir. Ayrıca düşük toksisite, iyi bir kararlılık ve kayganlık gösterirken, su ve diğer çözücülerle de karışarak geniş viskozite aralığı da sağlamaktadır. Düşük molekül ağırlığındaki polimerler oda sıcaklığında viskoz sıvılardır. Yüksek viskoziteler, hidroksil uç gruplarının etkisiyle oluşmaktadır. Molekül ağırlığının artmasıyla viskoz yapılar, oda sıcaklığında, önce yumuşak katılara (soft solids) daha sonra da mumsu katı (waxy solids) yapılar haline dönüşmektedirler. Polimerlerin yapı ve özellikleri molekül içi ve moleküller arası etkileşimlere fazlasıyla bağlıdır. Polimer zincir uzunluğu artarken, moleküller arası etkileşimler de artmaktadır. Ancak polimer zincirlerinin uzaması OH gruplarının konsantrasyonunun azalmasına sebep olur. Buna bağlı olarak da H-bağı sayısı azalır (düşük molekül ağırlıklı

PEO'ler için önemlidir). Diğer taraftan da C-O bağı polimer zincirinde konformasyonel değişimlere yol açar. Dolayısıyla PEO'in fiziksel özellikleri molekül ağırlığının değişmesiyle çeşitlilik kazanmaktadır.

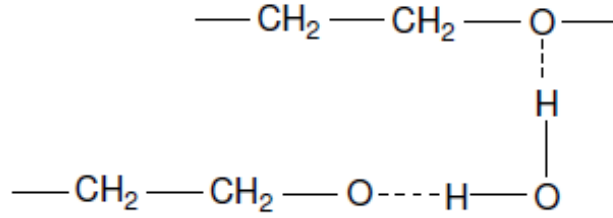
PEO, çözeltilerde ve katı halde ilginç davranışlar sergileyen basit yapıya sahip amfifil bir polimerdir. Çok sayıda organik çözücüde çözünmesinin yanı sıra suda da çözünmektedir. Yaklaşık 40 yıldır, PEO çözeltileri hakkında yapılan çalışmalarda PEO'in çözünürlüğü hakkında farklı yaklaşım ve değerlendirmelerin olduğu görülmektedir. Bunlardan biri polimerin agregasyon oluşumu gösterip göstermediğine yönelik çalışmalardır. Örneğin Elias ve grubunun yaptığı ilk çalışmalarda (1966) PEO/Su çiftinde PEO'in suda tamamen çözündüğü rapor edilmiştir [36]. Bu değerlendirme Devanand (1991) ve Kinugasa (1994) tarafından da onaylanmıştır [39,40]. Ancak, diğer çalışmalarda ise sistemin bir agregasyon oluşumu gösterdiği ifade edilmektedir [41,42]. Agregasyon oluşumunun gözlemlendiği özel durumlar Duval ve Sarazin (2000) tarafından araştırılmış ve sonucunda sıcaklık ($T > 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) ile çözücünün cinsi ana sebepler olarak gösterilmiştir [43]. Kümeler halindeki polimerlerin kırılması zordur ve bu nedenle en iyi çözücüde bile çözünmemiş halde bulunabilmektedirler.

PEG'in sudaki çözünürlüğü Harris (1992) tarafından da incelenmiştir [44]. Lusse ve Arnold (1996) PEO-Su etkileşiminin NMR ile gevşeme süresi (relaxation time) ölçümleri üzerine çalışmışlar [45], PEO'in su ile H-bağı yaptığını ve çözeltinin yapısı içindeki su miktarına bağlı olduğunu sonucuna ulaşımlardır [46]. PEO'in sudaki çözünürlüğünün azalması, yüksek sıcaklıklardaki H-bağı oranına da bağlıdır; yüksek sıcaklıklar H-bağının azalmasına ve zincirler arası hidrofobik etkileşimlerin artmasına neden olmaktadır [47].

Kristalin PEG, yedi $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ birimi içeren sarmal bir yapıya sahiptir. Bu durum; OH ile etkileşen grupların, H-bağı yardımıyla komşu zincirler arası etkileşimlerine sebebiyet vermektedir. Eterik oksijen ile su molekülleri arasında oluşan H-bağıyla dengelenmiş güçlü düzensiz konformasyonun sebebi de bu sayede açık hale gelmiş (Bailey ve Koleske, 1976; Koenig ve Angood, 1970) [48,49] ve IR ve Raman spektrumları ile bilgisayar simülasyonları, enerji açısından tercih edilen intra-moleküler H-bağının varlığını açıkça göstermiştir.

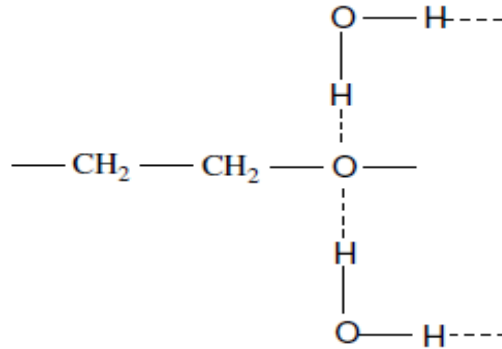
Yukarı da belirtilen PEO'in çözültü davranışları üç ana başlık altında toplanabilmektedir [50];

İlk olarak, PEO suda, hem yukarı hem de aşağı kritik çözünme sıcaklığı gösterdiği (UCST ve LCST) söylenebilir [51]. Bu konuyla ilgili entropik (polimer ve çözücü arasında H-bağı oluşumu) ve konformasyonel modelleri de içeren birçok model öne sürülmüştür. İlk iki model, PEO ana zinciri üzerinde yapılanan spesifik suların (nem) bir sonucudur. Her bir su molekülü su örgüsünden ayrılırken iki H-bağı kırmakta ve ayrılan bu bağlar iki ayrı etilen oksit birimine daha güçlü şekilde (polimer-polimer etkileşimlerini yenerek) bağlanmaktadır. Bu nedenle polimer matriksine giren ilk birkaç su molekülü (izole edilmiş) net bir ısı etkisi yaratmamaktadır.



Şekil 2.2 İki PEO zinciri arasındaki H-bağı

Diğer yandan su moleküllerinin sayısının artmasıyla birlikte, H-bağı yapabilme kapasiteleri artar ve bununla birlikte salınan ısının sayısal değeri (ekzotermik) artar [52].



Şekil 2.3 PEO eterik oksijenin su ile yaptığı H-bağı

İkinci durum, PEO'in çözültüde agrege olmaya olan yatkınlığıdır. Birçok araştırma grubu farklı çözücülerdeki agregasyonlar ile ilgili raporlar yayınlamışlardır.

Örneğin, Polik ve Burchard (1983) sudaki PEO zincir agregasyonunu geniş bir aralıkta (20 °C - 90 °C), Zhou ve Brown (1990) ise oda sıcaklığında metanoldeki PEO agregasyonunu çalışmışlardır ve iyi çözücülerdeki agregasyon varlığını belirten, ışık saçılmasına bağlı önemli açısız bir sıkıntı gözlemlemişlerdir [53]. Ancak Kato ve grubu (1981) PEO'in suda agregate olmadığını dinamik-statik ışık saçılımı ve viskozimetrik ölçümler ile belirlemişlerdir [54]. Devanand ve grubu ve Kinugasa yaptıkları statik ve dinamik ışık saçılımı ölçümleri ile, çözeltiler su, metanol ve asetonitrilde oda sıcaklığında titizlikle hazırlandığında PEO moleküllerinin agregate olmadığı bulunmuşlardır (Bütün çözeltiler, θ -çözücüler hariç, karanlık bir ortamda ve oda sıcaklığında çalkalanmadan en az üç gün bekletilerek hazırlanmıştır).

Üçüncü durum ise, PEO'in küçük katyonlarla organik çözücüler içinde kompleksleşmesinin incelenmesidir. Lundberg ve grubu (1966) PEO zincirlerinin potasyum iyodür (KI) eklenmiş metanol içinde polielektrolit olarak davrandığını gözlemişlerdir [55]. Ancak su ortamında kompleksleşme gözlenmezken, tuz konsantrasyonunun artmasıyla suyun PEO zincirlerini çözme kuvveti azalmıştır [50].

Kullanım alanları:

PEO, ilaç-salım sistemleri (Apicela ve grubu, 1994) ve elektrolit komplekslerde tuzların çözünmesi (Murata, 1995) için önemli bir polimer olarak önerilmiştir [56,57]. Oksijen atomunun bulunduğu durumların her birinde çözünürlük, kristalinite-esneklik ve kompleksleşme kuvveti gibi özel fiziko-kimyasal özellikler üretilir ki bu özellikler genellikle ana bileşikten farklılıklar göstermektedir [34].

PEO'in sahip olduğu iki-hidroksil uç grubu, ligandların biyolojik uyumluluğu öncelikli olmak koşuluyla fonksiyonlaştırılmıştır. Bu uç gruplar ilaçlara takılarak ilaç yükleme kapasiteleri (Danprasert ve grubu, 2003) çalışılan bir diğer ilgi alanı olmuştur [58].

PEO, yapısına uygun elektrolit tuzlar ile karıştırılması sonucu, katı polimer elektrolit özellikler de kazanmaktadır [59]. Bu özellik daha sonraları fazlaca ilgi çekmiş ve polimer-elektrolit bataryaların geliştirilmesine yol açmıştır.

Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı PEO, farmasötik alanda (ilaç tasarım yardımcı maddesi) ve tekstil endüstrisinde de (elyaf üretimi) kullanılan oldukça önemli bir polimerdir. Diğer kullanım alanları; yüzey-aktif maddeler, yağlayıcı, kalıp ayırıcı maddelerin üretimi ve su arıtımı olarak sıralanabilir [60].

2.4. Polivinilpirolidon (PVP)

Polivinilpirolidon (PVP), oldukça polar ve amfoterik yapıda, suda çözünebilen bir polimerdir. İlaç endüstrisinde yardımcı etken maddesi (tablet, optalmatik ve sürekli salımlı dozaj formları) başta olmak üzere, kozmetik, gıda ve tekstil endüstrisinde de fazlaca kullanılmaktadır. Yaygın isimleri polivinilpirolidon, povidon, polipovidon, polividonum, poli(N-vinil-2-pirolidon), poli(N-vinilbutirolaktam), 1-vinil-2-pirolidone homopolimer olarak sıralanabilir. Farklı özelliklere sahip teknik dereceleri olmasının yanı sıra PVP, çeşitli ulusal ve uluslar arası farmakopi düzenleyici otoritelerin taleplerine uygun olarak, ilaç ve gıda ilaç sınıfında satılmakta ve bu ürünler marketlere BASF tarafından Kollidone ve GAF tarafından Plastone adlarıyla pazarlanmaktadır [61].

Polivinilpirolidon (PVP), $(C_6H_9NO)_n$, suda çözünebilen ve çok sayıda ilginç özellikleri olan sentetik bir polimerdir. Hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri, küçük organik moleküller-iyonik türler arasındaki iyon-dipol etkileşimleri olarak sayabileceğimiz özellikleri anlamak için çeşitli araştırmalar yapılmıştır [62]. PVP'nin, özellikle su içindeki iyi çözünürlüğü, hidrofilik ve hidrofobik maddeler ile güçlü kompleks yeteneği ve toksik olmayan karakteri benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlanmaktadır. Bu nedenle, su içinde, iyonik olmayan sulu çözeltiler ve sulu tuz çözeltilerini kapsayan önemli miktarda araştırma polivinilpirolidon (PVP) ile çalışılarak gerçekleştirilmiştir.

Polivinilpirolidon (PVP), çözünürlüğü düşük olan ilaçların çözünme oranının artırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Suda çözünmeyen ilaçların PVP ile birlikte çöktürme işlemi, bileşenlerin ortak bir çözücü içinde çözünmesi ve daha sonra çözücünün uçurulması ile oluşturulmaktadır. İncelemeler göstermiştir ki, ilacın çözücü içindeki dispersiyonunun her iki bileşeni de etkilemesinden dolayı, PVP ile birlikte çöktürme mekanizması tam olarak aydınlatılamamaktadır. Birçok durumda, disperse olmuş ilaç yüksek-enerjili-kristalin olmayan formdadır. Simonelli ve grubu (1989), farklı PVP ağırlık fraksiyonlarının ve polimerin farklı zincir

uzunlukları olan Sulfathiazole-PVP ile birlikte çökmesinin rol oynadığı mekanizmalar bildirmiştir [63]. Bates (1969), Reserpin-PVP'nin granülasyon şeklinde birlikte-çökme çözünme hızındaki artışın, sadece partikül boyutunun azaltılması ile değil, aynı zamanda partikülleri kısmen çevreleyen difüzyon tabakasının bir kompleks oluşturması nedeniyle olduğunu gözlemlemiştir [64]. Collett ve Kesteven çalışmalarında (1978), sulu çözeltiler içinde allopurinolün PVP ile birlikte doyma çözünürlüğünün PVP'nin artan konsantrasyonlarıyla birlikte doğrusal bir artışa, ancak PVP'nin moleküler ağırlığının artması ile azalışa sahip olduğunu göstermişlerdir [65].

PVP, katı halde dağılan ilaçların yapımında yaygın olarak kullanılan bileşenlerden biridir [66-68]. Sahip olduğu amorf katı hal, ilaç çözünürlüğünü ve çözünme hızını arttırmaktadır. Hazırlanma sürecinde ve medikal uygulamalarda dikkat edilmesi gereken en önemli unsur katı karışımın faz halinin incelenmesidir. Bu sorunu çözmek için, sıcaklık ve bileşimin faz durumuna bağımlılığı bilinmelidir. Bir çok fiziksel özellik arasında ısı kapasitesi; faz geçişi, kritik olgular, ve camsı geçişleri incelemek için gereken en temel değerlerdir [69-73]. Bu nedenle, temel veri ilaçların etkinliğinin değerlendirilmesinde önem taşımaktadır.

Sudaki ıslanabilirlik kontakt lens kullanımına katkıda bulunan önemli bir faktördür. Yüksek su içeriği rahat bir his sağlar ve bu yüzden çoğu kontakt lensler, poli (2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) ve PVP gibi hidrofilik polimerlerden oluşmaktadır. Noh ve grubu, yumuşak kontakt lens [74] uygulamaları için PVP-g-HEMA hidrojelini incelemiştir.

Polivinilpirolidon (PVP), aynı zamanda polar çözücüler içinde de çözünebilen bir polimerdir. Elektriksel özellikleri, çevresel kararlılığı, hızlı işlenmesi ve mükemmel optik saydamlığı sayesinde özel ilgi çekmektedir. İyi yük taşıma yeteneği ve evrensel çözünürlüğü ile kaplamalar için uygun hale gelmektedir. Birçok malzeme [75] ile karışabildiği gibi, stabilizasyon katkı maddesi olarak da kullanılabilir [76-80]. PVP, ilaç, kozmetik ve elektrikli cihazlar da dahil olmak üzere sayısız alanlardaki kullanımı ile uygulamalarını hızla genişletmektedir [81-87].

2.5. Çözünürlük Parametresi Değerleri

2.5.1. Çözünürlük Parametresi Değerlerine Giriş

Çözünürlük parametreleri; boya, lif eğirme (spinning fiber) , döküm filmler (casting films) ve polimer plastizasyonu alanlarında teknik önem taşımaktadır [88]. Ayrıca; kaplama reçineleri için uygun çözücü seçimi, iyileştirilmiş elastomerlerin uygun çözücülerdeki şişme davranışlarının tahmini [89] ve polimer-polimer çiftlerinin faz dengesinin incelenmesi [90], polimerlerin ikili ve çoklu çözücü sistemlerindeki davranışları [91,92] ve kopolimer üretimi [93] gibi birçok uygulamayı da içermektedir.

Bu bölümde Kohesiv enerji yoğunluğu (KEY) ve çözünürlük parametreleri, polimer çözünürlüğünün temeli olarak tanımlanmıştır. Ek olarak; çözünürlük parametrelerindeki kısıtlamalar, hesaplamalar ve korelasyon da tartışılmıştır.

2.5.2. Tek-bileşenli Çözünürlük Parametresi (Hildebrand Parametresi) ve Kohesiv enerji Yoğunluğu (KEY)

Çözünürlük parametreleri ile ilgili en basit yaklaşım kohesiv enerji yoğunluğu (birim hacme düşen potansiyel enerji) ile çözünürlük arasındaki bağlantıdır.

$$\delta_t = (-E/V)^{1/2} \quad (2.3)$$

Formül 2.3 'te belirtilen tek-bileşenli çözünürlük parametresinin, düzenli, moleküler polaritesi olmayan ve spesifik etkileşimlere sahip olmayan çözeltiler için kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Ancak çeşitli yaklaşımlarla, düzenli olmayan çözeltiler için çoklu-bileşenli çözünürlük parametreleri kullanılmaktadır.

Kohezyon parametresi amorf polimerler için direk uygulanabilir iken, söz konusu kristalin polimerler olduğunda, yapının bağlı amorf halinin kristalin aktivitesinin de aynı sıcaklık için hesaplanması gerekmektedir. Termodinamik olmayan deneysel yöntemler polimerlerin kohezyon parametresi hesaplamalarında sıkça kullanılmaktadır [94]. İki bileşenli bir sistemin karışma entalpisi

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (2.4)$$

olarak verilmektedir. ΔH_m ; karışım entalpisi, V; molar hacim, ϕ_1 ve ϕ_2 bileşenlerin hacim fraksiyonu, ΔE_j^V ; enerji değişimi olarak tanımlanmıştır.

Teorik olarak, kohesiv enerji üç farklı etkileşim kuvvetine/grup katkısına bağlı olarak

$$\Delta E_{coh} = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. ΔE_d ; Dispersiyon kuvvetlerinin katkısı, ΔE_p ; Polar kuvvetlerin katkısı ΔE_h ; H-bağı katkısı olarak tanımlanmıştır [95].

Hansen yaklaşımına göre, Hildebrand çözünürlük parametrelerinin üç farklı alt-parametreye bölünmesiyle tanımlanan (dispersiyon kuvvetlerinin katkısı, polar kuvvetlerin katkısı, H-bağı katkısı) ve geliştirilen yeni bir yaklaşım, toplam çözünürlük parametreleri aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir [96]:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.6)$$

Karışımın entalpisi de aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir:

$$\Delta h_M = \phi_1 \phi_2 (\delta_S - \delta_P)^2 \quad (2.7)$$

$\delta_S - \delta_P$ değerleri eşit (çözünürlük parametreleri eşit) olan iki madde negatif entropi değerinden dolayı karşılıklı çözünebilir ve eşitlik 2.7, sistemin $\Delta H_m=0$ olmasını öngörür. Bu durum "benzer benzeri çözer" ilkesiyle de bir uyum taşımaktadır. δ_S ve δ_P değerleri arasındaki fark arttıkça çözünmeye karşı olan eğilim de azalmaktadır [95].

Eşitlik 2.6 ve 2.7 kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilebilir:

$$\Delta h_M = \phi_1 \phi_2 [(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2] \quad (2.8)$$

Kohesiv enerji yoğunluğu (KEY), ΔE_i^V , cm^3 başına düşen buharlaşma enerjisidir. Çözünürlük parametreleri ise KEY'in karakökü olarak tanımlanmıştır ve moleküller ile madde arasındaki çekim kuvvetini açıklamaktadır. Sonuç olarak; çözünürlük parametreleri, spesifik bir polimer-çözücü etkileşimi varlığında, kohesiv enerji yoğunluğu ile bağlantılıdır ve amorf fazdaki bir polimerin, moleküller arası kuvvetinin gücü hakkında bilgi vermektedir [97].

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i^V}{V_1} \right)^{1/2} = (CED)^{1/2} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'daki δ_i , Hildebrand parametresi olarak adlandırılmıştır [98]. Çözünürlük parametresi çözücünün iç basıncı olarak da düşünülebilir. Polimerik yapılara genelde sıvı yerine daha çok kristalin ya da amorf katılar olarak rastlanması ve polimerlerin " çözünen " gibi davranmalarının yanında " çözücü " olarak da davranabilmeleri nedeniyle, genel bir terim olan "kohezyon parametresi"ni daha kısıtlayıcı bir terim olan "çözünürlük parametresi" yerine kullanmak daha uygundur.

"Kohezyon parametresi" terimi bileşenlerin karışabilirliğinin yanı sıra çok sayıda fiziksel ve kimyasal özellik ile de ilişkilendirilebilir. Karışımın çözünürlük parametresi, bileşenlerin hacim fraksiyonlarıyla beraber çözünürlük parametrelerinin toplamı olarak alınır [98].

Ne yazık ki , δ_d , δ_p , δ_h değerleri doğrudan hesaplanamaz.

Teorik olarak; daha karmaşık çözünürlük parametresi konseptinin kullanımı için iki yol bulunmaktadır (Van Kerevelen):

- a. Sıvının, çözücü özelliklerini açıklayan çözünürlük parametreleri dışında daha ölçülebilir fiziksel büyüklüklerin kullanılması
- b. Çözünürlük parametresi bileşenlerinin, δ_d , δ_p , δ_h , dolaylı tayini.

İlk metod Beerbower ve grubu tarafından (1967), H-bağı sayısına (Δv) bağlı H-bağı enerji miktarını açıklamada kullanılmıştır. Beerbower ve grubu yatay eksene toplam çözünürlük parametresini (δ_t), düşey eksene ise H-bağı sayısını (Δv) yerleştirerek çeşitli çözücüler için bir diyagram oluşturmuştur. Çözücülerle belirlenen bölgeye düşen polimerin çözünür olduğu gözlenmiştir.

Crowley ve grubu (1966,1967) karakterizasyon için, çözücünün dipol momentini de içeren bu metodun daha geniş bir versiyonunu kullanmıştır. Ancak bir dizi çözücünün karşılaştırılmasını içeren bu üç-boyutlu (3D) sistem kullanışsızdır.

İkinci metod Hansen tarafından geliştirilmiştir (1967a, 1967b, 1968). Hansen, eşitlik 2.7 ve 2.9 'un uygulanabilirliğini görmüş ve bir dizi çözücünün δ_d , δ_p , δ_h değerlerinin hesabı için yeni bir metod geliştirmiştir [95].

Hildebrand parametreleri maddelerin toplam kohesiv enerjilerini vermektedir. Ancak var olan kuvvetlerin (dispersiyon, polarite ve H-bağı) bağıl kuvvetleri hakkında daha az bilgi içerir. Sonuç olarak, Hansen çözünürlük parametreleri (δ_d , δ_p , δ_h) ile geliştirilmiş yeni nitelikler elde edilebilmektedir.

Grup katkıları yöntemi ile hesaplanan Hansen parametreleri ile ilgili tek sorun, yapısal gruplarla ilgili kısıtlı veriye sahip olunmasıdır. Bu durum da karmaşık yapıllı maddeler için zorluk oluşturmaktadır [99].

2.5.3. İki Bileşenli (Fiziksel-Kimyasal) Çözünürlük Parametresi

Bagley ve grubu (1971), fiziksel (polar ve apolar) ve kimyasal etkileri temel olarak iki-bileşenli çözünürlük parametrelerini açıklamıştır. δ_v terimi; hacim-bağımlı ve fiziksel etkilere (polar ve apolar) uyan sıvı hal enerjinin ifadesidir. İç basıncın (π) deneysel metodlarla türetilmesinden elde edilmiştir. Diğer terim artan (residual) çözünürlük parametresidir (δ_r) ve kimyasal etkilerin (özellikle H-bağı etkisi) arındırılmasından sonra elde edilmiştir.

Bagley ve grubu (1971), hacim-bağımlı (δ_v) ve asosiasyon-bağımlı (δ_a) bileşik çözünürlük parametrelerini aşağıdaki gibi tanıtmıştır:

$$\delta_v^2 = \pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad \delta_v = (\delta_d^2 + \delta_p^2)^{1/2} \quad (2.10)$$

$$\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (2.11)$$

δ_v 'ye karşı δ_h bağlantısını açıklayan diyagram da Bagley diyagramı olarak adlandırılmıştır [96].

Bazı durumlarda δ_p ve δ_h (asosiasyon etkileşimleri) ortaklaşarak eşitlik 2.11'deki asosiasyon-bağımlı (δ_a) çözünürlük parametresini tanımlar. Bu terim Blanks ve Prausnitz'in (1964) "polar çözünürlük parametresi"ne eşdeğerdir [100].

Bagley ve grubu (1971) yaptıkları termodinamik yaklaşımlarla δ_d ve δ_p 'nin birbirine yakın özellikler gösterdiğini, δ_h 'in ise onlara oranla daha farklı bir özellikte olduğu sonucuna varmışlardır. Eşitlik 2.10'daki δ_v , hacim-bağımlı bir değer olup polar ve apolar etkileri kapsamaktadır. Yine aynı eşitlikteki parametreleri ise, δ_v 'ye karşı δ_h bağlantısını açıklayan Bagley diyagramında tanıtmışlardır [100].

Bu parametreler ile türetilen diğer tüm kombinasyonlar aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir:

$$\delta_t^2 = \overbrace{\delta_d^2 + \delta_p^2}^{\delta_v^2} + \underbrace{\delta_h^2}_{\delta_a^2} \quad (2.12)$$

Şuanda δ_v - δ_h diyagramının, polimer-çözücü etkileşimlerini en iyi açıklayan ifade olduğu bilinmektedir [95].

Çözünürlük verilerini açıklayan diğer 2-D metodlar ise; Henry, δ_p - δ_h diyagramı, [101] ve Hoernschemeyer, δ_h - δ_t veya δ_p - δ_t diyagramı tarafından öne sürülmüştür [102].

