

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

**SODYUM ALJİNAT / POLİ(ETİLEN GLİKOL) KARIŞIMLARININ
KARIŞABİLİRLİĞİNİN VİSKOZİMETRİK ve
REFRAKTOMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nisa ÖZEL
(201492121010)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Dilek İMREN KOÇ

**SİVAS
MART 2017**

NİSA ÖZEL’ in hazırladığı ve “Sodyum Aljinat / Poli(Etilen Glikol) Karışımlarının Karışabilirliğinin Viskozimetrik Ve Refraktometrik Yöntemlerle İncelenmesi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALINDA’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Dilek İMREN KOÇ
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Hacettepe Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Berna SARAÇOĞLU KAYA
Cumhuriyet Üniversitesi

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

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-634 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Nisa ÖZEL, 2017

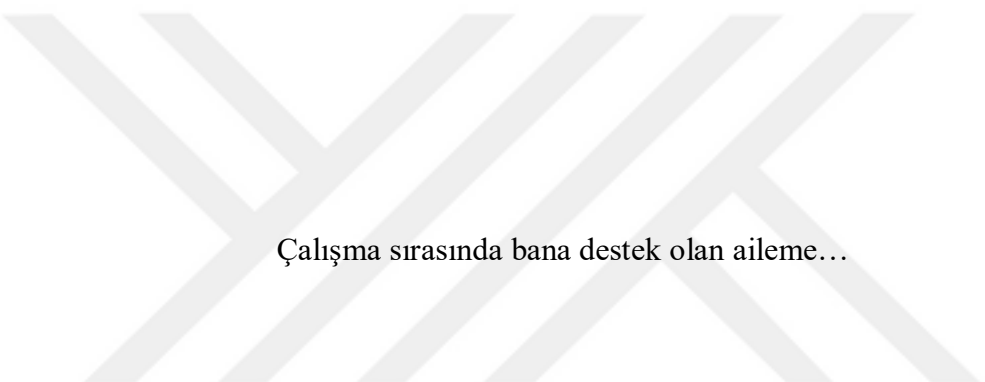
ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ 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 ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

04.04.2017

Nisa ÖZEL



Çalışma sırasında bana destek olan aileme...

ÖZET

SODYUM ALJİNAT / POLİ(ETİLEN GLİKOL) KARIŞIMLARININ KARIŞABİLİRLİĞİNİN VİSKOZİMETRİK ve REFRAKTOMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Nisa ÖZEL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Dilek İMREN KOÇ

2017, 78+xiii sayfa

Sunulan çalışmada, sodyum aljinat (SA) ve polietilen glikol (PEG) polimerlerinin sulu çözelti karışımlarının karışabilirlik çalışmaları iki farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG için, farklı derişim ve kompozisyonlarda 30 ve 50 °C sıcaklıkta yürütölmüştür. SA/PEG karışımlarının karışabilirliği; sulu çözelti viskozitesi, yoğunluk ve refraktif indeks yöntemleri ile incelenmiştir. Viskozimetrik deneyler sonucu elde edilen bulgular kullanılarak karışabilirlik kriterleri hesaplanmıştır. Viskoziteden elde edilen sonuçlar, yoğunluk ve refraktif indeks çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen yoğunluk ve refraktif indeks değerlerinin sıcaklık ve kompozisyon ile değışim eğrileri oluşturulmuştur. 30 ve 50 °C sıcaklıkta yürütölen viskozite, yoğunluk ve refraktif indeks çalışmalarına göre; sıcaklığın arttırılmasının karışabilirliğin artmasında pozitif etki gösterdiği, derişimin karışabilirlik üzerine etkisinin çok düşük olduğu ve PEG'in ortalama molekül ağırlığının arttırılmasının karışabilirliği azalttığı görölmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sodyum Aljinat; Poli(etilen glikol); Karışabilirlik; Viskozite; Refraktif indeks

ABSTRACT

MISCIBILITY STUDIES ON SODIUM ALGINATE/POLY(ETHYLENE GLYCOL)

BLENDS BY VISCOMETRY AND REFRACTIVE INDEX

Nisa ÖZEL

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Dilek İMREN KOÇ

2017, 78 pages

In presented study, miscibility studies have been conducted on solutions of blends of sodium alginate (SA) and polyethylene glycol (PEG) at varied range of concentrations and compositions in water at 30 and 50 °C for two different average molecular weights of PEG. Miscibility of SA/PEG blends have been investigated by dilute solution viscometry, density and refractive index. The miscibility criterias have been calculated using viscosity data. The obtained miscibility results from viscosity have been controled by density and refractive index. The obtained values of density and refractive index changing with temperature and composition have been plotted. According to the viscosity, density and refractive index studies carried out at 30 and 50 °C, it has been found that increasing the temperature has a positive effect in increasing the miscibility, concentration has little effect on miscibility and increasing the average molecular weight of PEG reduces miscibility.

Key Words: Sodium Alginate; Poly(ethylene glycol); Miscibility; Viscosity; Refractive Index

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile araştırmalarımın katkı sağlayan, her zaman sabır ve anlayış gösteren değerli hocam Doç. Dr. Dilek İMREN KOÇ' a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini hissettiğim arkadaşlarıma ve yardımlarını esirgemeyen hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak, ilgisini, sabrını ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem Nursel ÖZEL, babam Zekeriya ÖZEL, ağabeyim İlker ÖZEL ve nişanlım Gökalp ERGÜN' e teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER KARIŞIMLARI	3
2.1. Polimer Karışımlarının Tarihi Gelişimi	4
2.2. Polimer Karışımlarının Hazırlanması	5
2.3. Karışımı Oluşturan Bileşenlerin Seçilmesi	6
2.4. Polimer-Polimer Karışabilirliğinin Kuramsal Temelleri.....	9
2.4.1. Karışabilirlik Ve Uyumluluk.....	9
2.4.2. Karışabilirliği Etkileyen Faktörler	10
2.4.3. Polimer-Polimer Karışabilirliğinin Termodinamik İncelenmesi.....	10
Flory-Huggins Çözelti Teorisi	12
2.5. Polimer Karışımlarının Karışabilirliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi	14
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. Deneyin Yapıldığı Yer	22
4.2. Kimyasallar	22
4.3. Deneysel Teknik	23
4.3.1. Viskozimetrik Ölçümler.....	23
4.3.2 Yoğunluk Ölçümleri	24
4.3.3. Refraktif İndeks Ölçümleri	24
5. DENEYSEL BULGULAR	25
5.1. Viskozimetrik Bulgular	25
5.1.1. 30 °C Sıcaklıkta SA/PEG-4000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular	28
5.1.2. 30 °C Sıcaklıkta SA/PEG-8000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular	33
5.1.3. 50 °C Sıcaklıkta SA/PEG-4000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular	38
5.1.4. 50 °C Sıcaklıkta SA/PEG-8000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular	42
5.2. Yoğunluk Bulguları.....	49
5.2.1. SA/PEG-4000 Karışımı İçin Yoğunluk Bulguları.....	49
5.2.2. SA/PEG-8000 Karışımı İçin Yoğunluk Bulguları.....	52
5.3. Refraktometrik Bulgular.....	56
5.3.1. SA/PEG-4000 karışımı için refraktometrik bulgular.....	56
5.3.2. SA/PEG-8000 karışımı için refraktometrik bulgular.....	59
6. SONUÇ ve TARTIŞMA	63

KAYNAKLAR	67
EK.1 Sulu çözelti viskozitesi için karışabilirlik kriterlerinin hesaplanması.....	74
EK.2 Karışım yoğunluğunun hesaplanması	78