Çözünürlük parametresi bileşenleri , δ_d , δ_p , δ_h (onların kombinasyonları δ_v ve δ_a) kısıtlı sayıdaki çözücüler için bilinmektedir. Bu nedenle bu değerleri hesaplayabilecek metodlar oldukça değerlidir.

Polar bileşen olan δ_p 'nin dipol moment (μ) ve H-bağı bileşeni olan δ_h 'ın H-bağı sayısı (Δv) ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Bu değerler de kısıtlı sayıdaki çözücüler için bilindiğinden çok kullanışlı değildir. Daha kullanışlı metodlar, çözücülerin moleküler yapılarından yola çıkılarak oluşturulmalıdır.

2.5.4. Hansen Üç-Bileşenli Çözünürlük Parametreleri

Hansen (1967a, 1983) öncelikli olarak polimer-sıvı etkileşimleri açıklamak amacıyla, Hildebrand parametrelerini genişletmesiyle oluşan yeni bir metod öne sürmüştür.

Hansen'a göre buharlaşma iç enerjisindeki toplam değişim, ΔE_v , H-bağı katkısı (ΔE_h), dipol etkileşimler (ΔE_p) ve dispersiyon etkileşimlerinden (van der Waals ya da London) (ΔE_d) gelen katkılardan oluşmaktadır:

$$\Delta E_{coh} = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13'ü molar hacme (v) bölersek;

$$\frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta E_d}{V} + \frac{\Delta E_p}{V} + \frac{\Delta E_h}{V} \quad (2.14)$$

($\bar{\delta}_j = \Delta E_j / v$)^{1/2}, j=d, p, h iken asosiasyon bağları, H-bağı ve indüklenmiş-dipol değerlerinde çeşitlilik yaratılabilmektedir [102]. Buradan hareketle toplam çözünürlük parametresi ($\bar{\delta}_t$), d, p, h üç-boyutlu ortamda (3-D) bir vektör olarak düşünülebilir. Eşitlik 2.6'da bileşenler açısından vektörlerin büyüklükleri verilmiştir [103]. Bu üç bileşen aritmetiksel bir katsı sağlamasa da ortogonal eksenlerde vektör olarak uzanırlar. Böylece, vektör yarıçapının son-noktası Hildebrand çözünürlük parametresini ($\bar{\delta}_t$) 3-D ortamda tanımlamış olur. Polimerin çözünürlük parametresi, üç boyutlu ortamda bir küre olarak temsil edilmektedir. Kürenin merkezindeki değer, polimerin çözünürlük parametresi değerini göstermektedir [97].

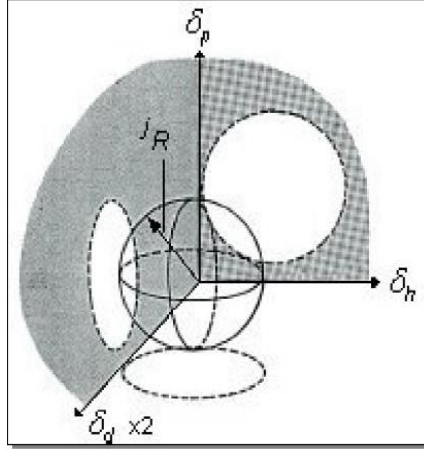
Çözücü için verilen $\bar{\delta}_{d,\zeta}$, $\bar{\delta}_{p,\zeta}$, $\bar{\delta}_{h,\zeta}$ değerleri kullanılarak çizilen küre diyagramına, polimer için verilen $\bar{\delta}_{d,P}$, $\bar{\delta}_{p,P}$, $\bar{\delta}_{h,P}$ değerleri düşer ise polimerin çözüneceği, deneysel olarak da saptanmıştır. Bu nedenle Hansen'ın teorisi " *benzer benzeri çözer* " ilkesinin grafiksel bir yansıması olarak da düşünülebilir.

Hansen metodunda, grafiksel olarak polimer-çözücü etkileşimlerini açıklamak için 3-D yapılar gerekmektedir. Ancak uygulamalarda 3-D'nin pratik olmaması nedeniyle 2-D metodlar tercih edilmektedir. Daha basit grafiksel anlatım amacıyla "çözünürlük alanı", $\bar{\delta}_p$ 'ye karşı $\bar{\delta}_h$, 2-D diyagramına indirgenmiştir. Bu grafikler genel anlamda kullanışlı kabul edilebilir. Çünkü dispersiv bileşen parametresi ($\bar{\delta}_d$) birçok çözücü için oldukça benzerdir [104].

Hansen üç-bileşenli 3-D çözünürlük diyagramında, saf bileşenin özelliklerinden elde edilen parametre değerleri kullanılarak, polimer ya da sıvı bir nokta olarak gösterilir [105]. Çözücü ve çözünen koordinatları arasındaki mesafe çözünürlük bölgesi olarak karakterize edilir [106,107]. Her çözünen madde (j), çözünürlük küresi içerisinde Hansen parametreleri ile tanımlanarak gösterilir. Koordinatlar, etkileşim yarıçapı, iR , ve eşitlik 2.16 kullanılarak belirtilir. Çözünmenin olabilmesi için; sıvının (i) iR (${}^i\bar{\delta}_d$, ${}^i\bar{\delta}_p$, ${}^i\bar{\delta}_h$), çözünürlük küresinin (${}^j\bar{\delta}_d$, ${}^j\bar{\delta}_p$, ${}^j\bar{\delta}_h$) merkezinden uzaklığının, etkileşim yarıçapından (iR) daha küçük olması gerekmektedir.

$$R^{ij} = [4(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2]^{1/2} \quad (2.15)$$

$$A^{ij} = (\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + 0.25[(\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2] \quad (2.16)$$



$$R^{ij} = \delta_s - \delta_p = [a(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + b(\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + b(\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2]^{1/2} \quad (2.17)$$

Eğer çözücü ve çözünen arasındaki mesafe, Hansen koordinatlarını (i i R ' y i) aşarsa, iki bileşen çözümler değildir ya da şişme beklenenden azdır. Bazı araştırmacılar polarite ve H-bağı terimleri için 2-D grafikleri kullanmışlardır. Ancak bu durum geniş dispersiyon katkısı içeren maddeler için yanıltıcı olabilir. Barton (1983) birçok model ve çevre eğrisi haritası (contour map) örnekleri vermiştir [107]. Eşitlik 2.17'deki i R mesafesi ile çözünenin çözümlülük küresinin i R mesafesi karşılaştırılabilir. Eğer i R < i R ise çözünen j , sıvı i 'de yüksek çözünme eğilimindedir.

$$R^{ij} = A^{ij1/2} = (\delta_{d,i} - \delta_{d,j})^2 + (\delta_{p,i} - \delta_{p,j})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,j})^2]^{1/2} \quad (2.18)$$

Hansen ve Anderson (1988) i R / i R oranını bağıl enerji-farkı olarak tanımlamışlardır. Bu değerin 1.0 'ın altında olması durumunda i , j için çözücü olabilmektedir. Oranın birden büyük olması, giderek kötüleşen çözümlüyü gösterir (Eşitlik 2.19). Bu oranın kullanıldığı, maddelerin biyolojik etkileşimine dayanan uygulama alanları bulunmaktadır [108].

$$\text{Bağıl enerji-farkı} = iR / iR \quad (2.19)$$

Bağıl enerji-farkının sıfır olduğu durumlarda enerji farkı yoktur. Bu sayının birden küçük olması yüksek ilgiyi; bire yakın ya da eşit olma durumu (sınır durumu) ise giderek azalan ilgiyi göstermektedir [109,110].

Yarı-deneysel doğasına rağmen, 3-D çözümlülük parametresi, özellikle boya endüstrisine; ekonomik, ekolojik ve güvenlik kısıtlamalarına uygun çözümlü

seçiminde büyük bir fayda sağladığını kanıtlamıştır. Polimer ve çözücünün δ 'larının neredeyse mükemmel eşleştiği, polimerin henüz çözünmediği (δ vektörlerinin aynı büyüklükte ancak farklı yönlerde olduğu durum), ya da iki uygun olmayan çözücünün karıştırılarak uygun çözücü haline geldiği durumları açıklama yeteneğine de sahiptir [103].

2.5.5. Çözünürlük Parametresi Hesaplama Yöntemleri

Polimerler uçuculuğa ve dolayısıyla da buharlaşma entalpisine sahip değildir. Bu nedenle de polimerler için Hildebrand parametresi hesaplanamamaktadır. Konuyla alakalı dolaylı yöntemler aşağıda açıklanmıştır [107]:

2.5.5.1. Dolaylı Yöntemler

Polimerlerin çözünürlük parametresi hesaplama teknikleri: Çözünürlük testi [111], osmotik basınç [112], şişme değerleri [111,116], turbidimetrik titrasyon [117,118], spesifik hacim [119] ve Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu (MALDI) [120] olarak sıralanabilir.

2.5.5.2. Korelasyon Yöntemleri

Kırılma indisi [121,122], dipol moment [121], H-bağı parametresi [123], yüzey gerilimi [124], dielektrik sabiti [125] ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri [126] bazı korelasyon yöntemleri olarak sıralanabilir.

2.5.5.3. Atomik Grup Katkıları Yöntemi

Grup katkıları yöntemi, çözünürlük parametreleri hesaplamaları için kullanılan diğer bir ve diğerlerine göre daha basit olan yöntemdir [127-130, 88, 112]. Bu teknik, farklı fonksiyonel grupların termodinamik özelliklere olan katkısına dayanmaktadır [131]. VKH (1972), Fedors (1974) ve Barton (1983) bu teknikleri yeniden düzenlemiş ve grup katkılarını gösteren tablolar oluşturmuşlardır. Çözücülerin ve polimerlerin molar hacimleri de bu yöntem ile hesaplanabilmektedir.

Small (1953), Hoy (1970), van Krevelen (1965) ve VKH (1967)'in grup katkı değerleri en kapsamlı olanlardır. Small'un değerleri buharlaşma ısı, Hoy'un değerleri ise buhar basıncı ölçümlerinden türetilmiştir. VKH'in grup katkısı değerleri ise polimerlerin kohesiv enerji verilerine dayanmaktadır [107].

a) Fedors Grup Katkıları (1974)

Fedors atomik katkı ve grup artışlarını kullanarak bir sistem geliştirmiştir. Bu sistem, çözücülerin ve yüksek molekül ağırlıklı amorf polimerlerin hem çözünürlük parametrelerinin hem de molar hacimlerinin bulunmasına yardımcı olmaktadır ve sadece molekülün kimyasal yapısına ihtiyaç duymaktadır.

b) Small Grup Katkıları Yöntemi (1953)

Polimerlerin çözünürlük parametrelerini hesaplamak amacıyla Small öncü bir çalışma gerçekleştirmiştir. Hesaplamalarında, kohesiv enerji yoğunluğu değerlerini, molar hacimleri ve tekrarlanan birimin molar ilgi sabitini kullanmış; sonuç olarak toplam çözünürlük parametresini hesaplamayı başarmıştır. Daha sonraları, algoritmik hesaplamaların geliştirilmesiyle çözünürlük parametresi bileşenleri daha kolay değerlendirilebilmektedir.

Small toplam çözünürlük parametresi hesaplamaları için üç farklı eşitlik önermiştir:

$$\delta_t = \left(\frac{\Delta E_i^V V_i}{V_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

$$\delta_t = \left(\frac{\sum F_j}{V_i} \right) \quad (2.21)$$

$$\delta_t = \frac{\rho_i \sum F_j}{M_i} \quad (2.22)$$

(δ_t ; toplam çözünürlük parametresi, E_i^V ; tekrarlanan birimin kohesiv enerjisi, V_i ; tekrarlanan birimin molar hacmi, ρ_i ; polimerin yoğunluğu, F_j ; tekrarlanan birimin molar ilgi sabiti, M_i ; tekrarlanan birimin molekül ağırlığı)

Mevcut deneysel veriler kanıtlamıştır ki, kimyasal yapıları baz alan basit sistemlerle çözünürlük parametresi bileşenlerinin değerlerini kesin olarak saptamak mümkün değildir. Özellikle polarite ve H-bağı içeren farklı yapısal grupların etkileşimleri karmaşıktır ve basit kurallara uymamaktadırlar.

c) Hoftzyer ve van Krevelen Grup Katkıları Yöntemi (VKH) (1976, 1997)

Çözünürlük parametresi bileşenleri, grup katkıları kullanılarak aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (2.23)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (2.24)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (2.25)$$

F_d ; dispersiyon bileşenini, F_{pi} ; polar etkileşimleri gösterirken E_{hi} ise H-bağı enerjisini ifade eder.

d) Hoy Grup Katkıları Yöntemi (1985, 1989)

Hoy da Small'un yöntemini genişletmiş ve buna ek olarak "bukalemun tarzı" olarak adlandırdığı, çevrelenen ortama uyum sağlayan (dimerizasyon (örneğin; karboksilik asitler) veya intermoleküler H-bağı (örneğin; glikol eterler)) maddeleri tanıtmıştır.

Hoy aynı zamanda apolar, polar ve H-bağı parametrelerini yarı-deneysel yöntemlerle hesaplamıştır [94].

e) Askadskii Yöntemi (2003)

Askadskii (2003) çözünürlük parametresi bileşenlerine girmeden önce, polimerlerin toplam çözünürlük parametresi hesaplamalarını açıklayan bir kitap yayınlamıştır. Askadskii toplam çözünürlük parametresi değerini aşağıdaki eşitlik ile tanımlamıştır:

$$\delta_t^2 = \frac{\Delta E^*}{N_A \sum_i \Delta^W V_i} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta^W V_i^*} \quad (2.26)$$

Buradaki ΔE^* değeri, çözücünün ya da polimerin tekrarlanan biriminin kohesiv enerji yoğunluğudur. Small ve diğer algoritmik hesaplamaları öne süren kişilerin aksine Askadskii, molar hacim yerine van der Waals hacmini ($^W V_i$) kullanmıştır. Askadskii yöntemindeki bir diğer ayırım ise; diğer yöntemlerde tekrarlanan

birimlerdeki grupların kohesiv enerji katkıları alırken, bu yöntemde atomların kohesiv enerji katkılarının alınmasıdır.

2.5.6. Polimer-Çözücü Sistemleri için Çözünürlük Parametresi Farkı

Verilen polimer için çözünürlük alanı, bir nokta ve etrafındaki küre olarak çizilebilir.

Genel olarak;

- (i) Küre içinde bulunan çözücü, polimer için doğru çözücüdür,
- (ii) Küre dışındaki çözücü, polimer için doğru çözücü değildir,
- (iii) Küre sınırında bulunan çözücü, polimerle kısmi karışabilirlik gösterebilir.

3-D analizler, özellikle boya ve kaplama endüstrisi başta olmak üzere birçok mühendislik sorununu çözüme yardımcı olmaktadır [132].

2-D grafiklerde, çözünürlük derecesi (çözücü hacmi başına düşen polimer hacmi) sayılarla gösterilir. Çözünürlük bölgesi, yaklaşık olarak yarıçapı 5δ -birim olan bir çemberle sınırlanır ve merkeze olan uzaklık azaldıkça çözünürlük artar.

İyi bir çözünürlük için $\Delta\delta$ değeri (≤ 5) olmalıdır (van Krevelen, 1997).

2.5.7. Polimer Çözünürlük Kriteri

2.5.7.1. Çözünme Süreci

Polimerlerin çözünmesi, endüstrideki uygulamaları (mikrolitografi, membran bilimi, plastiklerin geri dönüşümü, ilaç salınım vb.) sebebiyle polimer bilimi ve mühendislik alanlarında oldukça önemlidir. Polimer olmayan malzemelerin aksine polimerler, hemen çözünmezler ve çözümleri ise polimer zincirlerinin karmaşıklığı ya da polimer-çözücü ara yüzündeki zincir tabakası difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir [110]. Polimerlerin çözünmesi iki basamakta gerçekleşen yavaş bir süreçtir. İlk olarak, çözücü, polimer zincirleri arasına girerek şişmiş bir jel yapısı oluşturur. Arkasından, çapraz-bağlanma, kristalinite ya da H-bağı nedeniyle oluşan polimer-polimer arasındaki bağlar güçlenir. Ancak, çözücü-polimer arasındaki güçlü etkileşimler polimer-polimer arasındaki etkileşimleri yenersen ikinci basamak gerçekleşir. Bu durumda, jel kademeli olarak parçalanarak gerçek bir çözelti haline gelir. Sadece bu basamak çalkalama işlemi ile hızlandırılabilir. Yine de, çözünme süreci yüksek molekül ağırlıklı maddeler için çok yavaş (günler veya haftalar) olabilir [133].

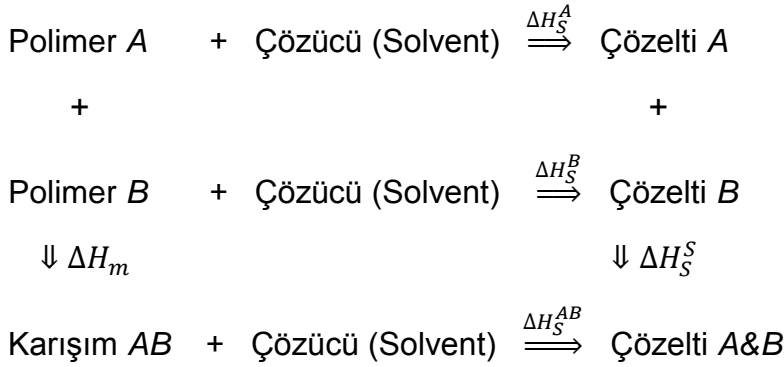
2.5.7.2. Polimer Yapısı ve Çözünürlük

Polimer sistemlerindeki çözünürlük ilişkileri daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre; polimer ve çözücü arasındaki boyut farkı, sistemin viskozitesi, polimerin yapısı ve molekül ağırlığı nedeniyle daha karmaşıktır. Koşulların değiştirilmesiyle (çözücünün yapısı ya da sıcaklık) polimer çözünürlüğü hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir. Daha önce de söylendiği üzere polimerin topolojisi çözünürlüğün belirlenmesinde yüksek önem taşımaktadır. Çözünürlük teorisi, polimer çözeltilerinin termodinamiği temel alındığında, oldukça geliştirilmiştir.

2.6. Karışma (çözünme) Isısı

Karışma ısısı ölçümleri üzerindeki tartışmalar, polimerlerin çözünme ısısı tayininden elde edilen entalpi değerleri ele alınmadan tamamlanmış sayılmamaktadır. Bu yaklaşım, çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır.

Teorik olarak iki polimerin karışım entalpisi, karışımı içeren her bir bileşenin uygun çözücüde çözünmesiyle ortaya çıkan ısının/alınan ısının direkt olmayan yollarla ölçülmesiyle bulunabilir. İki polimerin karışım entalpisi Hess Yasası tarafından hesaplanabilmektedir [134]:



Bu döngüde, bileşen i'nin çözünme ısısı (ΔH_S^i) ve hesaplanması istenen karışım entalpisi (ΔH_m) aşağıda verilen eşitlikten bulunabilmektedir:

$$\Delta H_m = \Delta H_S^A + \Delta H_S^B + \Delta H_S^S - \Delta H_S^{AB} \quad (2.27)$$

Çözeltinin yeterince seyreltik olduğu durumlarda, ΔH_s değeri ihmal edilebilmektedir. Görüldüğü üzere döngü, karışımı oluşturan her bir polimer ve polimer karışımı için ikisini de çözebilecek ortak bir çözücünün bulunmasını içermektedir. Bunlara ek olarak, karışım bileşenleri olan A ve B'nin uygun şekilde

hazırlanması gerekmektedir. Karışım morfolojisinin hazırlanma metodları ile ilişkili olduğu (faz diyagramları açısından) ve bunlara bağlı olarak çözünme ısısı sonuçlarının da etkilendiği herkes tarafından kabul edilen bir gerçektir. Hess Yöntemi ile ilgili diğer bir durum ise, polimerlerin diğer sistemlere oranla daha yavaş çözünmesidir. Bu sorunu çözenin en iyi yolu, düşük konsantrasyonlar kullanarak viskozite etkisini minimize etmektir. Ancak yaklaşımın bir dezavantajı, çözünme entalpisinin karışım entalpisine oranla daha büyük olması nedeniyle hassasiyete etki etmesidir.

Selüloz diasetat – PVP karışımının [135] çözünme ısısı ile mekanik olarak karıştırılmış iki bileşenin karışma ısıları arasındaki farkı ölçebilen basitleştirilmiş bir metod kullanılmıştır. Hess Yasası sonuçları, değerler aynı olmasa bile oldukça yakındır ve kullanıma uygunluğunu göstermiştir [136].

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altındaki sıcaklıklarda yapılan seyreltme ölçümleri sonucunda bazı deneysel sorunlar (örneğin termal geçmişinden gelen ve hal değişiminden gelen) ortaya çıkmıştır. Camsı polimerin belli bir çözücüde çözünme süreci iki aşamada gerçekleşir: camsı halden katı (kauçuğumsu hal) geçiş ve katı halin çözücüde çözünmesi. Bu nedenle, sıvı haldeki karışımın entalpisini, camsı ve katı haldeki spesifik değerlerle düzeltilmelidir ve bu düzeltme ölçülebilir büyüklükte olmalıdır. Gereken düzeltme faktörü: $-\Delta C_p \Delta T$ 'dir. ΔT ; T_g ile çözünme ısısı arasındaki fark ve ΔC_p ; camsı ve kauçuğumsu hal arasındaki ısı kapasitesi değişimidir. Bu düzeltme ek olarak, polimerlerin ve karışımın T_g ve ısı kapasitesi ölçümlerini gerektirmektedir.

Hess Yasası yaklaşımı; polivinilnitrat (PVN) – polivinilasetat (PVAc), PVN-EVA ve PPO-PS gibi birçok polimer çiftine uygulanmıştır. Tüm çiftler ekzotermik karışma gösterirken, gözle görülebilen karışabilirlik ile de uyum sağlamışlardır. Çözünme yoluyla ölçülen karışma entalpisini, polimerlerin molekül ağırlıklarından (M_w) etkilenmekte, uç grup ve polidispersite etkisi molekül ağırlığını değiştirmektedir. Bu özellikler avantaj olabildiği gibi dezavantaj (eğer polimer iyi karakterize edilmemişse hatalı veya karmaşık sonuçlar gözlenebilir) da olabilmektedir. PEO ve farklı molekül ağırlığına sahip fraksiyonlanmış PVAc karışımının entalpisini 70 °C'de sikloheksanon içinde ölçülmüştür. Negatif karışım entalpisini değeri, temas enerjisi, etkileşim parametresi ve aşırı (excess) hacim değerleri sadece düşük molekül

ağırlığına sahip fraksiyonlanmış PVAc içeren karışımda ölçülebilmektedir. Bu sonuçlar PEO-PVAc sistemlerinin karışabilirliğinin molekül ağırlığına fazlasıyla bağlı olduğunu göstermiştir [137].

Sonuç olarak, karışma entalpisinin bilinmesi polimer-polimer karışabilirliğini açıklamada kritik bir rol oynamaktadır. Karışabilirliğin gerçekleşmesi için; tercih edilen (olumlu) etkileşimlerin, tercih edilmeyen dispersiv etkileşimlerden kuvvetli olması gerekmektedir. Analog kalorimetreler de etkileşim enerjilerinin ölçümünde direkt bir metod olarak kullanılmaktadır ve elde edilen veriler sayesinde hangi polimer çiftlerinin karışabilir olduğu tahmin edilebilmektedir [137].

2.7. Çözelti Kalorimetresi

Çözelti kalorimetresinde, çözeltinin ısı (ΔH_{sol}) çözünen maddenin (genellikle bir katı) bir sıvı içinde çözünmesi ile kaydedilmektedir. Bu tarz ölçümler, ilaçların ön-formülasyonları sırasında, yardımcı ilaç etken maddelerinin fiziksel karakterizasyonuna izin vermeleri ve yeni teknikler oluşturmaları sebebiyle oldukça önemlidir. Son literatür örnekleri; polimorf tespiti (Souillac ve grubu, 2002) ve stabilite sıralaması (Willson ve Sokoloski, 2004), türler arası etkileşimlerin araştırılması (Arnot ve grubu, 2004; Chadhave grubu, 2002 ve Chadha ve grubu, 2004), amorflik içeren maddelerin analizi (Harjunen ve grubu, 2004 ve Hogan ve Buckton, 2000) ve lipozomların düzenlenme çalışmalarını (Barriocanal ve grubu, 2004) kapsamaktadır.

Çözelti kalorimetresi tasarımının piyasada mevcut iki tipi vardır: semi-adyabatik prensibine göre çalışan cihazlar (reaksiyonla beraber değişen sıcaklığı kaydederler) ve ısı-iletimi prensibine göre çalışan cihazlardır (reaksiyonlar beraber değişen gücü (power) doğrudan kaydederler). Bu cihazların duyarlılıkları, çözünenin ve çözücünün miktarları deneye göre değişebilmektedir (semi-adyabatik cihazlar genellikle daha az duyarlıdır ve daha büyük örnek hacimleri gerektirir). Bunlara ek olarak, ısı-iletimi tipi cihazların verilerine dinamik düzeltme (sistemin termal eylemsizlik etkisini ortadan kaldırır) yapmak mümkündür böylece "ham" ve "düzeltmiş" veriler elde edilebilmektedir. Ham veriler cihazın gerçek ölçümünü yansıtırken, düzeltilmiş veriler gerçek-zamanlı cevapları yansıtmaktadır. Bu sebeplere bağlı olarak, her örnek ve durum için doğru ve uygun cihazı seçmek hayati önem taşımaktadır [138].

2.7.1. Çözelti Kalorimetresi Çeşitleri

Semi-adyabatik ve ısı-iletimli kalorimetreler farklı prensiplere göre çalışmaktadırlar. Bu prensipler çeşitli kişi ve çalışma grupları tarafından incelenmiştir (Hill ve grubu 1969, Bastos ve grubu, 2003 ve Yff ve grubu, 2004).

2.7.1.1. Semi-adyabatik Çözelti Kalorimetreleri

İdeal bir adyabatik kalorimetrede, kalorimetrik küvet ve çevresi arasında hiçbir ısı değişimi yoktur. Dolayısıyla kap içindeki ısı artışı (ekzotermik süreç) ya da ısı azalışı (endotermik süreç) ile örneğin kendi sahip olduğu ısı içeriği bir değişime uğramaz. Isıdaki değişim, üründeki ısı değişimine ve deneysel olarak hesaplanmış bir orana (sistemin ısı kapasitesini etkileyen kalibrasyon sabiti, ϵ) eşittir. Bu oran ise genellikle elektriksel kalibrasyon ile hesaplanmaktadır. Uygulamada, gerçek adyabatik koşulları sağlamak oldukça zordur ve genelde çevrede bazı ısı sızıntıları olmaktadır. Önceki çalışmalarda kullanılan Thermometric SolCal'da olduğu gibi, bu ısı sızıntısı kalorimetre halinde tasarlanmış ise (Yff ve ark., 2004), sistem yarı adyabatik prensipte çalışır (ya da isoperibol) ve doğru verileri elde etmek için düzeltmeler yapılmalıdır. Bu düzeltmeler genellikle (en yaygın Regnault-Pfaundler yöntemi) Newton'un soğutma kanuna dayanmaktadır [138].

2.7.1.2. Isı-iletim Kalorimetreleri

Isı-iletim kalorimetreleri sistemin sabit sıcaklıkta kalmasını sağlayan soğutucular (heat-sink) ile çevrilidir. Küvet ve soğutucu arasında termofil (thermopile) denilen bir duvar bulunmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan ya da absorplanan ısı, kantitatif olarak soğutucu ile yer değiştirir. Termofiller bunların üzerinden akan güçle orantılı bir sinyal oluşturur; bu sinyal hücre sabiti ile çarpılır (elektronik kalibrasyon ile ölçülür) ve güce karşı zaman grafiğine dönüştürülerek kaydedilir. Isı-iletim kalorimetreleri, sistemi her zaman dengede tutan soğutucuya sahip olması dolayısıyla, sistemin dengeye gelmesi için (semi-adyabatik kalorimetrelerde gereklidir) 30 dakikalık süreye ihtiyaç duymaz. Bunlara ek olarak, termofillerin yüksek duyarlılığa sahip olması kütleye daha az örneğe ihtiyaç duyulmasını sağlar. 20 ml hacme sahip termometrik mikro çözelti ampulleri kullanılması durumunda, örnek ağırlığı 20 mg'a kadar çıkarılabilir ancak genel kullanım aralığı 1-3 mg'dır.

Bu kalorimetrelerin kullanımındaki diğer önemli husus, dinamik düzeltme verileridir. Bu düzeltmelerin amacı termal eylemsizlik etkisini sistemden

çıkarmaktır. Ancak sinyal/gürültü (S/N) oranını veren verilerin iyileştirilmesini sağlayan dinamik düzeltme sonuçları, pik alanlarının hassas şekilde hesaplanabilmesiyle, çözünme sürecindeki standart sapmaları azaltmaktadır.

Titan eşitliğinden türetilen TAM dinamik düzetmesinin kullanıldığı durumlarda:

$$P_C = P_R + (\tau_1 + \tau_2) \frac{dP_R}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 P_R}{dt^2} \quad (2.28)$$

(P_R ve P_C sırasıyla ham ve düzeltilmiş güç değerleri ve τ_1 ve τ_2 sırasıyla cihazın birinci ve ikinci zaman sabitleridir) toplam ısı-değişimi, ham ve düzeltilmiş veriler için kaydedilebilir ve ideal durumlarda bu iki değer aynı olmalıdır (Randzio ve Suurkuusk, 1980) [138].

2.7.2. Kalorimetre Kalibrasyonu ve Çeşitleri

Çözelti kalorimetresi farmasötik araştırma alanlarını da kapsayan çeşitli uygulamalarda kullanılmakta ve fiziksel karakterizasyon için hızla vazgeçilmez hale gelmektedir. Örneğin az miktarda amorflik (Hogan ve Buckton, 2000) içeren maddelerin polimorfolojisini ölçmekte (Souillac ve grubu, 2002b) ve ilaç-karbonhidrat ya da protein-karbonhidrat arasındaki etkileşimleri incelemektedir. Herhangi bir analitik prosedürün ilk şartı farklı laboratuarda elde edilen sonuçlarla doğrudan karşılaştırılabilir olmasıdır. Bu nedenle çözelti kalorimetresinin kalibrasyonunu test eden bir prosedür olmalıdır. İdeal bir test sistemi; güvenilir, kullanımı basit ve kullanımdan önce herhangi bir hazırlığa gereksinim duyulmayandır (Beezer ve grubu, 2001). Bu sebeplerden ötürü, çözelti kalorimetresinin kullanımı hakkında bazı tartışmalar olmuştur. Önerilen kalibrasyon örneklerinden bazıları; 0.1M HCl'de çözünmüş Tris (Hill ve grubu, 1969), suda çözünmüş KCl ya da NaCl (Archer ve Kirklin, 2000), suda çözünmüş 1-propanol (Olofsson ve grubu, 2000) şeklinde sıralanabilir. Bunlara ek olarak, kalorimetreden sağlanan deneysel değerlerle yapılabilecek çeşitli kalibrasyon örnekleri de bulunmaktadır. Örneğin; semi-adyabatik koşullarda kalorimetrede, başlangıç sıcaklığı kullanılarak çözelti entalpisi hesaplanabilir: (i) Regnault–Pfaundler metodu (Wadsö, 1966), (ii) Grafiksel esktrapolasyona dayalı Dickinson metodu (Wadsö, 1966), ve (iii) İntegrasyon bazlı metod (Willson, 2002). İntegrasyon metodundaki başlangıç sıcaklığı verisinin güç-zaman grafiğine dönüştürülebilmesi nedeniyle bu metodun araştırmalara ekstra bir katkısı bulunmaktadır. Buna bağlı

olarak ilaç etken maddelerinin çözünme karakterizasyonlarının araştırılması da ilerleyen çalışmalar için düşünülmektedir [139].

2.7.3. Kalorimetre Kullanım Alanları

Daha önce teorisi belirtilen kalorimetrelerin başlıca kullanım alanları [140];

- Farmasötik uygulamalar

Polimorfoloji görüntüleme

İlaç uyumluluğu takibi

Amorfluk & Kristalinite tayini

- Malzeme bilimi uygulamaları

Deterjanlar için stabilite testleri

Enerji bilimi stabilite testleri

Madde-referans uyumu incelemeleri

Dolgu maddesi katılma süresi tayini

- Canlı bilimi uygulamaları

İlaç etkinliği uygulamaları (doz-salım-cevap etkinliği)

Farmasötiklerdeki moleküler reaksiyonlara bağlı bağlanma değerleri

Mikrobiyal aktivite araştırmaları

Mikroorganizma tespiti olarak sıralanabilmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının bu bölümünde, ilk olarak “Hansen Çözünürlük Parametreleri Hesaplama Programı” (Hansen Solubilty Parameter Programme) kullanılarak suda çözünebilen/biyo-uyumlu iki polimerin, Polietilen oksit (PEO) ve Polivinilpirolidon’un (PVP) çözünürlük parametresi değerleri hesaplanmıştır. Programdaki çözücü listesinden, seçilen polimerlerin çözünürlük parametrelerine uygun olan çözücüler bulunmuş ve polimer-çözücü etkileşimleri hakkında, sayısal değerler ve grafikler yardımıyla kimyasal ilgi profilleri oluşturulmuştur. Bir sonraki adımda, polimerlerin / polimer karışımlarının çözünme ısısı tayini için (çözünürlük parametreleriyle çözünme ısısının uyumlu olup olmadığını tespit etmek amacıyla) örnekler hazırlanmış ve çözelti kalorimetresinde gerekli ölçümler (optimizasyon koşulları: polimerlerin miktar ve karışma oranları, çözünme süresi ve uygun çözücü kullanımı) yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise, çözelti kalorimetresinde kullanılan polimer ve polimer karışımları kurutularak katı halde sırasıyla: İnfrared (FTIR), X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

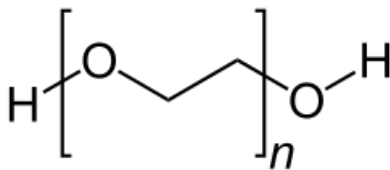
3.1. Materyaller

Çalışmada kullanılan polimerler ve çözücüler sırasıyla aşağıdaki Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

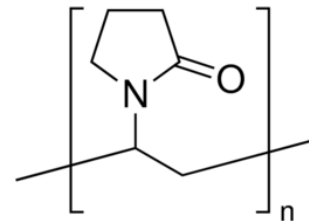
Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan polimerler

Polimer	Molekül ağırlığı (\overline{M}_w)	Firma, Katalog numarası
Polietilen oksit (PEO)	~ 10 000	Polysiences, 22567
Polivinil pirolidon (PVP)	~ 40 000 (30 K)	Sigma-Aldrich, 9003-39-8
Polimetakrilamit *	~ 5 000	Polysciences, 16144

*: Polimetakrilamit algoritmik çalışmalarda düşünülen bir polimerdi. Ancak seçilen çözücülerde Çözelti Kalorimetresi adımıyla yaşanan çözünme zorlukları nedeniyle deneylerde kullanılmamıştır.



Şekil 3.1 Polietilen oksit



Şekil3.2 Polivinilpirolidon

Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan çözücüler

Çözücü	Firma, Katalog numarası
1,4-Dioksan	Merck, K45643115 505
Double distile su	Sigma-Aldrich, 7732-18-5
Aseton	Merck, K281201113 033
THF (Tetrahidrofuran)	Sigma-Aldrich, SZBD3380V
Metanol	Sigma-Aldrich, SZBD30SV
Etanol	Sigma-Aldrich, SZBD234MV
DMF (Dimetilformamit)	Merck, K31510234
DCM (Diklorometan)	Sigma-Aldrich, SZBC337SV
Kloroform *	Sigma-Aldrich, SZBD2740V

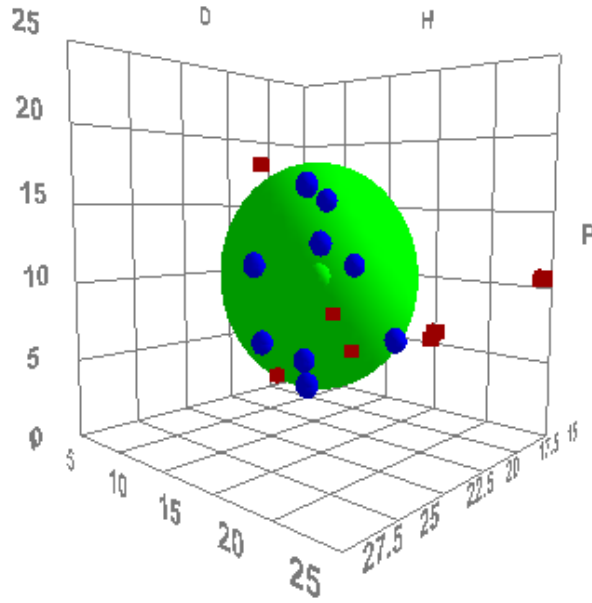
*: Kıрма ampullerini kapamaya yarayan silikonu çözdüğü için deneylerde kullanılmamıştır.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

Çözünürlük parametrelerinin hesaplanması için, ilgili çalışmalarda, birçok yaklaşım kullanılmıştır/kullanılmaktadır. Ancak bu yaklaşımlar, daha çok manuel hesaplamalara dayanmakta olup, buna bağlı olarak da yüksek hata payı içermektedirler. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, bilgisayarlarda çok sayıda yazılım kullanılmakta ve bu alanda güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. "Hansen Çözünürlük Parametreleri Hesaplama Programı" da Hesaplamalı Kimya alanında oldukça kullanılan kapsamlı ve kullanışlı bir program olarak güncel çalışmalarda yerini almaktadır

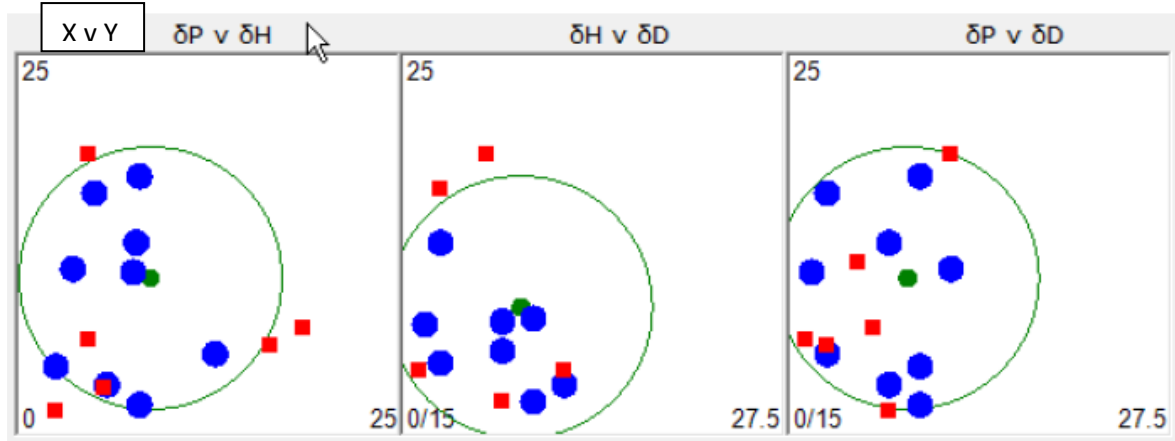
Bu çalışmasında kullanılan bu program, Steven Abbott, Charles M. Hansen ve Hiroshi Yamamoto tarafından geliştirilmiş bir programdır. Program, 4.1.07 Sürümü, bir e-kitap (e-book), yazılım ve polimer ile çözücülere ait verileri içermektedir. Kullanılan yazılım sayesinde daha önce teorik kısımda da anlatılmış olan 3D diyagram kolayca çizilebilmektedir Örnek bir 3D diyagram aşağıdaki Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 3D Hansen Diyagramı

Örnek diyagramda gösterilen yeşil küre yapının (bu çalışmada polimer) 3D görünümünü, diğer noktalar ise seçilen çözücülerin yapıya göre 3D dağılımlarını göstermektedir. Burada, küre içine düşen mavi daireler yapı için *iyi çözücüleri*, küre dışındaki kırmızı kareler ise *kötü çözücüleri* göstermektedir. Merkeze en yakın mavi daire, yapı için en iyi çözücü olarak görülmektedir. Bazı durumlarda mavi daireler küre çizgisinin tam üzerine düşebilmektedir. Böyle bir durumda bu çözücüler, çözünme-çökme dengesini sağlayan *theta çözücüsü* olarak adlandırılmaktadır. Küreden uzaklaştıkça, kırmızı karelerin yapıyı çözmekte zorlandığı, en uzaktaki karenin ise en kötü çözücü (yapıyı çözmediği) varsayılmaktadır.

Diyagramda “D” dispersiyon, “H” H-bağı ve “P” ise polarite davranışlarını/kuvvetlerini (sayısal değerleriyle birlikte) karakterize etmektedir. Ancak, çok fazla çözücünün gösterildiği 3D diyagramlarda bazı karışıklıklar / izleme zorluğu oluşabilmektedir. Bunu önlemek ve sistemi daha net ve basit anlatabilmek için, 3D diyagramlara göre daha kullanışlı olan 2D diyagramları da verilmiştir (şekillerde belirtilen skala uzunlukları da isteğe bağlı olarak değiştirilebilmektedir). Örnek bir 2D diyagram aşağıdaki Şekil 3.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 2D Hansen Diyagramları

Çalışmada öncelikle kullanılacak polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için polimerlerin programda tanımlanmasını sağlayan "smile" adı verilen kodlamalar kullanılmıştır. Bu kodlamalar sayesinde polimere ait çözünürlük parametreleri (alt parametreler ve toplam parametre), erime ve kaynama noktaları, kırılma indisi (RI), yoğunluk, molar hacim ve molar kütle bulunabilmektedir.

Kullanılan polimerlere ait program görüntüleri aşağıda verilmiştir. Polimerlere ait kodlar kırmızı, çözünürlük parametresi değerleri mavi ve diğer özellikler ise yeşil çerçeveli bölgelerde vurgulanmıştır.

Parameter	Value
SMILES or InChI input	O=C1NXCXCCC1
Formula	C6H11NOX2
InChIKey	-
FG# :24	CH2CH2_R 1
FG# :54	NHCO_R 1
FG# :110	CH2CH2CH2_R 1
Other predicted data	
Tc(K)	506.9
Pc(MPa)	6.027
MP (°C)	29.1
BP (°C)	279.7
RI	1.488
Density	1.041
MVol	108.7
MWt	113.2

Şekil 3.5 Polivinilpirolidon (PVP) program bilgileri

SMILES or InChI input
XOCCX

? Smiles & InChI ? Y-MB Full data to Clipboard S-P output -->SO File Convert

MP °C -97.9
BP °C 26.6
RI 1.334
Density 0.799
MVol 55.2
MWT 44.1

Formula C2H4OX2 InChIKey -

FG# :23 CH2CH2 1
FG# :30 O 1

Other predicted data
Tc(K)=192.5
Pc(MPa)=5.497
Vc(cc/mole)=151.9

δD 18.0
δP 8.2
δH 6.9
δHD/A 0.0/7.1
δTot 20.9

Şekil 3.6 Polietilen oksit (PEO) program bilgileri

Çözünürlük parametresi bulunan polimer daha sonra "solvent optimizer" bölümüne aktarılmaktadır. Bu kısımda, parametre değerleri bulunan polimerler için uygun çözücü listesi çıkarılmaktadır. Kullanım amacı doğrultusunda listeden farklı çözücüler seçilerek, oranları belirlenen çözücü karışımları da elde edilebilmektedir. Deneylerde kullanılan polimerlerin toplam çözünürlük parametreleri birbirine çok yakın olduğu için program aynı çözücü listesini vermektedir. Listenin bir görüntüsü Şekli 3.7'de verilmiştir.

Solvent Optimizer

Solvent	δD	δP	δH	δHD/A	MVol	Other Names	RER	Weight	Vol%	RED	AA
Acetonitrile	15.3	18	6.1	1.8/5.8	52.9		230	100		1.59	7.074
"N,N-Dimethyl Formami...	17.4	13.7	11.3	0.5/11.3	77.4	DMF	10	100		1.58	7.241
"1,4-Dioxane"	17.5	1.8	9	0.1/9.0	85.7		24	100		1.39	7.299
"1,4-Dioxane (High P)"	17.1	6.8	7.8	0.1/7.8	85.7		24	100		1.02	7.299
Aliphatic hydrocarbons	14	0	0	0.0/0.0	100		1	100		1.43	6.886
n-Amyl Acetate	15.8	3.3	6.1	0.0/6.1	148		67	100		1.12	7.334
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	7.1/11.7	103.8		0.6	100		1.73	7.582
n-Amyl Alcohol	15.9	5.9	13.9	8.2/11.2	108.6	n-Pentanol	14.8	100		1.84	7.458
2-Butanol	15.8	5.7	14.5	7.3/12.5	92		81	100		1.92	7.474
1-Butanol	16	5.7	15.8	9.7/12.4	92		43	100		2.05	7.838
t-Butyl Alcohol	15.2	5.1	14.7	6.2/13.3	96		160	100		2.00	7.133
n-Butyl Acetate	15.8	3.7	6.3	0.0/6.3	132.6		100	100		1.11	7.028
Aromatic hydrocarbons	18	1	3	0.0/2.0	100		1	100		0.93	6.976
Butyl Benzoate	18.3	5.6	5.5	0.2/5.5	178.1		0.3	100		0.76	7.596
Butyl Diglycol Acetate	16	4.1	8.2	0.0/8.2	208.2	BDGA; 2-(2-...	0.1	100		1.25	7.831
Benzyl Benzoate	20	5.1	5.2	0.1/5.2	190.3		0.1	100		0.91	7.499
?-Butyrolactone (GBL)	18	16.6	7.4	0.0/7.4	76.5	Dihydro-fura...	3	100		1.40	7.256
Caprolactone (Epsilon)	19.7	15	7.4	0.1/7.4	110.8	Oxepan-2-one	0.1	100		1.33	7.831
Dimethyl Isosorbide	17.6	7.1	7.5	0.1/7.5	150.1	DMI	0.01	100		0.95	9.405
n-Butyl Propionate	15.7	5.5	5.9	0.1/5.9	149.3		45	100		0.99	7.4
Cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	0.1/5.1	104.2		29	100		0.64	7.313
Cyclopentyl Methyl Ether	16.7	4.3	4.3	0.1/4.3	116.5	CPME	190	100		0.80	6.917
Diacetone Alcohol	15.8	8.2	10.8	2.9/10.4	124.3	4-Hydroxy-4-...	12	100		1.46	7.874
t-Butyl Acetate	15	3.7	6	0.1/6.0	134.8		280	100		1.20	7.071
Dibasic Esters (DBE)	16.2	6.5	8.4	1.2/8.3	159	Di-Basic Est...	1	100		1.16	7.237
Butyl Glycol Acetate	15.3	7.5	6.8	0.0/6.8	171.2		4	100		1.09	7.256

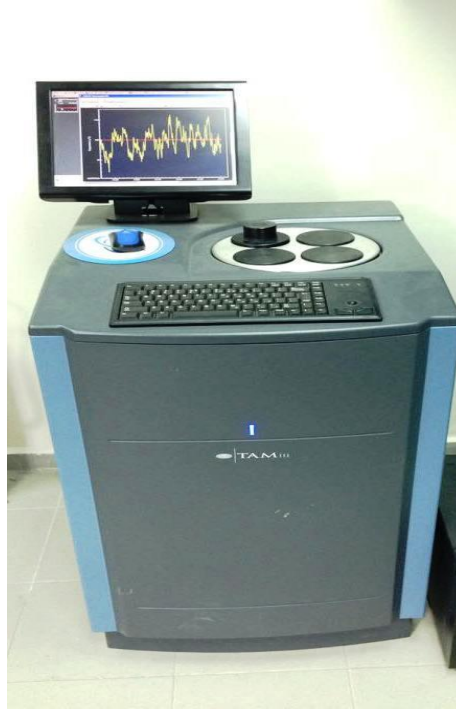
Solubility Graph Ctrl-Click to disable a solvent Only use bad solvents beyond R Search_Text C:\Us...\SO mix Dox ve 5-Flu (A-H).sof

Şekil 3.7 Çözücü listesi

Çözünürlük parametresi değerleri hesaplanan ve çözücüleri seçilen polimerler bir sonraki adımda 3D ve 2D diyagramlarına yerleştirilmiştir. Hesaplama bölümü tamamlanan polimerler kalorimetrik çalışmalar için hazırlanmıştır.

3.2.2. Çözelti Kalorimetresi Ölçümleri

TAM III Çözelti kalorimetresi, bir katı bir sıvıya ya da iki sıvı birbiriyle karıştığında ortaya çıkan çözünme ısısının tayinini gerçekleştirmektedir. Hassas çözelti kalorimetresi, tek-pozisyonlu, semi-adyabatik, bir çözünme ya da seyreltilme olduğunda ısı oluşturan/ısı tüketen durumlar için hassas ölçümler yapan bir cihazdır. Cihaz, en yüksek doğruluk ve hassasiyet için tasarlanmıştır ve genel termodinamik araştırmaların yanı sıra kantitatif analitik ölçümler için de kullanılmaktadır. Cihaz, 25 ya da 100 mL'lik küvetlere ve 80 °Cye kadar çıkabilen termostata sahiptir. Cihazın kalibrasyonu firma tarafından yapılmıştır.



Şekil 3.8 TAM III Çözelti Kalorimetresi

Deneyin başında, SolCal termostatikleştirme banyosu tipik olarak 200 mK (± 50 mK) sıcaklığında tutulur. Zamanla cihaz bu sıcaklığa yaklaşır ve ekstrapole edilen veriler toplanmaya başlanır. Ancak, çözünmeden gelen yanıtlar ve elektriksel kalibrasyonlar sistem (biri kırmadan önce biri sonra olmak üzere, sistemin ısı kapasitesini sabit tutmak için) banyo ile termal dengeye gelmeden yapılmalıdır. Çalışmalar da göstermiştir ki, uygulamalarda bu duruma ideal olarak 30 dakika

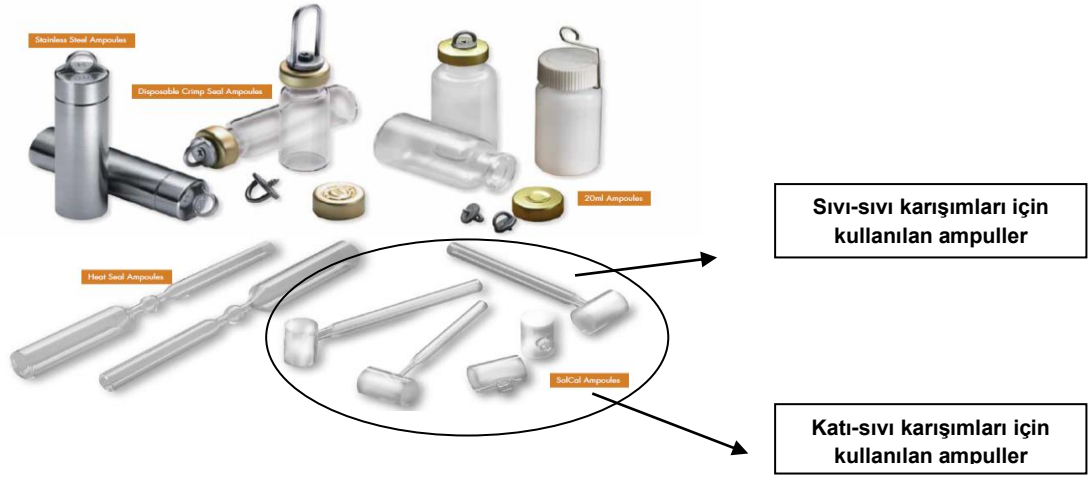
içinde ulaşılmaktadır. SolCal ölçüm hassasiyeti nedeniyle tipik olarak, nispeten daha büyük örnek hacimlerine ve çözücülere gereksinim duyar. Bu da yaklaşık olarak 20 mg örnek (ancak deneylerde önerilen miktar olan 0.1 g kullanılmıştır) demektir. Bu işlemden sonra örnek, sabit sıcaklığa gelen küvet içinde belirlenen süre boyunca çözünür ve sonuçlar istenilen skalada kaydedilir.