ÖZGEÇMİŞ



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Polimer karışımı ve alaşımlarının oluşumu.....4
Şekil 2.2.	Bir kafes üzerinde eşit büyüklükteki iki küçük molekülden oluşan karışımın şematik gösterimi.....11
Şekil 2.3.	Kafes üzerinde çözücü ve monomer moleküllerinin şematik gösterimi.....12
Şekil 4.1.	Sodyum aljinat molekülünün yapısı.....22
Şekil 4.2.	Poli(etilen glikol) molekülünün yapısal formülü.....23
Şekil 5.1.	30°C’de saf sulu SA çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....29
Şekil 5.2.	30°C’de saf sulu PEG-4000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....29
Şekil 5.3.	30°C de SA/PEG-4000 çözeltisinin farklı SA içeriğinde indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....30
Şekil 5.4.	30°C’de saf sulu PEG-8000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....34
Şekil 5.5.	30°C de SA/PEG-8000 çözeltisinin farklı SA içeriğinde indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....35
Şekil 5.6.	50°C’de saf sulu SA çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....39
Şekil 5.7.	50°C’de saf sulu PEG-4000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....39
Şekil 5.8.	50°C de SA/PEG-4000 çözeltisinin farklı SA içeriğinde indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....40
Şekil 5.9.	50°C’de saf sulu PEG-8000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....43
Şekil 5.10.	50°C de SA/PEG-8000 çözeltisinin farklı SA içeriğinde indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.....44
Şekil 5.11.	0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 karışımına ait μ ’nün sıcaklık ile değişim eğrisi.....47
Şekil 5.12.	0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-8000 karışımına ait μ ’nün sıcaklık ile değişim eğrisi.....47
Şekil 5.13.	30 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarına ait μ ’nün PEG’in molekül ağırlığı ile değişim eğrisi.....48
Şekil 5.14.	50 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarına ait μ ’nün PEG’in molekül ağırlığı ile değişim eğrisi.....49
Şekil 5.15.	Farklı derişime sahip SA/PEG-4000 karışımlarının 30 ve 50 °C sıcaklıklardaki yoğunluk değerlerinin %SA içeriği ile değişimi.....52
Şekil 5.16.	Farklı derişime sahip SA/PEG-8000 karışımlarının 30 ve 50 °C sıcaklıklardaki yoğunluk değerlerinin %SA içeriği ile değişimi.....55
Şekil 5.17.	Farklı derişime sahip SA/PEG-4000 karışımlarının 30 ve 50 °C sıcaklıklardaki refraktif indeks değerlerinin %SA içeriği ile değişimi....58
Şekil 5.18.	Farklı derişime sahip SA/PEG-8000 karışımlarının 30 ve 50 °C sıcaklıklardaki refraktif indeks değerlerinin %SA içeriği ile değişimi...61

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Polimer karışımlarının analiz metotları.....	15
Çizelge 5.1. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.....	28
Çizelge 5.2. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin ΔB değerleri.....	31
Çizelge 5.3. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin μ değerleri.....	31
Çizelge 5.4. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin α değerleri....	32
Çizelge 5.5. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.....	32
Çizelge 5.6. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin β değerleri.....	33
Çizelge 5.7. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.....	34
Çizelge 5.8. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin ΔB değerleri.....	35
Çizelge 5.9. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin μ değerleri.....	36
Çizelge 5.10. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin α değerleri.....	36
Çizelge 5.11. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.....	37
Çizelge 5.12. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin β değerleri....	37
Çizelge 5.13. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.....	38
Çizelge 5.14. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin ΔB değerleri.....	41
Çizelge 5.15. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin μ değerleri.....	41
Çizelge 5.16. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin α değerleri....	41
Çizelge 5.17. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.....	42
Çizelge 5.18. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin β değerleri.....	42
Çizelge 5.19. 50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.....	43
Çizelge 5.20. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin ΔB değerleri.....	44
Çizelge 5.21. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin μ değerleri.....	45
Çizelge 5.22. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin α değerleri.....	45
Çizelge 5.23. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.....	45
Çizelge 5.24. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin β değerleri.....	46