Şekil 3.9 TAM III küveti (25 mL) ve termostatı

Deneylerde ilk olarak, çözünürlük parametresi hesaplanan polimer örnekleri bu parametrelere bağlı olarak seçilen uygun çözücüler içerisinde çözünmek üzere hazırlanmıştır. Polimerler önce tek tek daha sonra ise karışım halinde (belli oranlarda hazırlanmış üç ayrı polimer karışımı) aşağıda resmi verilen kırma ampulleri (crushing ampoules) içerisinde önerilen şekilde, 25 mL'lik küvetlerde çözünmek üzere 0.1 g, hazırlanmıştır (Şekil 3.10). Diğer cihazlarda kullanılan ampuller ise Şekil 3.9'da gösterilmektedir.

Kırma ampulleri (crushing ampoules) olarak da adlandırılan SolCal ampulleri, 1,1 mL hacimli cam malzemelerdir. Genellikle katı örneğin sudaki çözünmesini incelemeye kullanılırlar ve tıpa/parafin yardımıyla kapatılırlar.



Şekil 3.10 Solcal ya da Kıрма Ampulleri

Ancak polimerler, inorganik / organik tuzlar gibi daha küçük molekül ağırlıklı yapıların aksine daha yüksek molekül ağırlıklı yapılardır ve çözünmeleri bu yapılara göre daha uzun sürmektedir. Bu nedenle ilk deneylerdeki 0.1 g polimer örneği, önerilen çözünme sistemi için fazla gelmiştir. Bu sorunu aşmak için polimer kütlesi sırasıyla 0.050, 0.0250 ve 0.0125 g olacak şekilde denenmiş ve 25 mL'lik küvet için en uygun miktar 0.0125 g olarak belirlenmiş ve tüm çalışmalar bu miktar üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11 Boş ve polimer içeren ampul

Cihaz daha küçük molekül ağırlıklı kimyasal yapılar için daha uygun olduğundan uzun süreli deneylerin (örneğin 24 saat) sonucunda anlamsız veriler elde edilmiştir. Bu nedenle de optimum süreyi hesaplamak için, 0.0125 g'lık örnekler için, sırasıyla 12, 10, 8, 6 ve 5 saatlik deneyler yapılmış ve 5 saat uygun süre olarak belirlenmiştir. Bulunan optimum koşullar altında (0.0125 g ve 5 saat)

polimerlerin ve polimer karışımlarının çözünme ısılarının tayini gerçekleştirilmiştir. Bu süreye ek olarak 1, 2, 3 ve 4. saatlerin de sonuçları eklenerek her sistemin çözünme kinetiği de kısmen izlenebilmiştir.

3.2.3. Katı Örneklerin Hazırlanması

Kalorimetre ölçümlerinden sonra alınan polimer / polimer karışımı çözeltileri (25 ml) çözücüleri (su ve 1,4-dioksan) uçurulmak üzere çeker ocak altında bekletilmiştir. Her iki çözücünün de yüksek kaynama noktalarına sahip olması nedeniyle çözücülerin tamamen uçması 3-10 gün arasında gerçekleşmiştir. Özellikle yüksek toksisiteye sahip 1,4-dioksanın çeker ocak altında kurutulması çok önemlidir. Çözücüsü uçan örnekler, içerisindeki nemin tamamının giderilmesi amacıyla vakumlu etüvde 30 °C altında 24 saat süreyle bekletilmiştir. 30 °C sıcaklık değeri, polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (PEO-T_g: 62-65 °C ve PVP-T_g: 150-180 °C) dikkate alınarak seçilmiştir (daha yüksek ya da düşük T_g değerleri için daha farklı sıcaklıklar seçilebilir). Bu işlemten sonra karakterizasyon için önce XRD ve FTIR en son ise DMA ölçümleri (DMA işlemi sonrasında örnekler tekrar kullanılmaz durumda olduğu için) gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. X-Işını Kırınım (X-Ray Diffraction-XRD) Ölçümleri

Kalorimetre ölçümlerinden sonra kurutularak hazırlanmış toz örneklerin XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi – Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ndeki 50/60 Hz güç kapasiteli, 2θ = 2°- 70 ° aralığında Cu kaynaklı bir radyasyon veren, ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden bir su soğutucusuna sahip ve 40 kV-40 mA'de çalıştırılan bir Rigaru D/Max 2200 PC X-Işınları Kırınım cihazında yapılmıştır.

Cihazdan elde edilen veriler sayesinde polimerlerin (PEO yarı-kristalin, PVP-amorf) ve polimer karışımlarının kristalin miktarları, piklerdeki alan değişimleri açısından (Microsoft Office Excel 2007 programı kullanılarak) incelenmiştir. Çalışma boyunca araştırılan çözücüye ve kristalin bölge içeren PEO miktarına bağlı değişimler ve sonuçlar son bölümünde ayrıntılarıyla verilmiştir.

3.2.5. FTIR Ölçümleri

Kalorimetre ölçümlerinden sonra kurutularak hazırlanmış toz örneklerin bir diğer analizi Hacettepe Üniversitesi – Kimya Bölümü'ndeki Termo Nicolet Ts 10 FT-IR cihazında yapılmıştır. Piklerin daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla OMNIC 6.2 Sürümü FT-IR yazılım paketi kullanılmıştır.

Ölçümler sonucunda özellikle PEO uç gruplarındaki –OH'lar ile PVP yapısında bulunan karbonilin H-bağı yapıp yapmadığı incelenmiştir. PVP'nin nem çekme özelliği de dikkate alınarak, spektrumlar üzerindeki frekans değerlerinden hangisinin neme bağlı hangisinin PEO kaynaklı H-bağı olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlarla ilgili ayrıntılı değerlendirmeler Sonuç ve Tartışma bölümünde sunulacaktır.

3.2.6. Dinamik-Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

Karakterizasyonun son adımında Dinamik-Mekanik Analiz (DMA) Q800 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, ortak skala elde etmek amacıyla 25-200 °C aralığında ve 5 °C/dk tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.12 Dinamik-Mekanik Analiz (DMA) Q800 cihazı

FT-IR ya da XRD ölçümlerinden sonra daha önce açıklanan sebeplerden dolayı en son DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnekler, alümina ile polimerin (1:1) oranında karıştırılmasıyla (~0.5 g) hazırlanmıştır. Bu aşamada kullanılan alüminanın amacı, ölçüm sırasında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimerin bozunmasını önlemektir.

DMA ölçümleri ile polimerlerin ve polimer karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_M) bulunmuş ve T_g altı geçişlerdeki yapı davranışları incelenmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda karışabilirlikle ilgili bilgiler elde edilmiştir. Konuyla ilgili tüm sonuçlar ve değerlendirmeler de Sonuç ve Tartışma bölümünde sunulacaktır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Çözünürlük Parametresi Değerlendirmeleri

Çalışmada seçilen iki polimer; Polivinilpirolidon ve Polietilen oksit ile bu polimerlerin uyum ve karışabilirliği (compatibility and miscibility) algoritmik hesaplamalarla "Hansen Çözünürlük Parametreleri Hesaplama Programı" (Hansen Solubilty Parameter Programme) kullanılarak bulunmuştur. Bu iki polimerin seçilmesinin temel nedeni, her iki polimerin toplam çözünürlük parametreleri ve alt parametrelerinin uyum/uygunluk göstermesidir. Bu polimerlerin hesaplanan tüm parametreleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1 Polimerlerin Çözünürlük Parametresi Değerleri

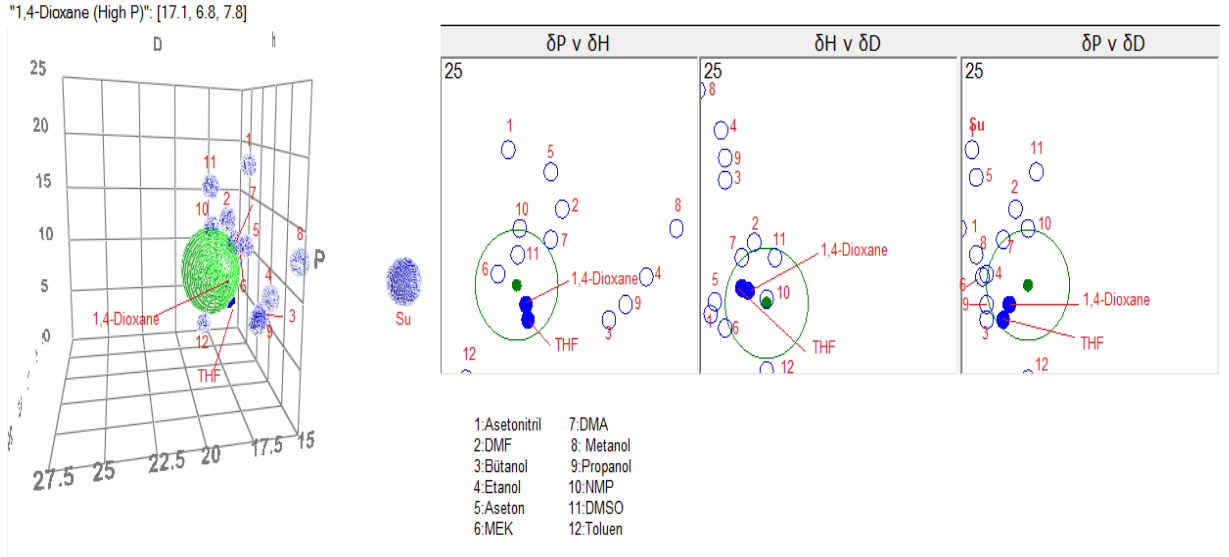
	δ_p	δ_d	δ_h	δ_T	δ_a	δ_v
PVP	10.8	18.8	7.0	22.8	12.8	21.7
PEO	8.2	18.0	6.9	20.9	10.7	19.8

Hansen Çözünürlük Parametreleri Hesaplama Programı (Hansen Solubilty Parameter Programme) kullanılarak bu iki polimerin uyum ve karışabilirliğinin sağlanacağı çözücü(ler) algoritmik hesaplamayla bulunmuş ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Burada da temel kriter her iki polimere uyum ve uygunluk sağlayacak çözücü seçiminin belirlenmesi olmuştur.

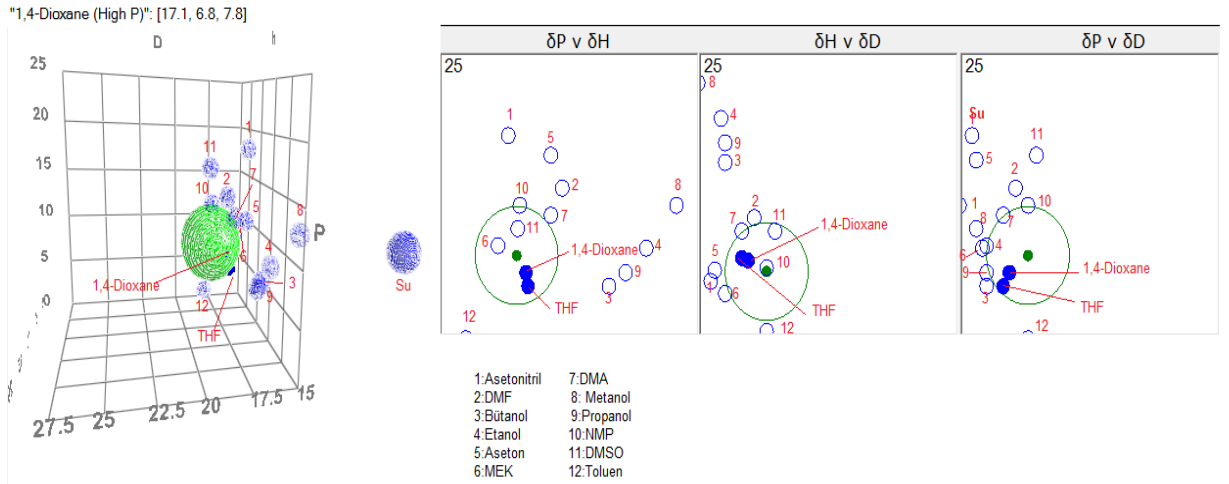
Tablo 4.2 Çözücülerin Çözünürlük Parametresi Değerleri

	δ_p	δ_d	δ_h	δ_T	δ_a	δ_v
Su	16.0	15.5	42.3	47.5	45.2	22.3
1,4-Dioksan	6.8	17.1	7.8	20.0	10.4	18.4
THF	5.7	16.8	8.0	19.5	9.8	17.7
Asetonitril	18.0	15.3	6.1	24.4	19.0	23.6
DMF	13.7	17.4	11.3	24.9	17.8	22.1
Bütanol	5.7	16.0	15.8	23.1	16.8	17.0
Etanol	8.8	15.8	19.4	26.5	21.3	18.1
Aseton	10.4	15.5	7.0	19.9	12.5	18.7
MEK	9.0	16.0	5.1	19.1	10.3	18.4
DMA	11.5	16.8	10.2	22.8	15.4	20.4
Metanol	12.3	14.7	22.3	29.4	25.5	21.8
Propanol	6.8	16.0	17.4	24.6	18.7	17.4
NMP	12.3	18.0	7.2	23.0	14.3	21.8
DMSO	16.4	18.4	10.2	26.7	19.3	24.7
Toluen	1.4	18.0	2.0	18.2	2.4	18.1

Polivinilpirolidon ve Polietilen oksitün Hansen Çözünürlük Parametreleri Hesaplama Programı (Hansen Solubilty Parameter Programme) hesaplanan çözünürlük alt parametrelerinin üç boyutlu (3D) ve izleme kolaylığı sağlaması açısından iki boyutlu (2D) kimyasal ilgi profilleri Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.1 PVP-Çözücü Kimyasal İlgı Profilleri (3D ve 2D)



Şekil 4.2 PEO- Çözücü Kimyasal İlgı Profilleri (3D ve 2D)

Kimyasal ilgi profilleri esas alındığında her iki polimere en yakın çözücü dioksan görülmektedir. Su ise polimerlerin çözünürlük parametrelerine oldukça uzak görülmektedir. Biz bu çalışmada, algoritmik hesaplamalar esas alınarak her iki polimer için suyun iyi bir çözücü olamayacağı gibi bir noktada tartışma/spekülasyon yapma düşüncesinde değiliz, ancak kimyasal ilgi profilleri esas alındığında su her iki polimerden oldukça yüksek, bir başka ifade ile RED (Relative Energy Difference=Distance/Radius) hesaplamasıyla bulunan çemberlerin oldukça dışında kaldığı görülebilmektedir.

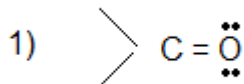
Deneysel çalışmalarda, FTIR, XRD ve DMA ölçümlerinde her iki polimerin ve karışımların su ile dioksan esas alınarak hazırlanan çözeltilerin ilk aşamada çözücülerinin uzaklaştırılması ve ardından vakum etüvde kurutulması ile hazırlanan örnekler kullanılmıştır.

Tablo 4.3 Polimer ve seçili çözücülerin alt parametreleri

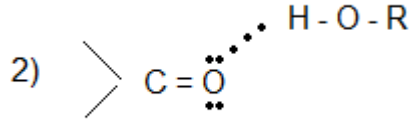
	PVP	PEO	1,4-Dioksan	Su
δ_a	12.8	10.7	10.4	45.2
δ_v	21.7	19.8	18.4	22.3

4.2. FTIR Spektrum Analizi

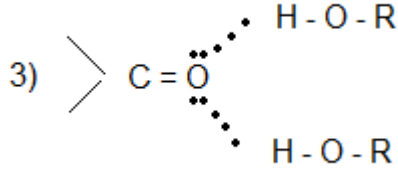
PVP'nin laktam halkasında yer alan karbonil grubu H-bağı dinamiği açısından bakıldığında H-akseptör bir yapıdadır. Karbonil grubu, H-donör veya H-akseptör-donör gruplarla H-bağına girerek farklı yöntemlerde farklı davranışlar sergileyebilir. PVP nem çeken bir maddedir; yapının % 6 - 8 oranında nem çektiği bilinmektedir [141]. Karbonil grubunun hem nem varlığında H₂O ile hem de PEO uç gruplarında yer alan -OH grubu ile (H-akseptör-donör) H-bağı dinamiği oluşturması (1:1 tipi ve 1:2 tipi H-bağı) beklenir. Buna göre;



Hidrojen bağına katılmaya C = O gerileme titreşimi



Hidrojen bağına katılan C = O gerilme titreşimi (1:1 tipi) (R = H, -CH₂)



Hidrojen bağına katılan C = O gerilme titreşimi (1:2 tipi) (R = H, -CH₂)

Karbonil gerilme titreşimi, H-bağı yaptıkça (1:1 ve 1:2 tipi) C = O bağında zayıflamaya neden olur ve gerilme titreşimi daha küçük dalga sayılarına doğru kayar. Bourara ve çalışma grubu Polivinilfenol-Polivinilmetilketon (PVPh/PVMK) karışım sistemleri için PVMK'da bulunan karbonil gerilme titreşimini, serbest karbonil 1709 cm⁻¹ olarak, PVPh ilavesiyle ve fenolde yer alan hidroksil grubuyla keton karbonili arasındaki H-bağı oluşumu ile birlikte karbonil bandının yayvanlaştığını ve 1705 cm⁻¹ e kaydığını gözlemlemişlerdir [142].

PVA/PVP karışım sistemleri oldukça çalışılan bir sistemdir. FTIR açısından bakıldığında PVA hidroksil grubuyla PVP karbonili arasındaki H-bağı oluşumu karbonil gerilme titreşimindeki değişimler, hem karışma oranına hem de sıcaklığa bağlı olarak K. Lewandowska tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir [143]. Bu çalışmada, PVP karbonili gerilme titreşimi 1682 cm⁻¹'de görülürken, PVA miktarına bağlı olarak, kuşkusuz H-bağı oluşumu ile birlikte, 1662 cm⁻¹'e kadar kaydığı, sıcaklığın artırılmasıyla birlikte (H-bağlarının kırılması gerçeğiyle birlikte) frekans kaymalarının daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür.

Çalışılan karışım sistemlerinde PVP:PEO oranı değişmektedir. Buna göre H-akseptör PVP karbonilinin oranı da değişmektedir ve bu çalışmada karbonil miktarına göre H-bağı dinamiği izlenmiştir. PVP karbonili;

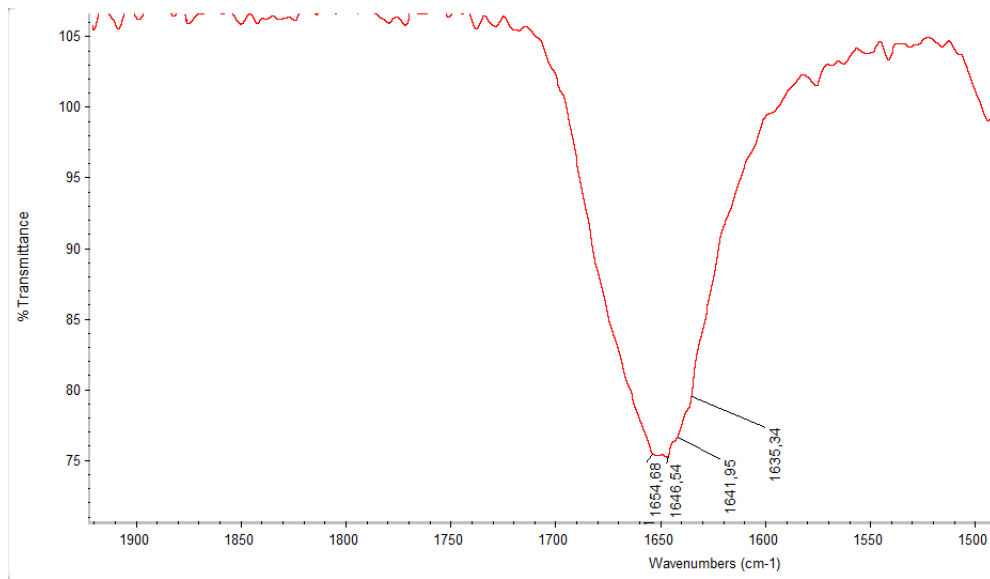
Karışım-su sisteminde,

- 1) $>C = O \cdots HO-$ (PEO)
- 2) $>C = O \cdots H_2O$ (nem) etkileşimleri

Karışım-dioksan sisteminde ise

- 1) $>C = O \cdots HO-$ (PEO)
- 2) $>C = O \cdots H_2O$ (nem) etkileşimleri
- 3) Dioksan (H-akseptör) $\cdots H_2O$ (nem) etkileşmeleri sonucu spektral farklılıklar görülebilir.

Saf PVP'nin FTIR spektrumu alındığında 1654.7 ve 1646.5 cm^{-1} 'de görülen bantlar dikkat çekicidir. Bu bantlardan 1654.7 cm^{-1} de görülen ve havadaki su molekülü (nem) ile H-bağına katılan karbonil gerilme titreşimini göstermektedir ve bu gerilme titreşimi farklı karışım oranlarında (her üç karışım oranında da) yaklaşık 1652 cm^{-1} e kaymaktadır. Bu davranış PEO uç gruplarında yer alan $-OH$ gruplarıyla karbonil grubunun H-bağı yaptığını göstermektedir. Pandya ve çalışma grubunun, polimer-ilaç sistemlerindeki etkileşmeler üzerine yaptıkları çalışmada kullandıkları PVP'nin molekül ağırlığı, bizim bu çalışmada kullandığımız PVP'nin molekül ağırlığı ile aynıdır (PVP-K30). Bu çalışma grubu da, 1652 cm^{-1} 'de karbonil gerilme titreşimini asimetrik (kısmen yayvan) bir bant olarak gözlemlemişlerdir [144].



Şekil 4.3 Saf PVP IR spektrumu

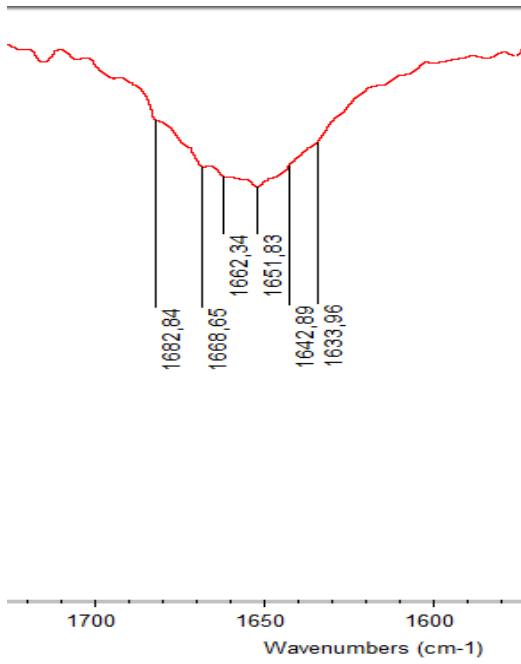
PVP yapısında yer alan karbonil gerilme titreşimi ile ilgili bazı çalışma gruplarının değerlendirmeleri Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.4. PVP yapısında yer alan karbonil gerilme titreşimi değerlendirmeleri

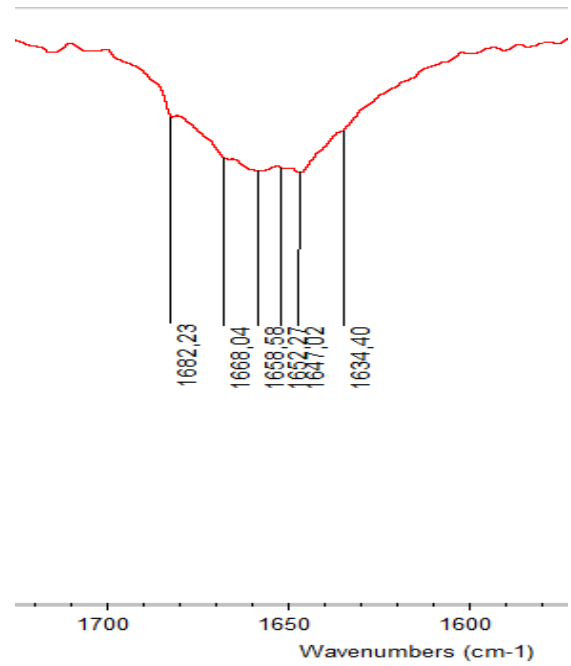
<u>PVP (g/mol)</u>	<u>Dalga sayısı (cm⁻¹)</u>	
40000 (K30)	1666	yayvan/asimetrik (ref Belçika*)
40000 (K30)	1600-1700	yayvan/asimetrik (ref Hintli)
40000 (K30)	1670	yayvan/asimetrik (ref. Brezilya)
3.6x10 ⁵	1651	yayvan/asimetrik (ref. Hintli)

* Pikin yayvanlaşması, küçük dalga sayılarına kayma nem varlığında su ile karbonil grubunun H-bağı oluşumu olarak açıklanmaktadır [145,146].

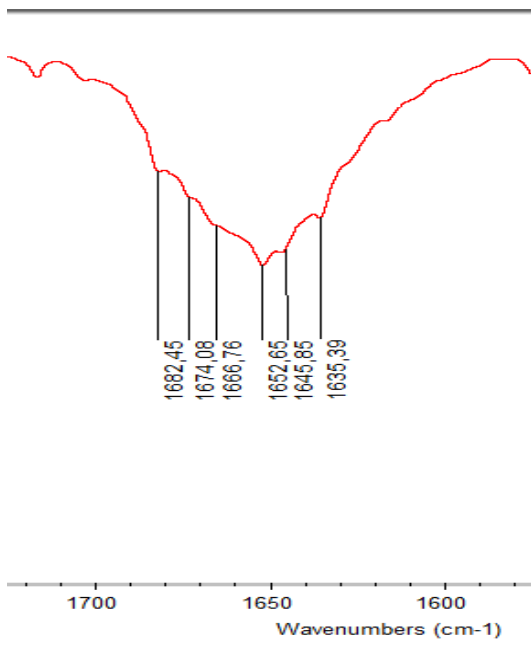
Farklı kompozisyonlarda ve iki farklı çözücüde hazırlanan örneklerin karbonil bölgesindeki spektral davranışları, bir başka ifade ile karbonil grubunun H-bağı dinamiği ayrıntılı olarak incelenmiştir. Karbonil gerilme titreşiminin görüldüğü dalga sayısına çok yakın dalga sayılarında (1682-1683 cm⁻¹ aralığında) PVP'den gelen C – N gerilim titreşimi görülmektedir [147]. Her üç karışım oranında ve iki ayrı çözücüde hazırlanan örneklerde, PVP miktarının artışı ile birlikte pik alanlarında artış görülmektedir. İncelenen FTIR spektrumlarında 1682-1683 cm⁻¹'de görülen düşük şiddetli bantlar C – N gerilme titreşimini vermektedir. 1670-1660 cm⁻¹ aralığını H-bağına katılmamış, serbest karbonil gruplarının gerilme titreşimlerini, 1650-1635 cm⁻¹ aralığını da H-bağına katılan (H₂O ve PEO uç grubu, 1:1 ve 1:2 tipi) karbonil gerilme titreşimlerini karakterize ettiğini düşünüyoruz. Kuşkusuz, belirlenen 15 cm⁻¹'lik dalga sayısı farkı içerisinde daha düşük olanlar 1:1 tipi (1650 cm⁻¹ in biraz üzeri) ve daha yüksek olanlar ise 1:2 tipi (~ 1635 cm⁻¹) H-bağı oluşumlarını göstermektedir.



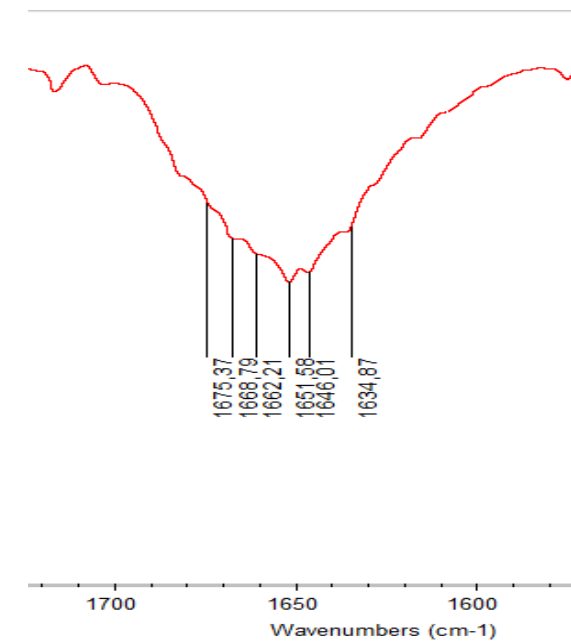
Şekil 4.4 %75 PEO-%25 PVP (B1) – su (a)



Şekil 4.5 %75 PEO-%25 PVP (B1) – dioksan (b)



Şekil 4.6 %50 PEO-%50 PVP (B2) – su (a)



Şekil 4.7 %50 PEO-%50 PVP (B2) – dioksan (b)

Tablo 4.5. PEO:PVP farklı karışma oranlarında ve iki ayrı çözücüdeki karbonil bölgesi davranışları

C = O gerilme titreşimi (cm⁻¹)

← SERBEST → H-BAĞLI

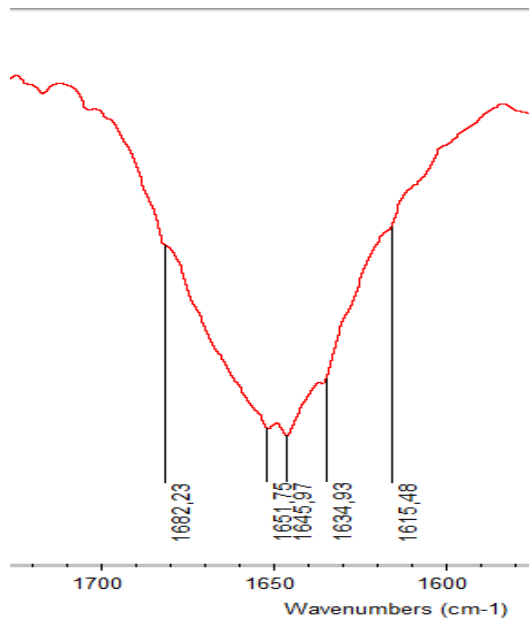
PEO : PVP (%) (Su)

75	25	1682.8 (o)	1668.7(o)	1662.3 (o)	1651.8 (z)	1642.9 (k)	1634.0 (o)
50	50	1682.5 (o)	1674.1 (o)	1666.8 (o)	1652.7 (k)	1645.9 (k)	1635.4 (z)
25	75	1682.2 (o)	-----	-----	1651.8(k)	1646.0 (k)	1634.9 (o)

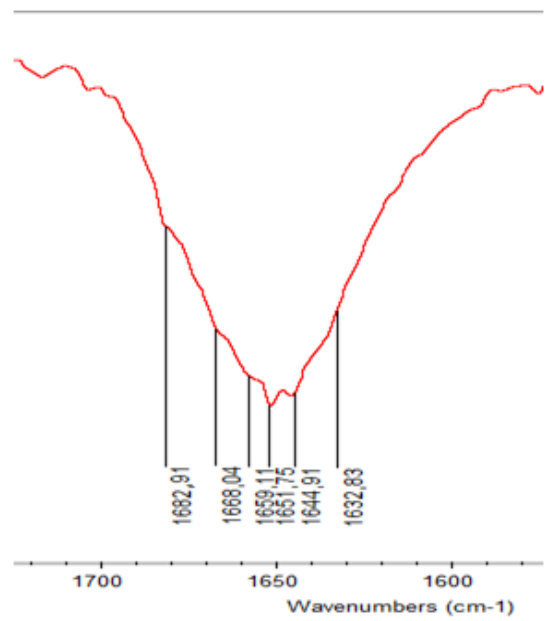
PEO : PVP (%) (Dioksan)

75	25	1682.2 (o)	1668.1 (o)	1658.6 (o)	1652.3(z)	1647.0 (o)	1634.4 (o)
50	50	1675.2 (o)	1668.8 (o)	1662.2 (o)	1651.6 (k)	1646.0 (k)	1634.9 (o)
25	75	1682.9 (o)	1668.0 (o)	1659.1 (o)	1651.8 (k)	1644.9 (k)	1632.8 (o)

(o: omuz, z: zayıf, k: kuvvetli)



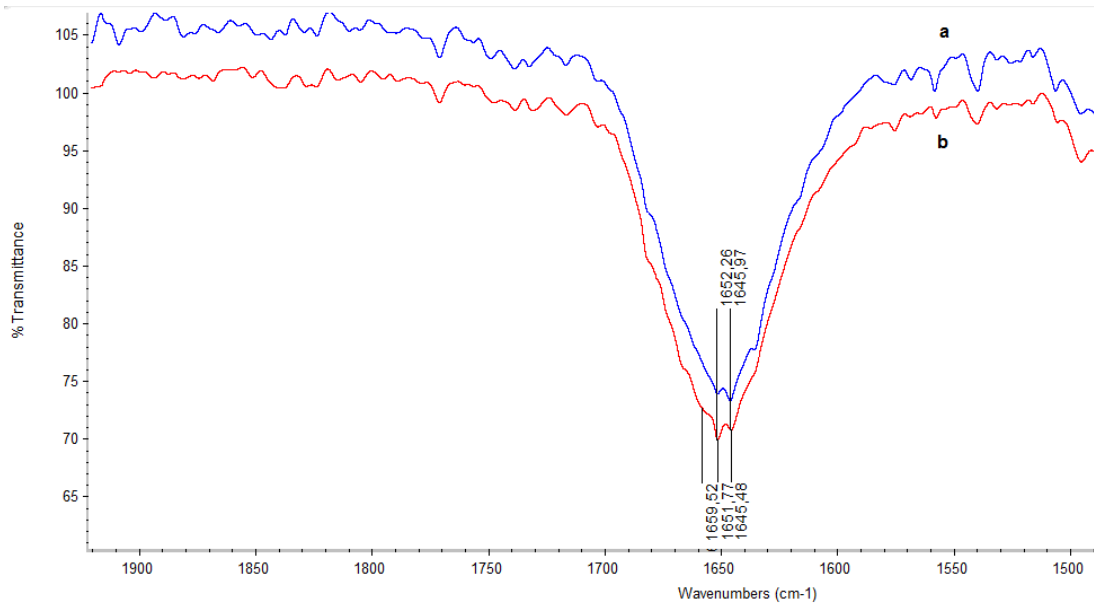
Şekil 4.8 %25 PEO-%75 PVP (B3) – su (a)



Şekil 4.9 %25 PEO-%75 PVP (B3) – dioksan (b)

% 25 PEO - % 75 PVP içeren karışım örneği (B3), çalışılan karışım sistemleri içinde PVP miktarı en fazla olan karışımdır. Daha önce de zaman zaman vurgulandığı gibi 1652 cm^{-1} 'de ve 1646 cm^{-1} 'de görülen iki kuvvetli pik H-bağına katılan (sırasıyla 1:1 tipi ve 1:2 tipi) karbonil gerilme titreşimini göstermektedir. B3 karışım sistemi suda çözünerek kurutulmuş örneğin (a), diğeri ise dioksanda çözünerek kurutulmuş örneğin (b) IR spektrumudur. PVP'nin nem çekici özelliği tekrar vurgulanarak, 1652 cm^{-1} ve 1646 cm^{-1} 'deki iki bant kıyaslandığında a örneğinde 1652 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin düşük, 1646 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin yüksek olduğu görülmektedir. Dioksanda hazırlanan örneğin spektrumuna bakıldığında tam tersi bir durum görülmekte, yani 1652 cm^{-1} de görülen pik şiddetinin yüksek ancak 1646 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin düşük olduğu görülmektedir. Bu durum karbonilin 1:1 ve 1:2 tipi H-bağı dinamiğinde bir değişim olarak görülmektedir. Ya da dioksanda PVP yumağının iyice açılması ve yapıya PEO'in daha rahat girebilmesiyle, -OH uç gruplarıyla karbonilin 1:1 tipinde yeni bir H-bağı dinamiği kurmasıyla açıklanabilir.

Her iki spektrum kıyaslandığında b örneğinde $\sim 1659\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen omuzun aynı karışımın suda hazırlanan örneğinde görülmemektedir. Bu dalga sayısındaki omuz, H-bağına katılmayan serbest karbonil gerilim titreşimini göstermektedir. Bu davranış H-akseptör özellik gösteren dioksanın su ile yeni bir H-bağı dinamiği kurarak (pratik anlamda nemi uzaklaştırması) serbest karbonil gerilimlerinin ortaya çıkmasıdır.

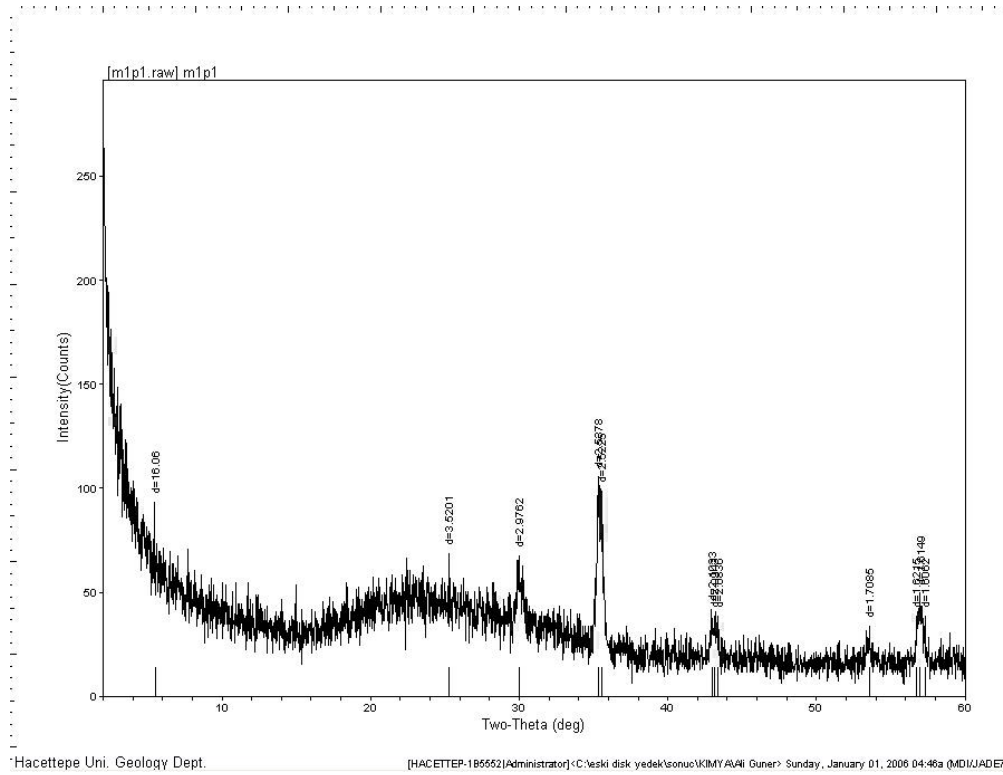


Şekil 4.10 % 25 PEO - % 75 PVP (B3) –(a) su ve (b) dioksan

1683 cm^{-1} 'de C – N gerilme titreşimi görülmektedir. Hazırlanan karışımlar içerisinde en yüksek PEO oranına sahip (% 75 PEO - % 25 PVP) suda hazırlanan örnekte 1682.84 cm^{-1} 'de görülen zayıf şiddetteki bant, dioksanda hazırlanan örnekte 1682.23 cm^{-1} 'de görülmektedir. Yaklaşık 0.60 cm^{-1} 'lik kayma, aynı karışımın dioksanda çok iyi karıştığı/-OH uç gruplarının PVP karbonili ile iyi etkileşmesinin yanında C – N gerilme titreşimini de zayıflattığı düşünülebilir.

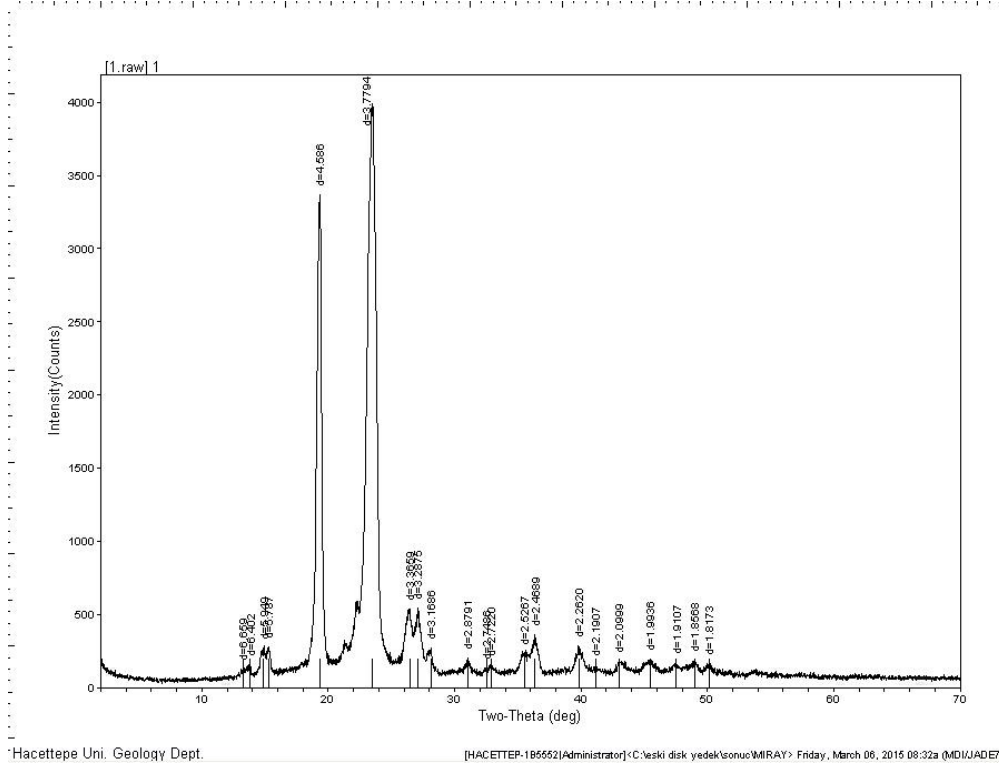
4.3. XRD Analizi

PVP'nin XRD çalışmalarında yapının tamamen amorf bir karakterde olduğu görülmektedir. PVP'nin bu amorf karakteri birçok çalışmada gözlenmiştir [148].



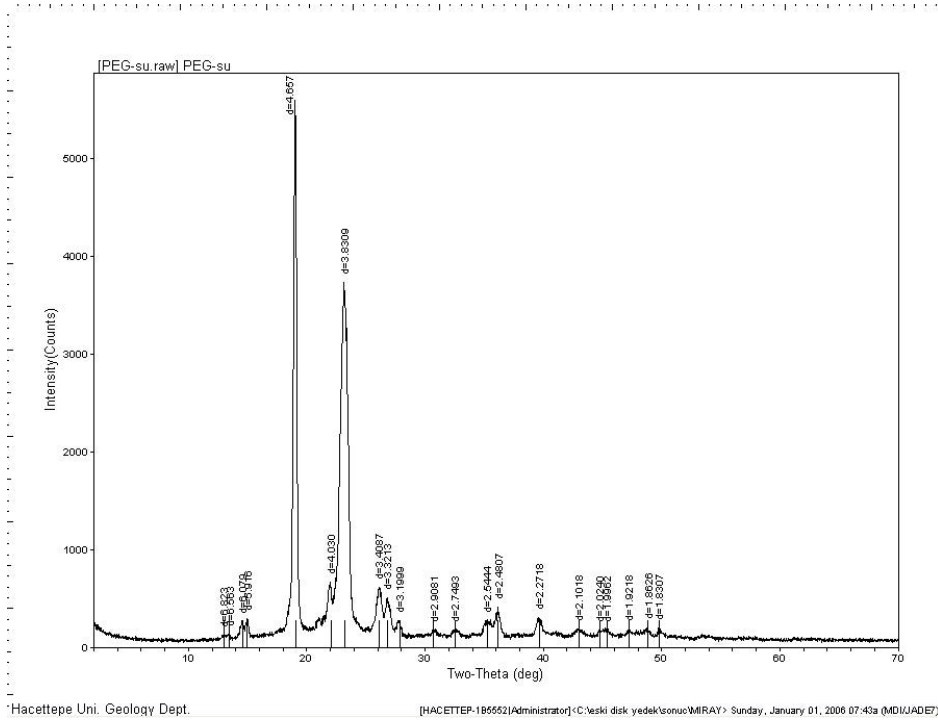
Şekil 4.11 Saf PVP XRD spektrumu

Orijinal PEO örneğinde, $2\theta \cong 19$ ve 24 , iki kristalinite piki göstermektedir. Bu pikler aynı polimerin XRD çalışmalarında sırasıyla; 19.2° (1 2 0 kristal düzlemi) ve 23.6° (1 1 2 kristal düzlemi) görülmüştür. Kumar ve grubu PEO kristalinitesi üzerine yaptığı çalışmada, kristalin bölgeler içerisinde yer alabilecek Cr^{+2} iyonunun çözücü benzeri bir davranış sergileyerek kristalin yapıyı bozduğunu ve kristaliniteyi düşürdüğünü gözlemişlerdir [149].

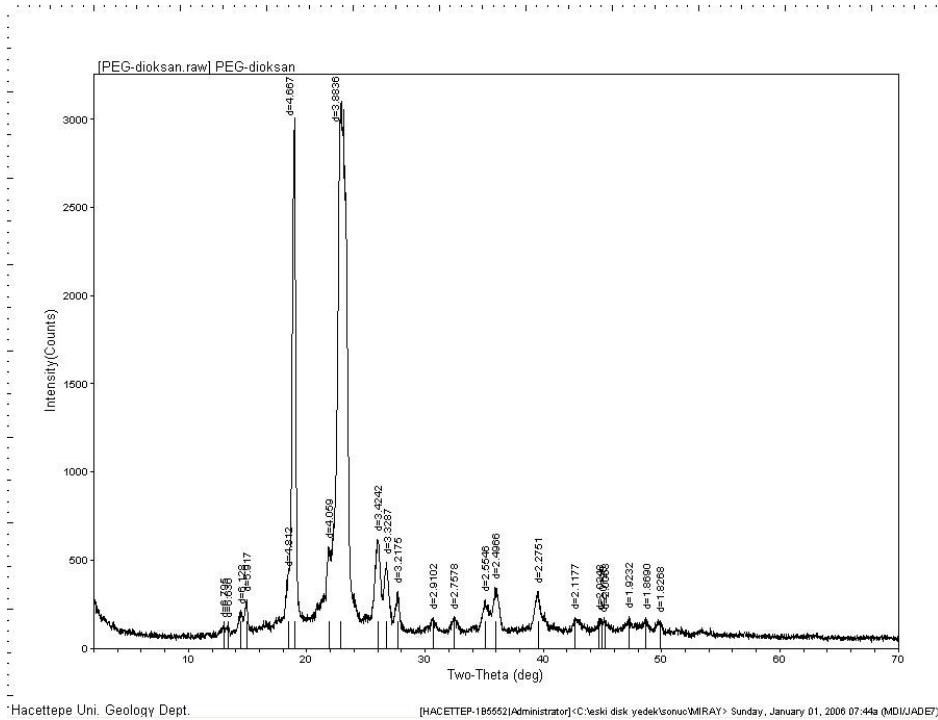


Şekil 4.12 Saf PEO XRD spektrumu

Orijinal PEO ile PEO'in suda ve 1,4-dioksan da çözünerek kurutulmuş örneklerinin XRD çalışmalarında kristalinite piklerinde farklılıklar görülmektedir. 1,4-dioksan da hazırlanan örnekte her iki kristal düzlemine karşılık gelen kristalinite piklerinde orijinal PEO'e kıyasla göreceli bir fark olmakla birlikte, kristalinite piklerindeki esas farklılık suda hazırlanan PEO örneğinde görülmektedir. PEO ve PEO-su örnekleri kıyaslandığında PEO-su örneğindeki kristalinitenin ciddi anlamda artık gösterdiği gözlenmektedir. Bu durum suyun PEO zincirleri arasında yer alarak eterik oksijen ile bir etkileşim gösterdiği ve yapının daha düzenli/kristalin bir nitelik sergilediği şeklinde yorumlanabilir. Bu etkileşmenin türünü su protonu ile PEO'teki eterik oksijenin H-bağı oluşturması ve suyun PEO zincirleri arasında H-bağları ile çok güçlü etkileşimler yaptığı düşünülmektedir.