SİMGELER DİZİNİ

C	Konsantrasyon, g/dL
$[\eta]_b$	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
b_{11}	Birinci polimerin kendi molekülleri arasındaki etkileşim parametresi
b_{22}	İkinci polimerin kendi molekülleri arasındaki etkileşim parametresi
b_m	Polimer bileşenleri arasındaki küresel etkileşim
b_{12}^0	1 ve 2 polimerlerinden oluşan karışımın teorik etkileşim katsayısı
k_1	Birinci polimer için Huggin's katsayısı
k_2	İkinci polimer için Huggin's katsayısı
k_m	Polimer karışımı için Huggin's katsayısı
μ	Karışabilirlik kriteri
α	Karışabilirlik kriteri
$\Delta\eta$	Karışabilirlik kriteri
ΔB	Karışabilirlik kriteri
β	Karışabilirlik kriteri

KISALTMALAR DİZİNİ

SA	: Sodyum aljinat
PEG	: Poli(etilen glikol)
IPN	: İç içe geçmiş polimer ağı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
DTA	: Diferansiyel termik analiz
TMA	: Termomekanik analiz



1. GİRİŞ

Uzun zaman önce insanlar doğal olarak mevcut maddelerden polimer karışımları ve kompozitler yapmışlardır. Örneğin, nişasta ile katkılanmış kağıt çok eski bir polimer karışımını oluşturmaktadır. Fakat polimerlerin en eski tarihi polimer karışımlarına ve iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlere (IPN) vurgu yapmamaktadır (Sperling, 2000). Özgün özelliklere sahip yeni malzemelerin artan talebini karşılamak için yeni polimerler sentezlenmektedir (Crispin ve ark., 1998). Ancak kimyasal sentezlerle özgün özelliklere sahip yeni polimerlerin hazırlanması, mevcut polimerlerin karıştırılması işleminden daha yüksek maliyetlidir (Utracki, 2003).

Son zamanlarda ise polimer karışımlarının önemi istenilen özellikte polimerik malzemelerin daha kolay hazırlanması, düşük maliyet ve iyileştirilmiş proses koşulları sayesinde artmıştır.

Polimer karışımları yapısal olarak farklı polimer ve kopolimerlerin fiziksel karışımlarıdır (Illiger ve ark., 2009). Polimer karışımının özellikleri, karışımı oluşturan bileşenlerin herhangi birinin özelliklerinden genellikle daha üstündür (Swamy ve ark., 2007). Bu özellikler, daha yüksek mekanik kuvvet ve sertlik, dayanıklılık, işlenebilirlik, kimyasallara ve bozunmaya karşı direnç, termal ve boyutsal kararlılık, yıpranma direnci, geçirgenlik, saydamlık ve camsılık gibi özelliklerdir (Sperling, 2000). Bununla beraber polimer karışımlarının bu özellikleri karışımı oluşturan polimerler arasındaki karışabilirlik ile ilişkilidir (Moraes ve ark., 2014). Bu nedenle polimer karışımlarının bileşenleri arasındaki karışabilirlik polimer karışım bazlı yeni malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir faktördür. Bilinen polimerik karışımların çoğu karışmaz formdadır. Ancak son otuz yıldır çeşitli karışabilir polimer karışımları bulunmuştur (Kavlak ve ark., 2004). Karışabilir polimer karışımları tek faz içerirken, karışmaz karışımlar ayrı fazlar bulundurulur.

Polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde; spektroskopik, elektron mikroskopisi ve termal analiz yöntemlerini içeren pek çok teknik kullanılmaktadır. Fakat bu tekniklerin çoğu pahalıdır. Bu nedenle polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde viskozimetrik yöntem gibi daha ucuz, basit ve güvenilir yöntemlerin kullanıldığı çalışmalara ilgi artmaya devam etmektedir (Barsbay ve Güner, 2006).