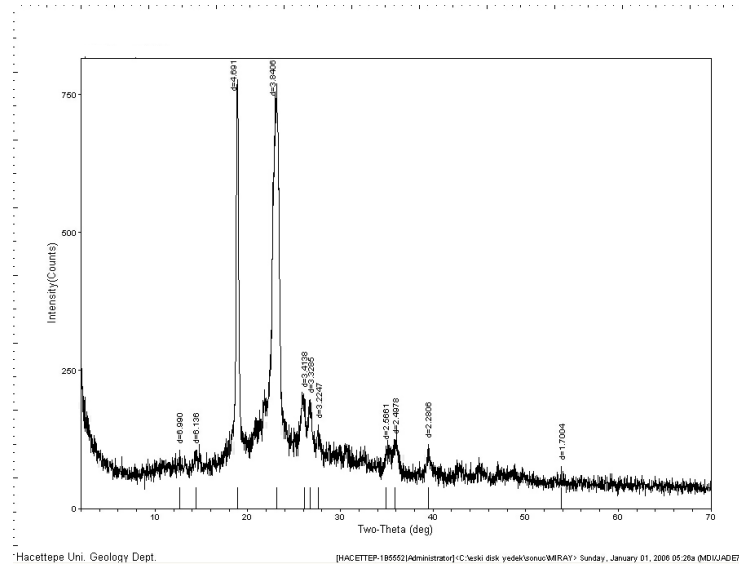
Şekil 4.13 PEO – Su XRD spektrumu



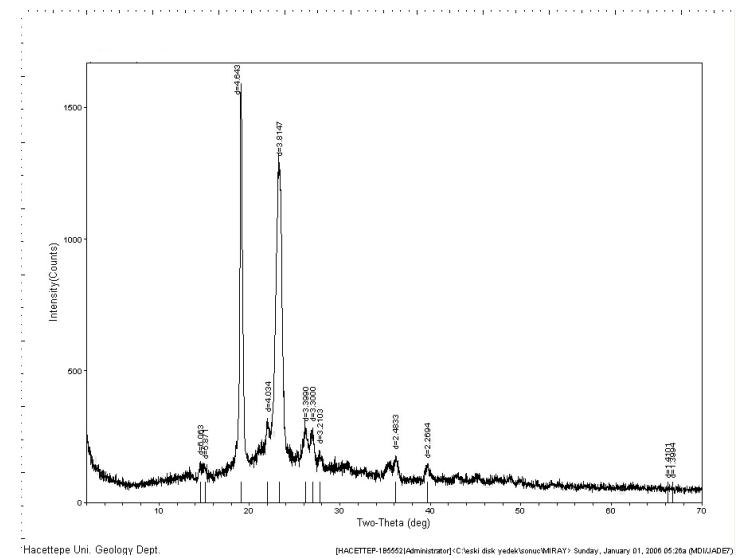
Şekil 4.14 PEO – 1,4-dioksan XRD spektrumu

%75 PEO - % 25 PVP karışımının (B1) XRD sonuçlarına bakıldığında En çok PEO içeren örnek), pik şiddetlerinde çok ciddi düşüşler görmekteyiz. Bu karışım örneğinin, 1,4-dioksan'dan ve sudan hazırlanan örneklerinin XRD sonuçlarına bakıldığında, sudan hazırlanan örneğe kıyasla 1,4-dioksan dan hazırlanan örnekte pik şiddetlerindeki azalış çok dikkat çekicidir.

PVP'de yer alan C=O, H-akseptör niteliktedir. Bu grubun hem PEO zincir uçlarında yer alan -OH gruplarıyla, hem de yapıda (PEO) yer alacak su molekülleriyle H-bağı oluşturmasıyla kristaliniteyi düşürdüğü düşünülebilir.



Şekil 4.15 B1 – su XRD spektrumu



Şekil 4.16 B1 – 1,4-dioksan XRD spektrumu

4.4. Çözelti Kalorimetresi Değerlendirmeleri

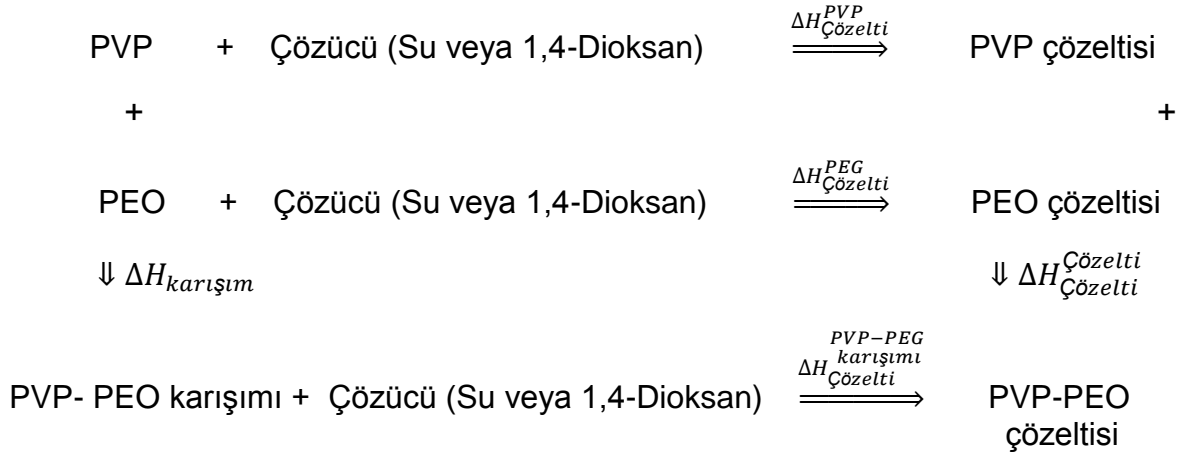
Çözelti kalorimetresi çalışmaları 25 C 'de ve iki ayrı çözücü (su ve 1,4-Dioksan) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su ve 1,4-dioksan ile PVP ve PEO'in (0.0125 g) ayrı ayrı ve karışımlarının seçilen çözücülerdeki çözünme kinetikleri; karışmadaki ısı değişimi (ΔH_k) – Zaman grafiklerinde değerlendirilmiştir.

Algoritmik hesaplamalar esas alındığında su her iki polimer için iyi bir çözücü davranışı göstermemektedir. Bunun yanında 1,4-Dioksan ise iyi bir çözücü davranışı göstermektedir. Her iki çözücünün ve seçilen polimerlerin çözünürlük parametreleri aşağıda bir kez daha verilmektedir.

Tablo 4.6 Her iki çözücünün ve seçilen polimerlerin çözünürlük parametreleri

	δ_p	δ_d	δ_h	δ_t
Su	16.0	15.5	42.3	47.8
1,4-Dioksan	6.8	17.1	7.8	20.0
PVP	10.8	18.8	7.0	22.8
PEO	8.2	18.0	6.9	20.9

Polimerlerin her iki çözücüdeki çözünme profillerinin ısı değerleri, Hess Yasası'na göre aşağıda verilmiştir.

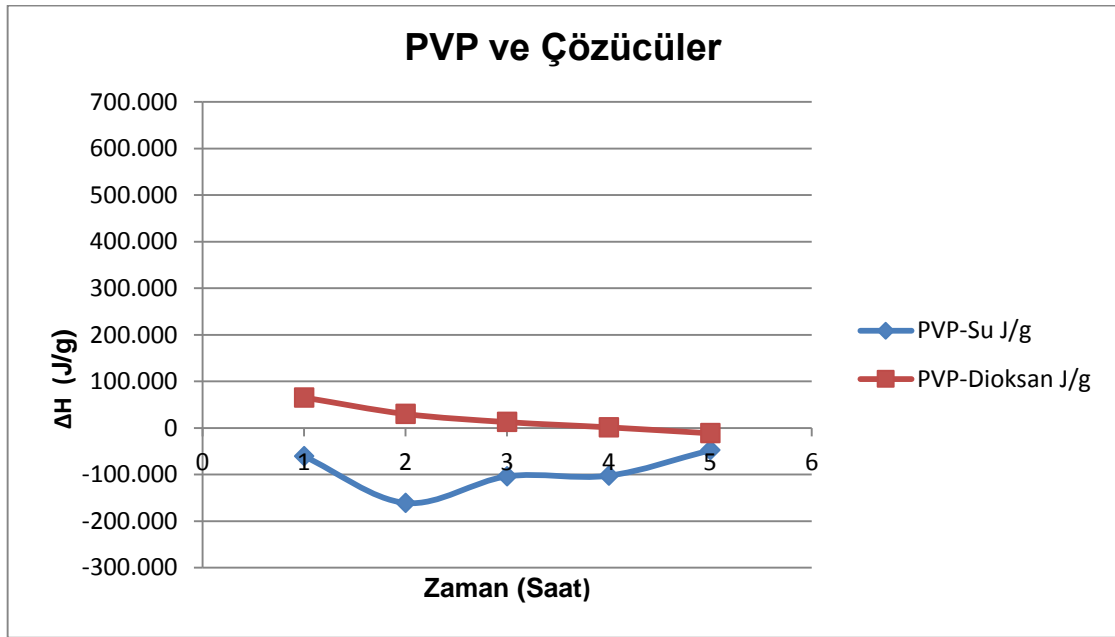


Polimerlerin çözünmesi zaman almaktadır. Bir diğer ifadeyle, çözücünün polimer yumak içine difüzlenmesi ve polimerin çözücü içerisinde belirli bir hidrodinamik hacme ulaşması zamana (çözücü cinsi, çalışma sıcaklığı ve polimerin molekül ağırlığı da çözünme dinamiğini ve termodinamiğini belirler) bağlıdır. Çözelti kalorimetresi çalışmaları 24 saate kadar yayılan bir süreç denenmiş, belirgin

değişmelerin ilk 5 saat içerisinde tamamlandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle ısı değişimleri ilk 5 saat esas alınarak grafikler oluşturulmuştur.

Hess Yasası'nda belirtilen iki ayrı polimerin çözeltilerinin karıştırılmasıyla gelen ısı katkısı seyreltik polimer çözeltileri ile çalışıldığı için hesaplamalara katılmamıştır.

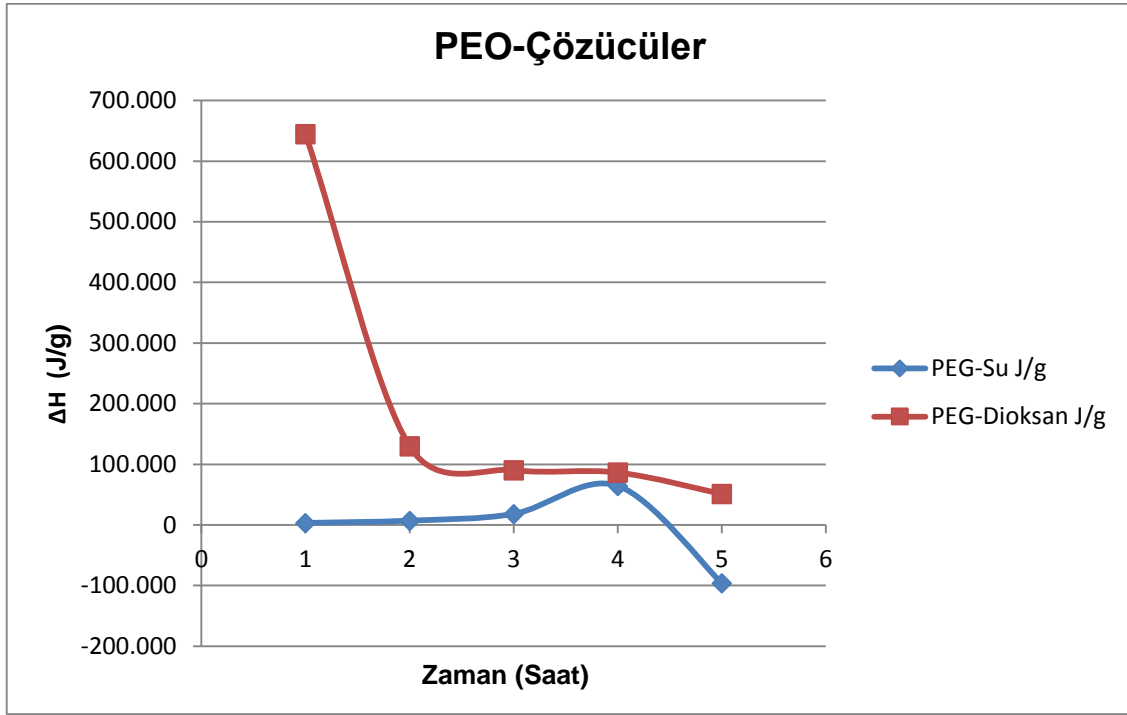
PVP tamamen amorf karakterdedir ve çözünmedeki ısı değişimi su ve 1,4-dioksan için aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.17 PVP'nin su ve 1,4-dioksan daki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi

PVP amorf bir polimerdir ve iki ayrı çözücüde çözünme ısıları farklılık göstermektedir. Çok yoğun hidrojen bağı yapısına sahip su moleküllerinin polimer yumak içine difüzyonu ve dolayısıyla sistemli bir çözünme ısı davranışı görünmemekle birlikte 1,4-dioksan da çözünme ısı sistematik bir azalma eğilimi göstermektedir. PVP'nin nem çekici bir madde olduğu, laktam halkasında yer alan karbonil grubunun yapıda bulunabilecek su molekülleri ile etkileşme gösterdiği FTIR çalışmalarında açıklanmıştır [142]. Yapıda bulunabilecek su ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşme dinamiğine de bağlı olarak böyle bir dalgalanma olabileceği düşünülmektedir.

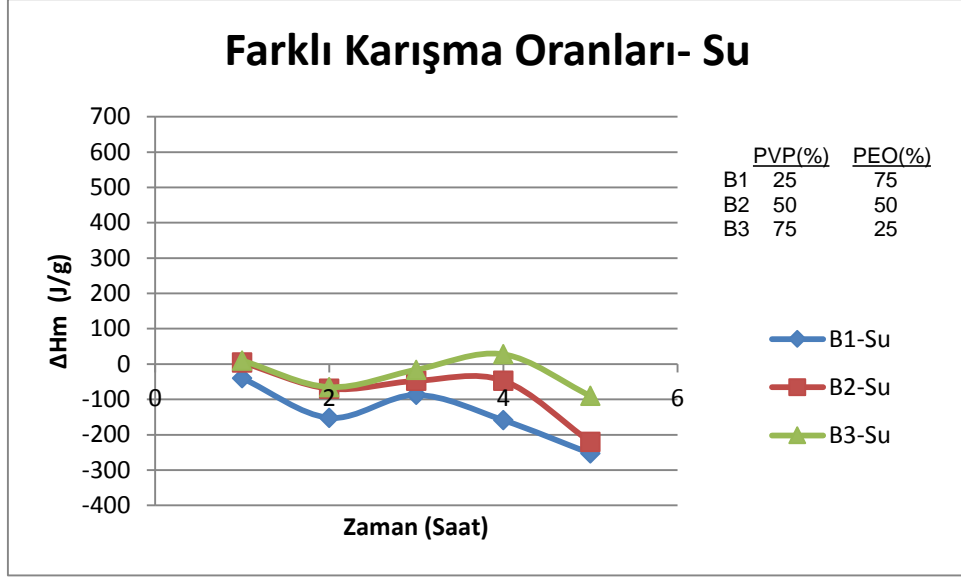
PEO çözücü sistemlerinin çözünme ısı davranışları aşağıda verilmiştir.



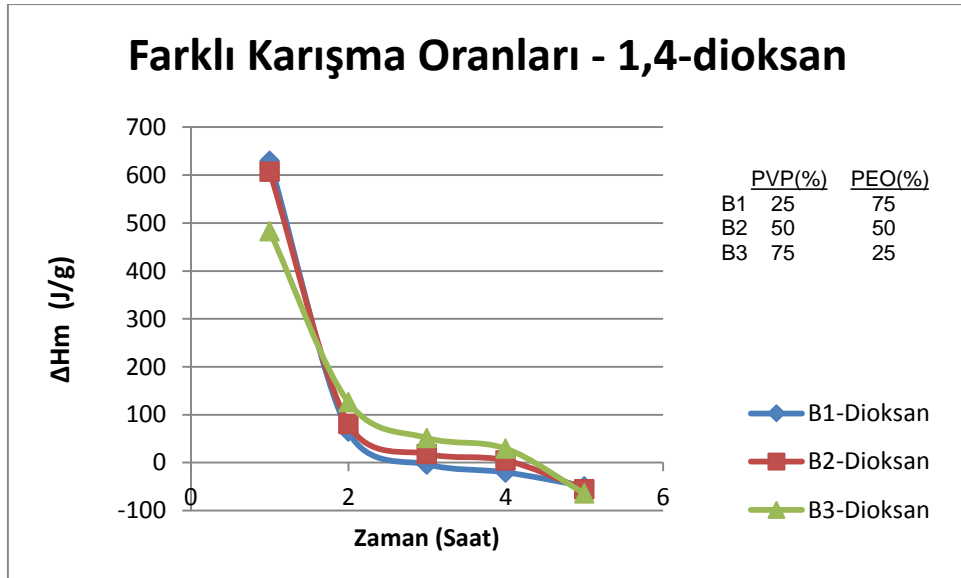
Şekil 4.18 PEO'in su ve 1,4-dioksan daki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi

PEO yarı-kristalin bir polimerlerdir. Kristalin bölgelerin çözünürlüğe etkisi yanında, polimerin agregasyon oluşturması (daha önce *Genel Bilgiler* bölümünde bahsedildiği üzere) suda çözünürlüğünü belirlemektedir. İlk üç saat içerisinde yapıya çözücü difüzyonunun çok da belirgin olmadığı görülmektedir. Daha sonra su moleküllerinin yapıya difüzyonu ile birlikte çözünme ısısındaki farklılıklar görülebilmektedir. 1,4-dioksan PEO için iyi bir çözücü olarak düşünülmektedir. Bunun en somut kanıtını bir saatin sonunda çözünme ısısındaki büyük düşüşten görmekteyiz. Bu durum, 1,4-dioksan moleküllerinin polimer yumak içerisine çok net bir şekilde, yapı kristalinitesini ve agregasyonları dahi bozacak düzeyde, difüzlenebildiğini göstermektedir. Burada da, sonraki 4 saat içerisinde difüzyonun bir ölçüde de olsa devam ettiği görülebilmektedir.

İki ayrı polimerin üç farklı karışma oranında su ve 1,4-dioksan daki karışma ısı davranışları Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.19 Polimer karışımlarının sudaki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.20 Polimer karışımlarının dioksandaki çözünme ısı değişiminin zamanla değişimi

PVP – PEO'in üç farklı karışma oranındaki sudaki çözünürlüğü; PVP'nin nem çekici özellikte olmasından yapıda bulunabilecek su molekülleri, PEO'in yarı-kristalin özellik göstermesi ve agregasyon özelliği göstermesinden dolayı üç farklı karışma oranında suda davranış farklılıkları görülmektedir. Ancak aynı karışma oranlarının 1,4-dioksan daki davranışları ilk bir saatte çok belirgin bir çözünme

dinamiği seyrettiği ve zamanla sistematik bir azalma davranışına dönüştüğü görülmektedir.

Çözelti kalorimetresi çalışmalarında gözlemlediğimiz bir diğer önemli husus ise polimerlerin iki ayrı çözücüde ve farklı karışma oranlarındaki polimerlerin iki ayrı çözücüde beşinci saatin sonunda tamamen ekzotermik bir davranışa dönüştüğüdür.

4.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Değerlendirmeleri

4.5.1. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

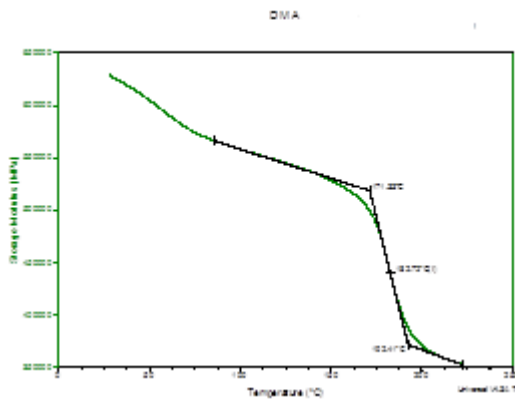
Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g , dinamik mekanik analiz değerlendirmelerine göre T_α) yapının karakterizasyonunda önemli bir büyüklüktür ve termal yöntemlerle belirlenir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) bu yöntemler içerisinde en güvenilir sonuçlar vermesiyle tercih edilir.

Birçok faktör T_g değerini etkiler. Polimerlerdeki hacimli yan grupların varlığı, polar yan grupların varlığı, zincirler arası H-bağı oluşumu, çapraz bağlanma gibi oluşumlar T_g 'yi yüksek değerlere çıkartırken; taktisite (stereo düzenlilik), molekül simetrisi farklı şekillerde etkileyebilir [150]. Bunun yanında polimer zincir esnekliği (flexibility) T_g değerlerini düşürür. T_g 'yi düşüren diğer etkenler; polimer zincir yapısındaki çifte bağlar, polimer zincir yapısındaki hetero atomlar (O, N gibi) olarak da ifade edilebilir [150].

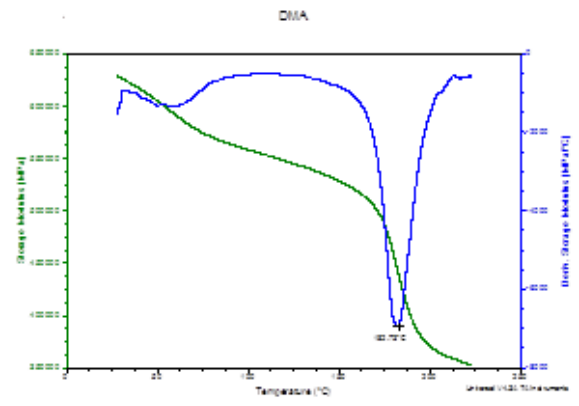
Kristalinite zincir esnekliğini düşürür, kristalinite arttıkça T_g 'nin yüksek değerlere kayması sık görülen bir durumdur [151]. Kristalinite büyük yan grupların varlığında düşer, dolayısıyla T_g değerleri de düşer. Bir başka ifadeyle dallanma kristaliniteyi düşürür. Bunun yanında polidispersite, soğutma hızı, molekül ağırlığı dağılımı kristaliniteyi dolayısıyla T_g değerlerini etkiler.

Çalışmada kullanılan PVP tamamen amorf bir yapıdadır (iri yan grup içermesi en temel kriterdir) ve T_g değeri 175-185 °C aralığında değişmektedir [152]. PEO ise yarı-kristalin bir polimerdir ve T_g 62-65 °C arasında değişmektedir [153].

Polimerlerin ve polimer karışımlarının iki ayrı çözücüdeki Depolama modülüs-T ve depolama modülüs-sıcaklık türevinin davranış grafikleri aşağıda verilmiştir.

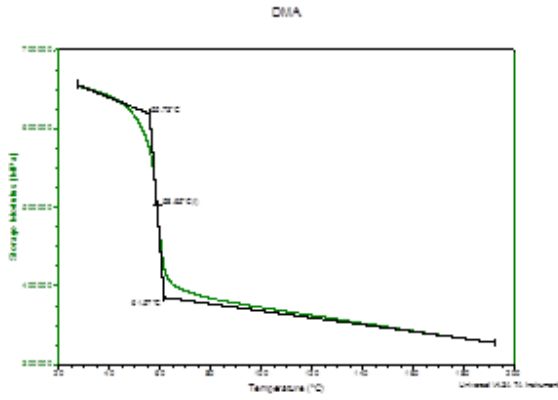


A: PVP-su Depolama modülüs-T

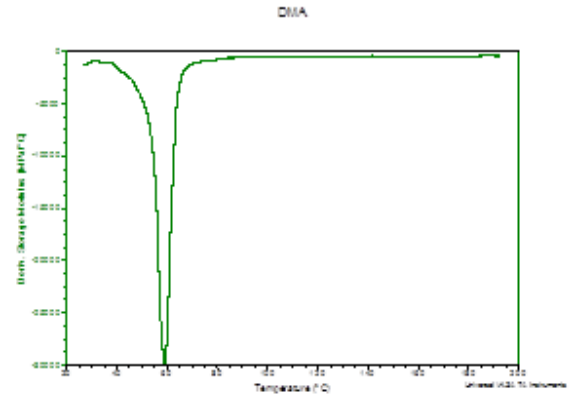


B: PVP-su Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.21 PVP-su DMA modülüsleri

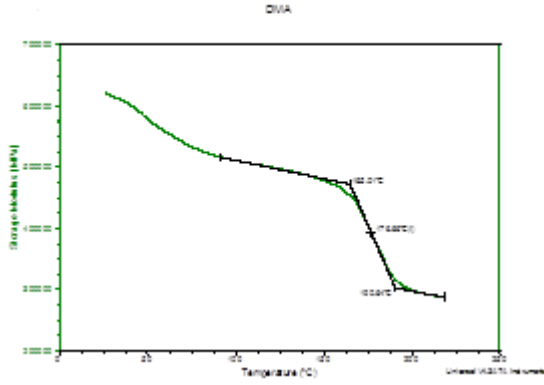


A: PEO-su Depolama modülüs-T

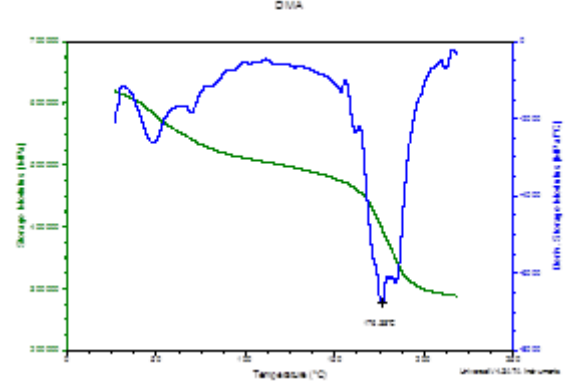


B: PEO-su Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.22 PEO-su DMA modülüsleri

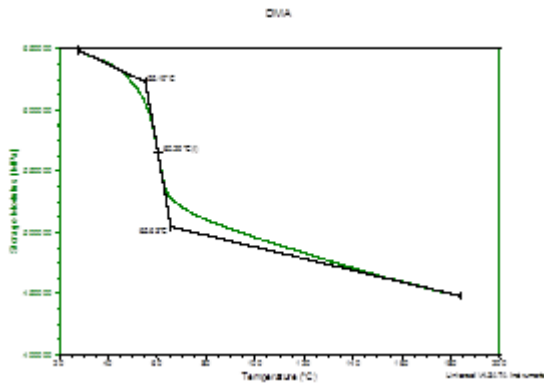


A: PVP-dioksan Depolama modülüs-T

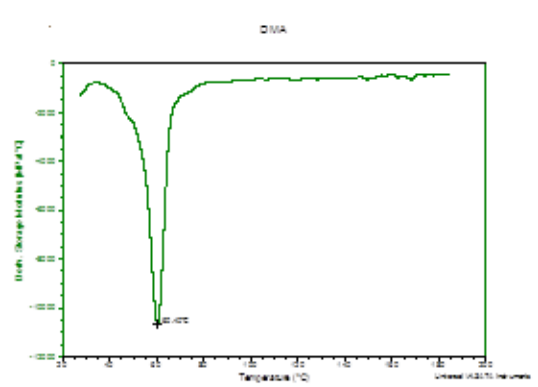


B: PVP-dioksan Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.23 PVP-1,4-dioksan DMA modülüsleri

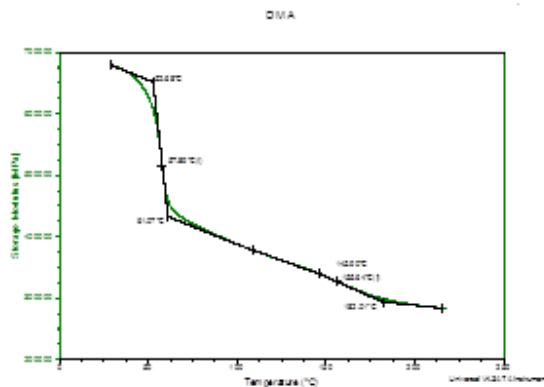


A: PEO-dioksan Depolama modülüs-T

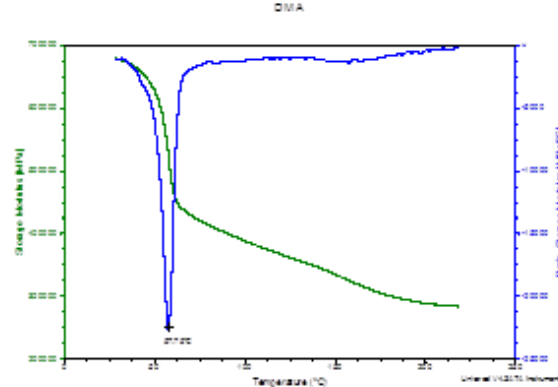


B: PEO-dioksan Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.24 PEO-1,4-dioksan DMA modülüsleri

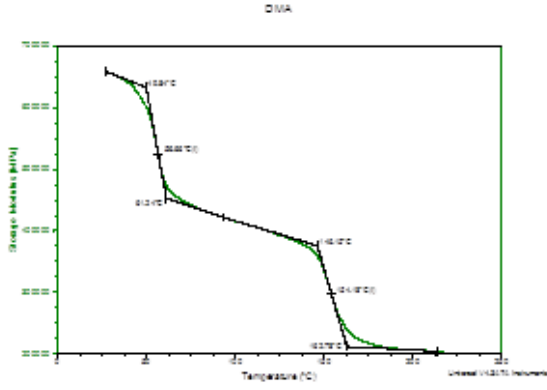


A: B1-su Depolama modülüs-T

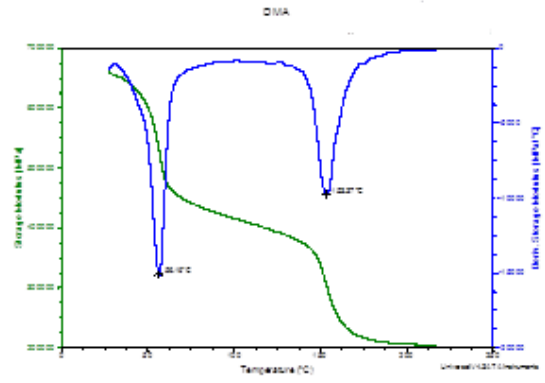


B: B1-su Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.25 B1-su DMA modülüsleri

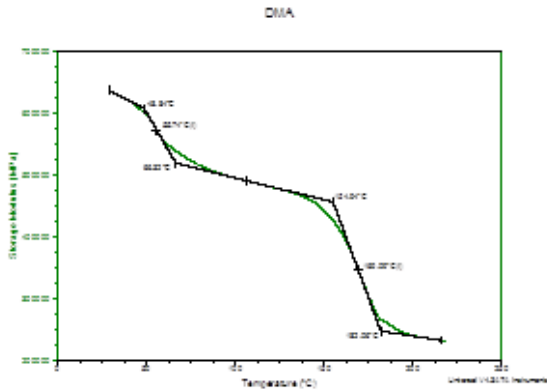


A: B2-su Depolama modülüs-T

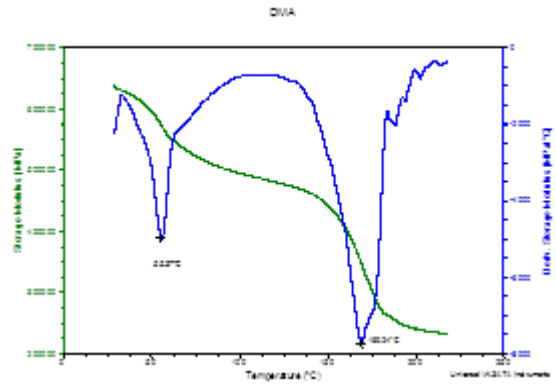


B: B2-su Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.26 B2-su DMA modülüsleri

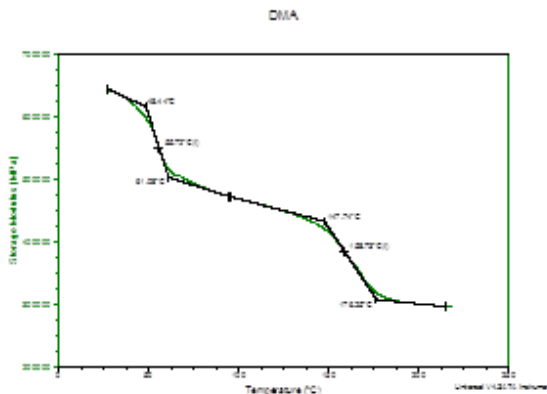


A: B3-su Depolama modülüs-T

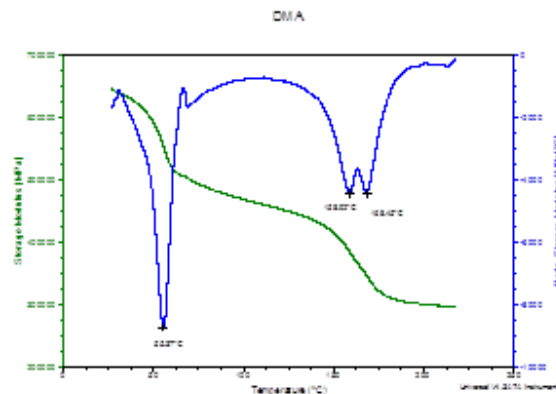


B: B3-su Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.27 B3-su DMA modülüsleri

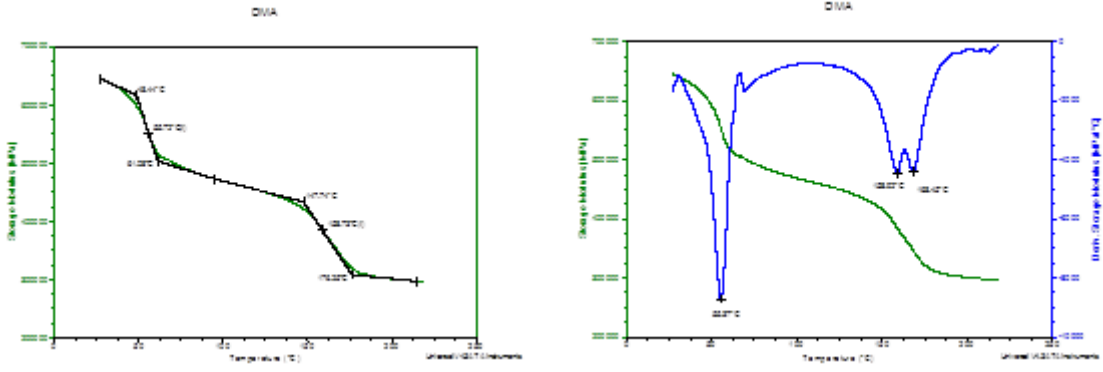


A: B1-dioksan Depolama modülüs-T



B: B1-dioksan Depolama modülüs (türev)-T

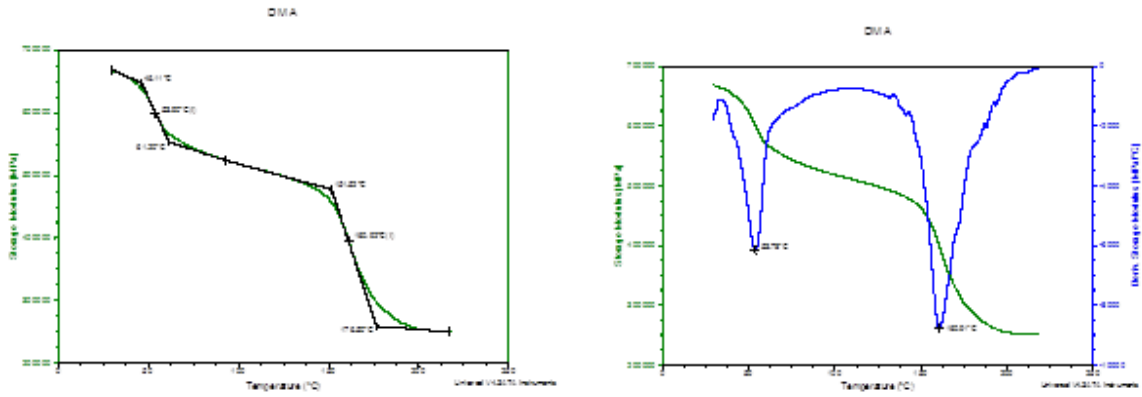
Şekil 4.28 B1-1,4-dioksanDMA modülüsleri



A: B2-dioksan Depolama modülüs-T

B: B2-dioksan Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.29 B2-1,4-dioksan DMA modülüsleri



A: B3-dioksan Depolama modülüs-T

B: B3-dioksan Depolama modülüs (türev)-T

Şekil 4.30 B3-1,4-dioksan DMA modülüsleri

DSC çalışmalarından, PVP'nin T_g değeri, polimerin PEO ile H-bağı yapmasından dolayı (polimer karışımı) düşük değerlere kaydığı bilinmektedir [154].

PVP % 6 - 8 oranında nem içermektedir. Daha yüksek molekül ağırlıklarında (M_w:1,000,000 g/mol) bu oran % 12'ye kadar çıkabilmektedir. PEO'de ise nem oranı %0 - 1 aralığında değişmektedir [155]. Kuşkusuz nem varlığı hem polimerin hem de karışımların dinamiğini etkilemektedir.

İyi bir karışım için (compatible and miscible) genelde tek bir T_g değeri beklenir. Çalıştığımız sistemde iki ayrı T_g değeri görülmektedir. Çözücüye ve karışım

kompozisyonuna bağlı olarak orijinal polimerlerin T_g değerleri DMA çalışmalarında açıkça grlebilmifitir.

DSC alışmalarında PVP-PEO karifimlari için, karifimde %20 PEO bulunan örneklerde iki T_g geldiği görülmüştür [154]. Bu karifimde PEO yüzdesi % 35 oranına ulaştığında ise PEO moleküllerinin kristallenmesi de beklenir. Karifimde % 65 PVP-%35 PEO örneklerinde karifabilirliğin çok yüksek olacağı, %20-25 PEO içeren örneklerde iki polimer arasında H-bağının oluşumu ifade edilmektedir. Bu orandaki örnekte PEO moleküllerinin (M_w :400 g/mol) PVP ile % 19 dolayında çapraz bağlanma yapabileceği de rapor edilmektedir [154].

Polimer segmentlerinin belli bir oranda/miktarda toplanması (clustering) ya da gelişigüzel düzenlenmesi nedeniyle oluşabilecek polimer karifimin kristallenmesi, karifimin uyumsuz olduğu anlamına gelmez [156]. PVP-PEO karifimlerinde kısa zincirli PEO'ler PVP ile H-bağı yapma eğilimi gösterirken, PEO'n molekül ağırlığının artmasıyla (uzun zincirler) birleşme/bir araya gelme (association) eğilimleri artmaktadır [155].

Burada üzerinde durmamız gereken önemli bir diğer husus ise; camsı geçiş sıcaklığı ile kohesiv enerji yoğunluğu (KEY) arasındaki ilişkidir. Polimerlerin algoritmik hesaplamalarla bulunacak KEY'nun artması ile birlikte, o polimerin camsı geçiş sıcaklığı da yüksek değerlere çıkmaktadır [156]. Hansen programına göre PEO'in toplam znrlk parametresi $20.9 (j/cm^3)^{1/2}$, PVP'nin ise $22.8 (j/cm^3)^{1/2}$ olarak bulunmuştur, bu iki polimerin camsı geçiş sıcaklıkları ise, DMA çalışmalarıyla sırasıyla $60.5 ^\circ C$ ve $176.1 ^\circ C$ olarak bulunmuştur. Daha açık bir ifadeyle $\sim 2 (j/cm^3)^{1/2}$ artış $\sim 116 ^\circ C$ 'lik bir artış getirmiştir.

Kohesiv enerji yoğunluğu (KEY) hesaplamalarında tekrarlanan birimde yer alacak atom ya da grupların getireceği katkı (group contribution) kohesiv enerji yoğunluğunun sayısal değerini yükseltecektir. İster ana zincirde, isterse yan gruplarda yer alan gruplar olsun, grup katkıları δ_T daha yüksek sayısal değerlere çeker.

PVP'de tekrarlanan birimin molekül kütlesi $\sim 111g/mol$ iken, PEO'de bu değer $\sim 44 g/mol$ 'dr. Her bir grup katkısı tekrarlanan birimin kohesiv enerji yoğunluğunu arttırırken, mol kütlesi de artmaktadır. Yalın bir ifadeyle, yüksek mol kütleleri

yapıların T_g değerlerini arttırır. Bu davranış amorf polimerlerin mol kütlelerinin artmasıyla T_g değerlerinin yüksek sayısal değerlere çıkması olarak da ifade edilmektedir. Burada, orijinal örneklerin mol kütlelerine bakıldığında PVP'nin mol kütlelerinin PEO'in mol kütlelerinin ~ 4 katı olduğu gerçeği de bulunmaktadır.

Orijinal PEO örneği depolama modülüs-sıcaklık davranışında camsı geçiş sıcaklığı (ya da T_α) 60.5°C olarak bulunmuştur. Suda hazırlanan çözeltinin kurutulmasıyla elde edilen kuru örneğin ise 58.7°C olarak bulunmuştur. Yaklaşık 2°C 'lik düşüş kristalinitenin/agregasyonun bir ölçüde bozulduğunu göstermektedir. Ancak dioksandaki hazırlanan katı örneğin T_g değeri orijinalinin sayısal değerine çok yakın bir değer olarak bulunmuştur. Benzer durum, PVP'nin su ve 1,4-dioksandaki davranışlarında da görülmüştür.

PVP'nin depolama modülüs-sıcaklık davranışında camsı geçiş sıcaklığı (ya da T_α) sırasıyla orijinal örnek, suda ve dioksanda hazırlanan örneklerde; 176.1 , 182.7 ve 176.7°C olarak bulunmuştur. PVP'nin nem çekici bir özellik gösterdiği ve yapıda bulunabilecek yapı suyunun moleküller arası H-bağı gösterebileceği bilinmektedir. Suda hazırlanan örnekte T_g değerinin yaklaşık 7°C 'lik bir artış gösterdiği görülmektedir ve bu durum yapıda daha fazla su bulunacağından moleküller arası H-bağının orijinal örneğe göre daha fazla olacağı şeklinde değerlendirilmektedir. Burada da dioksanda hazırlanan katı örneğin orijinal PVP'nin T_g değerine oldukça yakın bir sayısal değer verdiği görülmektedir.

Camsı geçiş sıcaklıkları farkları (ΔT_g) esas alındığında polimerlerin seçilen çözücüye göre farklılıklar gösterdiği açıkça görülebilmektedir.

ΔT_g değerleri; polimerlerin ayrı ayrı su ve 1,4-dioksandaki T_g değerlerinden, aynı çözücülerde karışımlardaki T_g değerleri farkı ($\Delta T_g = T_{g \text{ polimer}} - T_{g \text{ karışım}}$) alınarak bulunmuş ve Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7 Polimer karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları farkları (ΔT_g)

		ΔT_g			
		Su		1,4 - dioksan	
PVP (%)	PEO (%)	PVP	PEO	PVP	PEO
75	25	13.7	0.76	15.7	3.99
50	50	28.5	1.99	17.9	4.57
25	75	27.1	2.91	15.9	6.39

ΔT_g değerleri arasındaki fark, üç başlık altında verilebilir;

- i) Üç ayrı karışma oranında PVP'nin ΔT_g değeri, % 50 PVP + % 50 PEO (B2) örneğinde % 75 PVP + % 25 PEO (B3) örneğine göre ~ iki kat artmasına rağmen, % 50 PVP + % 50 PEO örneği ile, % 25 PVP + % 75 PEO (B1) örneği için çok da fazla bir değişim getirmemiştir.
- ii) PVP'nin 1,4–dioksandaki ΔT_g değerlerinde de belirgin bir fark görülmemiştir.
- iii) PEO'in su ve 1,4-dioksandaki ΔT_g değerleri, çözücüye bağlı olarak ve artan PEO miktarları ile birlikte, arttığı açıkça görülebilmektedir. % 25, 50 ve 75 PEO artışlarıyla, suda ΔT_g değerleri sırasıyla 0.76 °C, 1.99 °C ve 2.91 °C'lik bir artış gösterirken, 1,4-dioksanda aynı PEO artışlarıyla sırasıyla 3.99 °C, 4.57 °C ve 6.39 °C'lik bir artış söz konusudur. Çözücü cinsine göre bakıldığında 1,4-dioksandaki ΔT_g artışları sudaki ΔT_g artışlarından yüksektir. Bu davranış, 1,4-dioksanın PEO içindeki etkileşimleri (ya da düzen/agragasyon) kırmadan çok daha etkin olduğunu göstermektedir. Kuşkusuz, molekül içi düzeni bozulan/serbest kalabilen hidroksil uç gruplarıyla (PEO), laktam karbonili ile etkileşmesinde (PVP), ΔT_g değerlerinin artmasında ve dolayısıyla karışabilirliğin gerçekleşmesini açıkça göstermektedir.

Polimer-çözücü sistemlerinin toplam çözünürlük parametreleri arasındaki fark ($\Delta \delta$) değerleri aşağıda gösterilmiştir:

$$\Delta \delta = | \delta_{PVP} - \delta_{su} | = | 22.8 - 47.5 | = 24.7$$

$$\Delta \delta = | \delta_{PVP} - \delta_{1,4\text{-dioksan}} | = | 22.8 - 20.0 | = 2.8$$

$$\Delta\delta = | \delta_{\text{PEO}} - \delta_{\text{su}} | = | 20.9 - 47,5 | = 26.6$$

$$\Delta\delta = | \delta_{\text{PEO}} - \delta_{\text{1,4-dioksan}} | = | 20.9 - 20.0 | = 0.9$$

İki bileşenli bir sistemde, bileşenlerin toplam çözünürlük parametreleri arasındaki fark ($\Delta\delta$) küçük olduğu ölçüde ΔT_g değerleri yüksektir [157] ve bu durum iki bileşenin birbirlerine karşı kimyasal ilgisinin yüksek olduğunu gösterir.

5. SONUÇLAR

1) Bu çalışmada Poli(N-vinilpirolidon) ve Poli(etilen oksit)'in

- i) Birbirlerine karşı kimyasal ilgi/uyum/karışabilirliği ile,
- ii) Her iki polimerin karışabilirliği/uyum ve kimyasal ilgileri için en uygun çözücü, tüm yapıların kohesiv enerji yoğunlukları/çözünürlük parametreleri algoritmik hesaplamalarla ve Hansen yaklaşımı programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2) Algoritmik hesaplamalar sonucu; PEO (δ_T : 20.9 (j/cm³)^{1/2}) ve PVP (δ_T : 22.8 (j/cm³)^{1/2}) ve 1,4-dioxane (δ_T : 20.0 (j/cm³)^{1/2}) en uygun polimerler ve çözücü olabileceği bulunmuştur.

3) i) İnfrared çalışmalarında, PVP laktam halkasında bulunan karbonil grubunun spektral değişimleri ayrıntılı incelenmiştir. Karbonil gerilme titreşimi nem varlığında sırasıyla 1654.7 cm ve 1646.5 cm dalga sayılarında yapı suyu nedeniyle 1:1 ve 1:2 tipi H-bağı/H-kompleksi oluşturduğunu göstermektedir. PVP karbonil gerilme titreşimi PEO varlığında ve hidroksil uç gruplarıyla H-bağı oluşturması sonucu 1652 cm 'e kaymaktadır.

ii) En yüksek PVP (%75) içeren karışıma bakıldığında, suda 1:2 tipi H-bağı oluşumunun (1646 cm'deki şiddet artması) 1:1 tipi H-bağı oluşumuna (1652 cm'deki şiddet azalması) baskın olduğu görülmektedir.

- iii) En yüksek PVP (%75) içeren karışımda suya göre 1,4-dioksanda tam tersi bir durumun, 1:1 tipi H-bağı oluşumunun, 1:2 tipi H-bağı oluşumuna göre daha etkin olduğu görülmüştür. 1,4-dioksanda polimer yumağının daha da açılabilmesi/PEO'in hidroksil uç gruplarının, PVP laktam karbonili ile daha etkin bir H-bağı oluşumu sergilediği görülmektedir.

4) XRD çalışmalarında 1,4-dioksanın PEO'in yapı/düzen/agregasyonu, suya göre önemli ölçüde bozabildiği, pik şiddetlerinde 1,4-dioksanın suya göre daha etkili bir azalma seyri gösterdiği görülmüştür.

5) çözelti kalorimetresi değerlendirmelerine göre, hem polimerin hem de karışımların ΔH_m değerlerini düşürmede, 1,4-dioksanın suya göre çok daha etkili olduğu görülmüştür.

- 6) DMA sonuçlarına göre, 1,4-dioksanın suya göre, PEO'te ΔT_g değerlerini artan PEO miktarı ile birlikte çok daha yüksek fark değerlerine taşımıştır.
- 7) PEO - PVP karışımlarında faz ayrımı görülmemiştir, çözeltiler homojen ve tek fazlıdır.
- 8) Bu iki polimerin uyumlu ve karışabilir olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1]. White JL, Bumm SH. Polymer blend compounding and processing. *Encyclopedia of polymer blends*, Volume 2. Processing; 2:1, **2011**.
- [2]. Baker WE, Scott CE, Hu G-H. Reactive polymer blending. *Hanser Verlag*; **2001**.
- [3]. Utracki L. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). *Polymer Eng Sci*, 35(1):2_17, **1995**.
- [4]. Eitouni HB, Balsara NP. Thermodynamics of polymer blends. *Physical properties of polymers handbook*. Springer; p. 339_56, **2007**.
- [5]. Liu Y, Donovan JA. Miscibility and crystallization of semicrystalline nylon 6 and amorphous nylon 6lcoT blends. *Polymer* ;36(25):4797_803, **1995**.
- [6]. Prud'homme RE. Miscibility phenomena in polyester/chlorinated polymer blends. *Polymer Eng Sci.*, 22(2):90_5, **1982**.
- [7]. Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 9, 660–661, **1941**.
- [8]. Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 10, 51–61, **1942**.
- [9]. Huggins, M.L. Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.*, 9, **1941**.
- [10]. Huggins, M.L. Some properties of solutions of long-chain compounds. *J. Phys. Chem.*, 46,151–158, **1942**.

- [11]. Hansen, C.M. The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities. I. Solvents, plasticizers, polymers and resins. *J. Paint. Technol.*, 39, 104–117, **1967**.
- [12]. Coleman, M.M.; Graf, J.F.; Painter, P.C. Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends; *Technomic Publishing Company Inc.*: Lancaster, PA, USA, **1991**.
- [13]. Robeson, L.M. Polymer Blends: A Comprehensive Review; *Hanser Publishers*: Munich, Germany, **2007**.
- [14]. Simon, G.P. Polymer Characterization Techniques and Their Application to Blends; *Oxford University Press*: New York, NY, USA, **2003**.
- [15]. Badum, E. Ozone Resistant Cable Construction. *U.S. Patent* 2,297,194, 29 September **1942**.
- [16]. Henderson, D.E. Mixture of Polymerized Materials. *U.S. Patent* 2,330,353, 28 September **1943**.
- [17]. Cizek, E.P. Blend of a Polyphenylene Ether and a Styrene Resin. *U.S. Patent* 3, 383, 435, 14 May **1968**.
- [18]. Henton, D.E.; Bubeck, R.A. The manufacture and physical properties of rubber-toughened styrenics. In *Polymer Toughening*; Arends, C.B., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, pp. 237–291, **1996**.
- [19]. S.M. Lee, Z.C. Xing, Y.S. Shin, T.H. Gu, B.H. Lee, M.W. Huh, I.K. Kang *Polym. Korea*, 36, p. 586, **2012**.
- [20]. S.Y. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16, p. 560, **2010**.

- [21]. S.K. Hong, J.Y. Ma, J.C. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (2012), p. **1977**.
- [22]. H.W. Lee, H.J. Cho, J.H. Yim, J.M. Kim, J.M. Sohn, K.S. Yoo, S.S. Kim, J.K. Jeon, Y.K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17, p. 504, **2011**.
- [23]. J. Kim, J. Wainaina, J.S. Na, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17, p. 681, **2011**.
- [24]. M.M. AliKhan, Rafiuddin, Inamuddin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, p. 1365, **2013**.
- [25]. H.H. Chuna, W.K. Jo, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, p. 1010, **2014**.
- [26]. N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, p. 2680, **2014**.
- [27]. G.V.N. Rathna, M.S. Birajdar, M. Bhagwani, V.L. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 53 (321), p. 333, **2013**.
- [28]. W.Y. Rho, H.M. Kim, S. Kyeong, Y.L. Kanga, D.H. Kim, H. Kang, C. Jeong, D.E. Kim, Y.S. Lee, B.H. Jun, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, p. 2646, **2014**.
- [29]. Y.W. Chang, G. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17, p. 730, **2011**.
- [30]. D. You, H. Liang, W. Mai, R. Zeng, M. Tu, J. Zhao, Z. Zh, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, p. 1587, **2013**.
- [31]. Aray, Y., Marquez, M., Rodriguez, J., Coll, S., Simon-Manso, Y., Gonzalez, C., Weitz, D.A., Electrostatics for exploring the nature of water adsorption on the laponite sheets' surface, *J. Phys. Chem. B*, 107 (34): 8946-8952, **2003**.