Sunulan çalışmada, kontrollü ilaç salım sistemleri ve biyomalzeme alanında yaygın kullanılan Sodyum Aljinat (SA) ve Poli(etilen glikol) (PEG) polimerlerinin

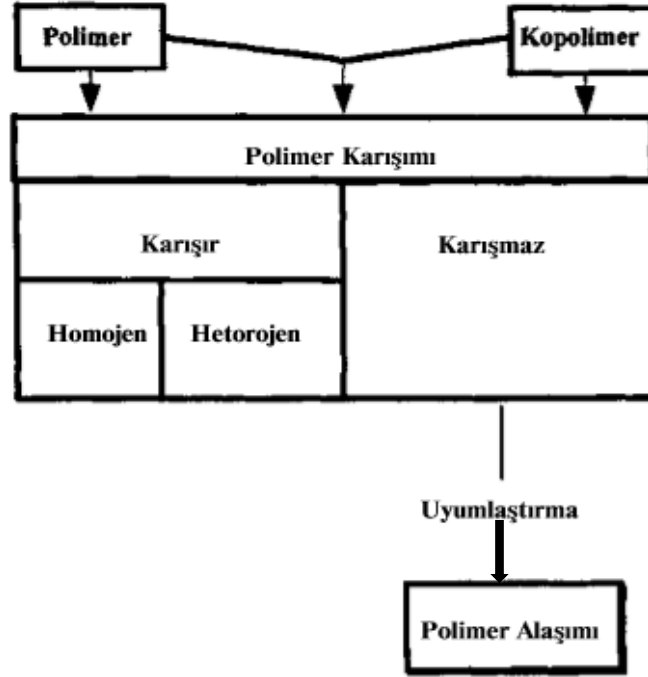
karışabilirliği; viskozimetrik ve refraktometrik yöntem ile çözelti fazında farklı derişim ve sıcaklık aralığında farklı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma söz konusu polimerlerin karışım formunda kullanım potansiyelinin arttırılmasına katkıda bulunmuştur.



2. POLİMER KARIŞIMLARI

Polimer karışımları genellikle en az iki homojen ya da heterojen kopolimer veya polimerin moleküler düzeydeki karışımları olarak tanımlanır (Thomas ve ark., 2015). Karışım ve alaşım (alloy) terimlerini birbirine karıştırmamak gerekir. Karışım doğru bir moleküler çözelti gösterebilirken, alaşım iyi tanımlanmış tanecik sınırlarına sahip materyallerin karışımı (heterojen sistem) ile aynı anlama gelir. Yani polimer karışımı iki ya da daha fazla polimer veya kopolimerin bir karışımı iken, polimer alaşımı doğada heterojen olarak bulunan uyumluluk ile elde edilmiş bir polimer karışımı sınıfıdır (Cheremisinoff, 1989). Bu durum Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Karışımlar bileşenlerin karışabilirliği açısından, tamamen karışabilir karışımlar, kısmen karışabilir karışımlar ve tamamen karışmaz karışımlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Karışabilir polimer karışımları, moleküler düzeyde homojenlik gösterir ve karışımın negatif serbest karışma enerjisi ile ilişkilendirilir. Karışmaz polimer karışımları ise, moleküler düzeyde heterojenlik gösterir ve karışımın pozitif serbest karışma enerjisi ile ilişkilendirilir. Uyumlu terimi genellikle polimerlerin gelişmiş mekanik özelliklerle karıştırılması ile elde edilen yararlı sonuçlar olarak tanımlanır (Thomas ve ark., 2015). Aslında, karışım boyunca iki ya da daha fazla faza sebep olan karışmazlık, karışım bileşenlerinin kendi karakteristik özelliklerine katkıda bulunabileceği, her bir fazın özelliklerinin kombinasyonunun amaçlandığı çeşitli sistemlerde istenebilir (Utracki, 2003). Karışımların büyük çoğunluğu karışımın entropisi ve pozitif entalpisi, düşük mekanik özelliklere sebep olan düşük adezyon ve yüksek arayüzey geriliminden dolayı karışmazdır (İmren, 2010). Ancak özellikle son yirmi yıldır çeşitli karışabilir karışımlar bulunmuştur. Bir polimer karışımın bileşenleri arasındaki karışabilirlik polimerik karışım bazlı yeni materyallerin geliştirilmesinde önemli bir faktördür. Karışabilir polimerik karışımlarda polimer birimleri veya grupları arasında karışımın Gibbs enerjisinin düşmesine neden olan spesifik etkileşimler vardır. Polimer karışımlarının son özellikleri karışımı oluşturan bileşenlerin karışabilirlik dereceleri ile doğrudan ilişkilidir (Barsbay ve Güner, 2006).



Şekil 2.1. Polimer karışımı ve alaşımlarının oluşumu(Cheremisinoff, 1989)

2.1. Polimer Karışımlarının Tarihi Gelişimi

Polimer performanslarını artırmak için polimerlerden karışım hazırlama fikri Thomas Hancock'a aittir (Utracki, 1990). Hancock 19.yy'ın ilk bölümünde doğal kauçuğu gutta percha veya zift ile karıştırarak performansının iyileşmesini gözlemlemiştir (Cheremisinoff, 1989). 19.yy'da karışma prosesleri ciddi şekilde tartışılmamış ve karışma teknolojisi yavaş ilerlemiştir. 20.yy'a kadar sentetik polimer içeren karışımlar gelişmemiştir. Yüksek molekül ağırlıklı sentetik polimer Farbenfabriken Bayer tarafından 20.yy'ın ilk yirmi yılı içinde geliştirilmiştir. Bu polimerler ilk sentetik elastomerlerdir (Isayev, 2011).

Polimer karışımı ve iç içe geçmiş polimer ağı (IPN) bilimi 20.yy'ın başlarına dayanır (Sperling, 2000). Bu dönemde sentetik kauçuğun gelişmesi ile karışım, kauçuk teknolojisinin önemli bir unsuru olmuştur.

Polimer karışımları ve kompozitler polimer bilimi ve mühendisliğinin merkezi haline gelmiştir. Çünkü homopolimer ve ardışık kopolimerler ile ulaşılamayan daha iyi tokluk ve çarpma direnci, daha yüksek sıcaklıkta kullanım, daha yüksek elastisite modülü gibi özelliklere sahip polimer karışımları üretilmiştir.

Günümüzde farklı özelliklere sahip polimerlere olan gereksinimin artmasıyla, çok fonksiyonlu polimer alaşım ve karışımları üzerine çalışmalar artmıştır. Örneğin otomotiv endüstrisinde makul maliyet aralığında, modül, çarpma direnci ve çözücü direncinin yüksek olması esastır. Bu çok fonksiyonluluk, çok bileşenli polimer alaşım ve karışımlarının kullanılması, uyumlulaştırılmış bir alaşımdaki yarı kristal polimerler ve bazı amorfların kombine edilmesi ile elde edilebilir. Bu yeni materyallerin bir örneği; polikarbonat (PC), polietilen terafitalat (PET) ve/veya polibütlen terafitalat (PBT)' in karışımının kauçuk ile modifiye edilmesi ile oluşturulmuş olan Xenoy'dur (Cheremisinoff, 1989).

2.2. Polimer Karışımlarının Hazırlanması

Polimer karışımları iki ya da daha fazla polimerin karıştırılması ile bazı yapısal ve fiziksel özelliklerin özel amaçlar için değiştirilebilmesi avantajına sahip olduğundan malzeme araştırmacılarının ilgisini çekmektedir. Karışımlar polimerlerin fiziksel karışımlarını içerir ve karışımı oluşturan her bir bileşenin istenilen özelliklerine sahip yeni bir materyal elde edilmesine izin verir (Elashmawi ve ark., 2008).