- [32]. Crupi, V., Janelli, S., Maisano, G., Majolino, D., Migliardo, P., Sirna, D., Rayleigh wing and fourier-transform infrared studies of intermolecular and intramolecular H-bonds in liquid ethylene-glycol, *Mol. Phys.*, 84 (4): 645-652, **1995**.
- [33]. M.P., Magazù, G., Majolino, D., Migliardo, P., Sirna, D., Rayleigh wing and fourier-transform infrared studies of intermolecular and intramolecular H-bonds in liquid ethylene-glycol, *Mol. Phys.*, 84 (4): 645-652, **1995**.
- [34]. Ferreira, B.A., Santos, H.F., Bernardes, A.T., Silva, G.G. and Almeida, W.B., Theoretical study of solvent and temperature effects on the behavior of PEO, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 95-101, **1999**.
- [35]. Ridell, A., "Characterization of aqueous solutions, liquid crystals and solid state of non-ionic polymers in association with amphiphiles and drugs", *Doctora Thesis, Uppsala University*, Uppsala, **2003**.
- [36]. Elias, H.G., An Introduction to Polymer Science, *VCH*, Weinheim, 470pp, **1997**.
- [37]. Gray, F.M., Homopolymer Hosts, in: Solid Polymer Electrolytes, *VCH*, Weinheim, **1991**.
- [38]. Kaczmarek, H., Kamińska, A., Kowalenek, J. and Szalla, A., Changes of poly(ethylene oxide) photostability by doping with nickel (II)chloride, *J. Photoch. Photobio.A: Chem.*, 128, 121-127, **1999**.
- [39]. Devanand, K., Selser, J.C., Macromolecules, Asymptotic behavior and long- range interactions in aqueous solutions of poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 24, 5943-5947, **1991**.

- [40]. Kinugasa, S., Nakahara, H., Fudagawa, N. and Koga, Y., Aggregative behavior of poly(ethylene oxide) in water and methanol, *Macromolecules*, 27 (23); 6889-6892, **1994**.
- [41]. Brown, W., Diffusion of poly(ethylene oxide) in semidilute aqueous solution: Dynamic light scattering and gradient diffusion, *Polymer*, 11 (26): 1647-1650, **1985**.
- [42]. Polik W. F. and Burchard, W., Static light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C, *Macromolecules*, 16, 978-982, **1983**.
- [43]. Duval, M. and Sarazin, D., Identification of the formation of aggregates in PEO solutions, *Polymer*, 41, 2711-2716, **2000**.
- [44]. Harris, J.M., Introduction to biotechnical and biomedical application of PEO chemistry: biotechnical and biomedical applications. New York: *Plenum Press*, **1992**.
- [45]. Lusse, S., Arnold K., The interaction of PEO with water studied by ^1H and ^2H NMR relaxation time measurements, *Macromolecules*, 29, 4251-4257, **1996**.
- [46]. Jiang W.H. and Han, S.J., The interactions of chitosan-PEO in the presence of added salt in water: viscosity effect, *Europ. Polym. J.*, 35, 2079-2085, **1999**.
- [47]. Denes, F.S., Manolache, S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, *Prog. Polym. Sci.* 29 (8): 815-885, **2004**.
- [48]. Bailey, F.E. and Koleske, J.V., Poly(ethylene oxide), *Academic Press*, 169pp, **1976**.
- [49]. Koenig, J. L. and Angood, A. C., Raman Spectra of Poly(ethylene glycols) in Solution, *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 1787-1796, **1970**.

- [50]. Kawaguchi, S., Imai, G., Suzuki, J., Miyahara, A., Kitano, T. and Ito, K., Aqueous solution properties of oligo and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity, *Polymer*, 38 (12): 2885-2891, **1997**.
- [51]. SarahthChandran C., Robert A. Shanks and S. Thomas, *Polymer Blends Chapter 1*, 4-7, **2014**.
- [52]. Molyneux, P., *Water-soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, Boca Raton: CRC Press, Boca Raton, Florida (2 volumes), **1984**.
- [53]. Zhou, P. and Brown, W., Static and dynamic properties of poly(ethylene oxide) in methanol, *Macromolecules*, 23 (4):1131, **1990**.
- [54]. Kato, T., Nakamura, K., Kawaguchi, M. and Takahashi, A., Quasi-elastic light-scattering measurements of polystyrene lattices and conformation of poly(oxyethylene) adsorbed on the lattices, *Polym. J.*, 13 (11): 1037-1043, **1981**.
- [55]. Lundberg, R. D., Bailey, Jr. F.E. and Callard, R.W., Interactions of inorganic salts with poly(ethylene oxide), *J. Polym. Sci., A1: Polym. Chem.*, 4 (6): 1563- 1577, **1966**.
- [56]. Apicela, A., Cappello, B., Nobile, M.A., Rotonda, M.I., Mensitieri, G., Nicolais, L. and Seccia, S., *Polymeric drugs and drug administration*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1994**.
- [57]. Murata, K., An overview of the research-and-development of solid polymer electrolyte batteries, *Electrochim. Acta*, 40 (13): 2177-2184, **1995**.
- [58]. Danprasert, K., Kumar, R., H-Cheng, M., Gupta, P., Shakil, N. A., Prasad A.K., Parmar, V.S., Kumar, J., Samuelson, L.A. and Watterson, A.C., Synthesis of novel PEO based amphiphilic polymers, *Europ. Polym. J.*, 39, 1983-1990, **2003**.

- [59]. Visco, S.J., Lin, M., Armand, M.B. DeJongle, L.C., *Mol. Cryst. Liq.*, 190, 185, **1990**.
- [60]. A. Ruiz, G. Salas, M. Calero, Y. Hernandez, A. Villanueva, F. Herranz, S. Veintemillas-Verdaguer, E. Martinez, D. F. Barber, M. P. Moralez, Short-chain PEO molecules strongly bond to magnetic nanoparticle for MRI long circulating agents, *Acta Biomaterialia*, Volume 9, Pages 6421-6430, **2013**.
- [61]. Christianah M. Adeyeye, Eugene Barabas, Povidone, *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, Volume 22, Pages 555–685, **1993**.
- [62]. Betül Kırıcı, Ali Güner, Effect of phenolic cosolutes on the main parameters, phase separation and theta temperature of dilute aqueous poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) solutions, *European Polymer Journal*, Volume 37, Issue 2, Pages 361–365, February **2001**.
- [63]. A.P Simonelli, S.C Metha, W.I Higuchi, Dissolution rates of high energy polyvinylpyrrolidone (PVP)–sulfathiazole coprecipitates, *J. Pharm. Sci.*, 58, pp. 538–549, **1969**.
- [64]. T.R Bates, Dissolution characteristics of reserpine–polyvinylpyrrolidone coprecipitates, *J. Pharm. Pharmacol.*, 21, pp. 710–712, **1969**.
- [65]. J.H Collett, G Kesteven, The solubility of allopurinol in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 4, pp. 555–568, **1978**.
- [66]. J. Zhu, Z.G. Yang, X.M. Chen, J.B. Sun, G. Awuti, X. Zhang, Q. Zhang, Preparation and physicochemical characterization of solid dispersion of quercetin and polyvinylpyrrolidone, *J. Chin. Pharmaceut. Sci.* 16, 51–56, **2007**.

- [67]. G. Van den Mooter, P. Augustijns, N. Blaton, R. Kinget, Physico-chemical characterization of solid dispersions of temazepam with polyethylene glycol 6000 and PVP K30, *Int. J. Pharm.* 164, 67–80, **1998**.
- [68]. S. Sethia, E. Squillante, Solid dispersion of carbamazepine in PVPK30 by conventional solvent evaporation and supercritical methods, *Int. J. Pharm.* 272, 1–10, **2004**.
- [69]. Z.H. Liu, Introduction to Thermal Analysis, *Chemical Industry Press*, Beijing, **1991**.
- [70]. X. Hua, D. Kaplan, P. Cebe, Effect of water on the thermal properties of silk fibroin, *Thermochim. Acta*, 461, 137–144, **2007**.
- [71]. K. Xu, J. Song, F. Zhao, H. Ma, H. Gao, C. Chang, Y. Ren, R. Hu, Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of G(FOX-7), *J. Hazard. Mater.* 158, 333–339, **2008**.
- [72]. B. Tong, Z.C. Tan, Q. Shi, Y.S. Li, D.T. Yue, S.X. Wang, Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): heat capacities and thermodynamic properties of xylitol, *Thermochim. Acta*, 457, 20–26, **2007**.
- [73]. M. Mundhwa, S. Elmahmudi, Y. Maham, A. Henni, Molar heat capacity of aqueous sulfolane 4-formylmorpholine, 1-methyl-2-pyrrolidinone, and triethylene glycol dimethyl ether solutions from (303.15 to 353.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2895–2901, **2009**.
- [74]. H. Noh, *Polym. Korea*, 36, 190, **2012**.
- [75]. H.H. Chun, W.K. Jo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**.
- [76]. C.J. Lee, K.Y. Nam, D.Y. Kim, H.J. Kim, W.H. Doh, H.K. Choi, M.J. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**.
- [77]. B. Lee, S. Koo, *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1191, **2012**.

- [78]. A. Mosayebi, R. Abedini, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**.
- [79]. J.S. Im, S.K. Lee, J. Yun, Y.S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1023, **2012**.
- [80]. W.H. Do, C.J. Lee, D.Y. Kim, M.J. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 2141, **2012**.
- [81]. C.A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.Y. Lee, J.K. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 1056, **2013**.
- [82]. J.K. Oh, Y.W. Lee, K.W. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 1391, **2013**.
- [83]. P. Yin, M. Xu, W. Liu, R. Qu, X. Liu, Q. Xu, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**.
- [84]. C.H. Ahn, Y. Baek, C. Lee, S.O. Kim, S. Kim, S. Lee, S.H. Kim, S.S. Bae, J. Park, J. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1551, **2012**.
- [85]. M.H. Kang, H.Y. Yeom, H.Y. Na, S.J. Lee, *Polym. Korea*, 37, 526, **2013**.
- [86]. J.S. Hwang, S.H. Kim, S.H. Cho, K.M. Huh, *Polym. Korea*, 37, 442, **2013**.
- [87]. J.I. Lim, S.I. Kim, Y. Jung, S.H. Kim, *Polym. Korea*, 37, 411, **2013**.
- [88]. Small, P.A., Some factors affecting the solubility of polymers, *J. Appl. Chem.*, 3, 71, **1953**.
- [89]. Blanks, R.F., Thermodynamics of polymer-solutions, *Polym.-Plast Technol. Eng.*, 8 (1): 13-33, **1977**.
- [90]. Shaw, M.T., Studies of polymer-polymer solubility using a 2-dimensional solubility parameter approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (2): 449-472, **1974**.

- [91]. Froehling, P.E. and Hillegers, L.T., Solubility parameters of ternary solvent mixtures-calculation of the solvent composition with maximum polymer interaction, *Polymer*, 22 (2): 261-262, **1981**.
- [92]. Rigbi, Z., Prediction of swelling of polymers in 2 and 3 component solvent mixtures, *Polymer*, 19 (10): 1229-1232, **1978**.
- [93]. Schneier, B., Equation for calculating solubility parameter of random copolymers, *J. Polym. Sci. B-Polym. Lett.*, 10 (4): 245, **1972**.
- [94]. Barton, A.F.M., CRC Handbook of solubility parameters and other Cohesion parameters, *CRC Press*, 739 pp, **1991**.
- [95]. van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, *Elsevier Science*, Amsterdam, 874 pp, **1997**.
- [96]. Breikreutz, J., Prediction of intestinal drug absorption properties by three-dimensional solubility parameters, *Pharmaceut. Res.*, 15 (9): 1370-1375, **1998**.
- [97]. Mieczkowski, R., Solubility parameter components of some polyols, *Eur. Polym. J.*, 27, 4/5, 377-379, **1990**.
- [98]. Brandrup J. and Immergut E.H., "Polymer Handbook" 3rded. *John Wiley & Sons*, **1989**.
- [99]. Greenhalgh, D., Williams, A.C., Timmins, P. and York, P., Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions, *J. Pharm. Sci.*, 88, 11, 1182-1190, **1999**.
- [100]. Barton, A.F.M., Solubility parameters, *Chem. Rev.*, 75 (6): 731-753, **1975**.
- [101]. Henry, L.F., Prediction and evaluation of susceptibilities of glassy thermoplastics to environmental stress cracking, *Polym. Eng. Sci.*, 14 (3): 167-176, **1974**.

- [102]. Good, R.J., R.L. Patrick (Ed.), "Treatise on Adhesion and Adhesives, *Marcel Dekker*, New York, **1967**.
- [103]. Rosen, S.L., "Fundamental Principles of Polymeric Materials", 2nded. *John Wiley & Sons, Inc*, **1993**.
- [104]. Dupont Nylon, <http://www.dbe.dupont.com>
- [105]. Chen, S., Polymer miscibility in organic solvents and in plasticizers- A two dimensional approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1247-1266, **1971**.
- [106]. Beerbower, A. and Dickey, J.R., *Am. Soc. Lubric. Eng. Trans.*, 12, 1, **1969**.
- [107]. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch, D. R., "Polymer Handbook" 4thed., *John Wiley & Sons*, **2003**.
- [108]. Hansen, C.M. and Andersen, B.H., The affinities of organic-solvents in biological-systems, *Am. Indust. Hygiene Assoc. J.*, 49 (6): 301-308, **1988**.
- [109]. Hansen, C.M., Hansen solubility parameters: a user's handbook. Boca Raton, FL: *CRC Press*, **2000**.
- [110]. Miller-Chau, B.A. and Koenig, J.L., A review of polymer dissolution, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1223-1270, **2003**.
- [111]. Gee, G., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 18, 266, **1943**.
- [112]. Fedors, R.F., Method for estimating both solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14, (2):147-154, **1974**.

- [113]. Şen, M. Güven, O., Determination of solubility parameter of poly(N-Vinyl 2-pyrrolidon/ethylene glycol dimethacrylate) gels by swelling measurements, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 36, 213-219, **1998**.
- [114]. Suh, K.W. and Clarke, D.H., Cohesive energy densities of polymers from turbidimetric titrations, *J. Poly. Sci. A-1: Polym. Chem.*, 5 (7): 1671-1681, **1967**.
- [115]. Marco, C., Bello, A., Faton, J.G. and Garza, J., Solubility parameter of poly(1,3-dioxepane), *Die Makromolek. Chem.*, 187 (1): 177-185, **1986**.
- [116]. Liron, Z., and Cohen, S., Densitometric determination of the solubility parameter and molal volume of compounds of medicinal relevance, *J. Pharm. Sci.*, 72 (5): 499-504, **1983**.
- [117]. Sperling, L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", 3th Edition, *John Wiley&Sons*, United States of America, 845pp, **2001**.
- [118]. Koenhen, D.M. and Smolders, C.A., The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1163-1170, **1975**.
- [119]. Mandel, M., Varkevisser F.A., Vantreslong, C.J.B., Measurement of the specific refractive-index increment of poly-electrolytes in aqueous salt-solutions with the chromatix kmx-16 differential refractometer, *Macromolecules* 15 (2): 675-676, **1982**.
- [120]. Hansen, C. and Beerbower, A., Solubility parameters, in: Kirk-Orthmer (Ed.), "Encyclopedia of Chemical Technology", A. Standen Editor, Supp. Vol., 2nded., *Wiley-Interscience*, New York, 889pp, **1971**.
- [121]. Thomos, I., B. Sc., Applied Chemistry Dissertation, *Torento Polytechnique*, **1975**.

- [122]. Darbye, J.R., Touchette, N.W. and Sears, K., Dielectric constants of plasticizers as predictors of compatibility with poly(vinyl chloride), *Polym. Eng. Sci.*, 7, 295-300, **1967**.
- [123]. Shultz, A.R. and Glory, P.J., Polymer chain dimensions in mixed-solvent media, *J. Polym. Sci.*, 15, 231-242, **1955**.
- [124]. Dunkel, M., *J. Phys. Chem. A.*, 138, 42, **1928**.
- [125]. Bowden, S.T. and Jones, W.J., *Phil. Mag.*, 39, 155, **1948**.
- [126]. Hoftyzer, P.J. and van Krevelen, D.W., Paper No.III, s-15, presented at *International Symposium on Macromolecules of IUPAC*, Lyden, **1970**.
- [127]. Hoy, K.L., New values of solubility parameters from vapor pressure data, *J. Paint Technol.* 42 (541):76-78, **1970**.
- [128]. Ravindra, R., Solubility parameter of chitin and chitosan, *Carbohd. Polym.*,36 (2): 121-127, **1998**.
- [129]. Rabek, Jan F. Experimental Methods in Polymer Chemistry, *A Wiley-Interscience Publication*, New York, 861pp, **1980**.
- [130]. Billmeyer, F., Text book of Polymer Science, *John Wiley & Sons*, 2nd edition, 598pp, **1971**.
- [131]. P. S. Alexandrovich, F. E. Karasz and W. J. MacKnight, Dielectric relaxation of poly(chlorostyrenes) and their copolymers in the primary transition region, *Polymer*, Vol 21, **1980**.
- [132]. A. Brunacci, J. Yin, E. Pedemonte, and A. Turturro, A study on polymer-polymer interactions through mixing calorimetry, *Thermochimica Acta*, 227, 117-124, **1993**.

- [133]. Yin Jinghua, Chen Xue, G. C. Alfonso, A. Turturro and E. Pedemonte Study of the miscibility and thermodynamics of cellulose diacetate-poly(vinyl pyrrolidone) blends, *Polymer*, Vol. 38 No. 9, pp. 2127-2133, **1997**.
- [134]. F. E. Karasz and W. J. MacKnight, *Pure Appl. Chem.*, 52, 409, **1980**.
- [135]. A. Brunacci, J. Yin, E. Pedemonte, and A. Turturro, *Thermochimica Acta*, 227, 117, **1993**.
- [136]. Y. Jinghua, C. Xue, G. C. Alfonso, A. Turturro, and E. Pedemonte, *Polymer*, 38, 2127, **1997**.
- [137]. *Polymer Blends*, Volume 1: Formulation, D.R. Paul and C. B. Bucknall, 161-162, **2000**.
- [138]. Rita Ramos, Simon Gaisford, Graham Buckton, Paul G. Royall, Barbara T.S. Yff, Michael A.A. O'Neill, A comparison of chemical reference materials for solution calorimeters, *International Journal of Pharmaceutics*, 299, 73–83, **2005**.
- [139]. Barbara T.S. Yff, Paul G. Royall, Marc B. Brown, Gary P. Martin, An investigation of calibration methods for solution calorimetry, *International Journal of Pharmaceutics*, 269, 361–372, **2004**.
- [140]. <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/MicrocalorimetryBrochure.pdf>
- [141]. Hubner, W., *Diploma Thesis*, University of Freiburg, West Germany, **1983**.
- [142]. Hana Bourara, Slimane Hadjout, Zitouni Benabdelghani and Agustin Etxeberria, Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(4-vinylphenol)/Poly(vinyl methyl ketone), *Polymers*, 6(11), 2752-2763, **2014**.

- [143]. Katarzyna Lewandowska, The miscibility of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids, *European Polymer Journal*, 41, 55–64, **2005**.
- [144]. Vikram M. Pandya, Dhaval J. Patel, Jayvadan K.Patel, and Rakesh P. Patel, Formulation, Characterization, and Optimization of Fast-Dissolve Tablets Containing Celecoxib Solid Dispersion, *Dissolution Technologies*, November **2009**.
- [145]. Ilse Weuts, Dieter Kempen, Annelies Decorte, Geert Verreck, Jef Peeters, Marcus Brewster, Guy Van den Mooter, Phase behaviour analysis of solid dispersions of loperamide and two structurally related compounds with the polymers PVP-K30 and PVP-VA64, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 22, 375–385, **2004**.
- [146]. Fernando Frizon, Josimar de Oliveira Eloy, Carmen Maria Donaduzzi, Márcia Lina Mitsui, Juliana Maldonado Marchetti, Dissolution rate enhancement of loratadine in polyvinylpyrrolidone K-30 solid dispersions by solvent methods, *Powder Technology*, 235, 532–539, **2013**.
- [147]. K. Kesavan, Chithra M. Mathew, S. Rajendran, Lithium ion conduction and ion-polymer interaction in poly(vinyl pyrrolidone) based electrolytes blended with different plasticizers, *Chinese Chemical Letters*, Vol.25, Issue (11):1428-1434, **2014**.
- [148]. Pankajkumar S. Yadav, Vikas Kumar, Udaya Pratap Singh, Hans Raj Bhat, B. Mazumder, Physicochemical characterization and in vitro dissolution studies of solid dispersions of ketoprofen with PVP K30 and D-mannitol, *Saudi Pharmaceutical Journal*, Volume 21, Issue 1, Pages 77–84, January **2013**.

- [149]. K. Naveen Kumar, J.L. Rao and Y.C. Ratnakaram, Optical, magnetic and electrical properties of multifunctional Cr³⁺: Polyethylene oxide (PEO)+Polyvinylpyrrolidone (PVP) Polymer Composites, *Journal of Molecular Structure*, **2015**.
- [150]. Chantawansri TL, Yeh I-C, Hsieh AJ, Investigating the glass transition temperature at the atom-level in select model polyamides: A molecular dynamics study, *Polymer*, **2015**.
- [151]. Kiyoshi Kawai, Ken Fukami, Pariya Thanatuksorn, Chotika Viriyarattanasak, Kazuhito Kajiwara, Effects of moisture content, molecular weight, and crystallinity on the glass transition temperature of inulin, Carbohydrate *Polymers*, 83, 934–939, **2011**.
- [152]. M.M. Feldstein, G.A. Shandryuk, S.A. Kuptsov, N.A. Platé, Coherence of thermal transitions in poly(*N*-vinyl pyrrolidone)–poly(ethylene glycol) compatible blends². The temperature of maximum cold crystallization rate versus glass transition, *Polymer*, Volume 41, Issue 14, Pages 5339-5348, **2000**.
- [153]. Katarzyna Adamska, Adam Voelkel, Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1132, 260–267, **2006**.
- [154]. Mikhail M. Feldstein, Alexandra Roos, Cédric Chevallier, Costantino Creton, Elena E. Dormidontova, Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(*N*-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol), *Polymer*, Volume 44, Issue 6, Pages 1819-1834, **2003**.

- [155]. M.M. Feldsteina, S.A. Kuptsov, G.A. Shandryuk, N.A. Platé, Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 2. Effects of poly(ethylene glycol) chain length, *Polymer*, 42, 981-990, **2001**.
- [156]. M.M. Feldstein, G.A. Shandryuk, S.A. Kuptsov, N.A. Platé, Coherence of thermal transitions in poly(N-vinyl pyrrolidone)–poly(ethylene glycol) compatible blends 1. Interrelations among the temperatures of melting, maximum cold crystallization rate and glass transition, *Polymer*, 41, 5327–5338, **2000**.
- [157]. R.Nair, S. Gönen, L. J. Matinez-Miranda, S. W. Hoag, Influence of various drugs on the glass transition temperature of poly(vinylpyrrolidone): a thermodynamic and spectroscopic investigation, *International Journal of Pharmaceutics*, 225, 83-96, **2001**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik bilgileri

Adı Soyadı : Miray Koç

Doğum Yeri : Bursa

Medeni Hali : Bekar

E-posta : miraykoc90@gmail.com

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Beytepe Kampüsü Öğrenci Evleri L Blok /318
Çankaya / Ankara

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi - Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü - Kimya Bölümü -
Polimer A.B.D

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi seviye (Upper-Intermediate Level)

Fransızca: Başlangıç seviyesi (Beginner Level)

İş Deneyimi

Klinik Araştırma Koordinatörü: AtlasCRO Medikal Ltd.

Aralık 2015 - ...

Serbest Çevirmen: RaDa Rusat ve Dil Hizmetleri Dan. Dış Tic. Ltd. Şti.

Eylül 2015 - ...

Staj: Vrije University Brussels

Eylül 2013 – Ocak 2014 (5 ay) – Brüksel Bölgesi / Belçika

Satış Danışmanı: C&A Moda A.Ş.

Aralık 2012 – Temmuz 2013 (7 ay) – Ankara

Staj: Rudolf-Duraner Kimya Ticaret ve Sanayi A.Ş.

Haziran –Temmuz 2011 (2 ay) – Bursa

Deneyim Alanları

Çözelti Kalorimetresi, Çözünürlük Parametreleri, Hesaplamalı Kimya, Polimer Kimyası, Polimer Karışımları, Termal Analizler (DSC, DMA), Spektroskopik Analizler (UV, IR, XRD), Microsoft Office Programları (Word, Excel, Powerpoint)

Tezden Üretilmiş Projeler

Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi, 09A601006 (2011–2014)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

4. Ulusal Polimer Kongresi, Çanakkale (5-8 Eylül 2012), Poster Sunumu
2. Hesaplamalı Kimya Kongresi, Kars (2-6 Haziran 2015), Poster Sunumu