Polimer karışımlarının hazırlanma nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Düşük maliyette istenilen özelliklerde malzeme üretimine olanak sağlar.
2. Mühendislik reçinesinin performansını artırır.
3. Çarpma direnci ya da çözücü direnci gibi özgün özellikleri iyileştirir.
4. Endüstriyel ve/veya kentsel plastik atık geri dönüşümünü sağlar.

Polimer karışımlarının üretime yararları ise aşağıdaki gibidir:

1. İşlenebilirliği ve ürün kararlılığını iyileştirir.
2. Düşük atık oluşumu sağlar.
3. Farklı formülasyonlarda hazırlama pratikliği sağlar.
4. Tesis üretim esnekliği ve yüksek verimlilik sunar.
5. Üretim ve depolama için gerekli olan aşama sayısını azaltır.
6. Doğal geri dönüşüm sağlar (Utracki, 2003).

Bir karışımın karışabilirliği hazırlama yöntemleri ile doğrudan ilişkilidir. Polimer karışımlarını elde etmek için aşağıdaki gibi birkaç metot vardır:

1. Eriyik karışım
2. Birlikte çöktürme
3. Kalıba dökme (Crispim ve ark., 1999)
4. Lateks halde karıştırma
5. İnce toz halinde karıştırma
6. Mekanik karıştırma
7. Çözelti şeklinde karıştırma
8. IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı polimer) teknikleri

Eriyik karıştırma, birlikte çöktürme ve kalıba dökme en yaygın polimer karıştırma teknikleridir. Fakat her zaman en iyi dağılım ortaya çıkmayabilir. Karışımın son performansı düşünülerek, dağılmış fazın büyüklüğü ve şekli optimize edilmelidir (Utracki, 2003).

Bu çalışmada polimer karışımı ortak çözücünde çözelti oluşturularak hazırlanmıştır.

2.3. Karışımı Oluşturan Bileşenlerin Seçilmesi

İstenilen özellikte yeni bir polimer sentezlemek yerine, farklı özelliklere sahip polimerlerin karışımları hazırlanarak yüksek performanslı polimerler elde edilebilir. Başka bir deyişle materyallerin karıştırılarak tek bir ürün haline getirilmesi ile kullanışlı kombinasyonlar elde edilebilir (Seong ve ark., 2016). Polimer karışımlarının son özellikleri karışımı oluşturan polimer bileşenlerin özelliklerine bağlıdır. Bazı durumlarda sinerjik etkiler ortaya çıkabilir ve bileşenlerin saf halinden daha üstün özelliklere sahip karışımlar elde edilebilir (Crispim ve ark., 1999). Bu durum karışımda bulunan birinci polimerin temel avantajları ile ikinci polimerin eksiklerini telafi edecek karışımı hazırlamak için uygun bileşenlerin seçilmesi ile sağlanır. Örneğin; biyolojik polimerler yüksek biyolojik uyumluluğa sahipken, mekanik özellikleri düşüktür. Biyolojik özelliklerinin korunma ihtiyacı işlenebilirliklerini zorlaştırır. Ayrıca bu polimerlerin üretim ve geri kazanım maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle, önemli biyolojik polimerlerin temel avantajlarını koruyarak, olumsuz özelliklerinin giderilmesi için doğal veya sentetik polimerlerle karışımları hazırlanabilir.

T. Çaykara ve ark.,(2005) karışım bileşeni olarak polietilen oksit (PEO) ve kahverengi deniz alginden elde edilen sodyum aljinatı (SA) seçmiş, sulu çözelti halinde karıştırmış ve cam petri kaplarına dökerek film oluşturmuşlardır. Karışımın mekanik özelliklerinin SA ve PEO polimerlerine göre daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Bunun sebebi iki

polimer arasındaki moleküler etkileşimin varlığıdır. Ayrıca SA bileşenine bağlı olarak karışımın termal stabilitesi az da olsa etkilenmiştir. Çünkü SA'nın cam petri kaplarına dökme işlemi boyunca PEO' nun kristalleşmesini engellediğini ve kristallerin stabilitesini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir (Çaykara ve ark., 2005).

M.G. Cascone ve ark.,(1997) bileşenlerin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini kombine edebilmek için karışım bileşeni olarak bakteriler tarafından üretilen dekstran (Dx) ve sentetik bir polimer olan poli akrilik asidi (PAA) seçmiş ve çözeltiden döküm yaparak polimer karışımlarını hazırlamışlardır ve PAA/Dx karışımlarının karışabilirliğini incelemişlerdir (Cascone ve ark, 1997).

M.A. de Moraes ve ark.,(2014) karışım bileşeni olarak ipek böceği kozasından elde edilen doğal bir lif olan silk fibroin (SF) ve kahverengi deniz alginden elde edilen sodyum SA'yı seçmiş ve çözelti dökme tekniği ile karışımlarını hazırlamışlardır. Çözücü olarak ise su kullanılmıştır. SF filmi kuru durumda çok kırılğan bir yapıdadır. Bu problemin üstesinden gelmek için mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirecek SA gibi bir polimer ile karışımı hazırlanmış ve karışabilirliği incelenmiştir (Moraes ve ark., 2014).

M. Sheth ve ark.,(1996) karışım bileşeni olarak seçtikleri poli laktik asit (PLA) ve polietilen glikolü (PEG) eriterek karıştırmış ve farklı oranlarda film şeklinde sıkıştırmışlardır. PLA/PEG karışımın derişimine bağlı olarak karışabilirlik aralığını incelemişlerdir. Yapılan termal analizlere göre karışım kompozisyonunun 50/50 oranından daha düşük olduğu durumlarda PLA ve PEG karışabilir formdadır. PEG kütlece 50% nin üzerinde olduğunda PLA'yı plastikleştirilmiş, yüksek uzama ve düşük modül değerine sebep olmuştur. Karışımındaki her iki bileşen kristalleşebilir ve PEG varlığının PLA' nın kristalizasyonunu arttırdığı görülmüştür. Ayrıca tüm PLA/PEG karışımlarında PEG içeriğinin artması ile gerilme kuvvetinin de arttığı görülmüştür (Sheth ve ark., 1996).

Bir karışım hazırlanırken dikkat edilmesi gereken başka bir konu da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerlerin karışabilirliklerinin gelişmesinde ya da çözeltideki polimerlerin uyumluluğunun kontrolü ile karışmazlıkta çok önemli bir rol oynar. Ayrıca çözücü çözeltideki karışımı oluşturan bileşenler arasındaki doğru termodinamik dengenin kolay elde edilmesinde de rol oynar.

E.G. Crispim ve ark.,(1999) karışım bileşeni olarak poli metil metakrilat (PMMA) ve poli vinil asetat (PVAc) polimerlerini kullanmış ve çözücü ve sıcaklığın karışabilirlik

üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çözücü olarak N,N-dimetil formamid (DMF), kloroform ve tolüen kullanmışlardır. Bu çalışmada karışımın karışabilirliğinin çözücüye bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Çözücü olarak kloroform kullanıldığında, 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarda karışımın karışabilir olduğu görülmüşken, aynı sıcaklıklarda çözücü olarak DMF kullanıldığında karışımın karışmaz olduğu anlaşılmıştır. Tolüen ile oluşturulan karışımda ise 30°C de karışım karışabilir iken, 50 °C de karışmaz olduğu görülmüştür (Crispim ve ark., 1999).

Z.K. Merwat ve ark.,(2015) polistiren (PS) ve polistiren-ko-akrilonitril polimerlerinin karışabilirliğini, morfolojisini,termel mekanik davranışlarını incelemek için dimetil formamit (DMF) ve kloroform (CHCl₃) çözücülerini kullanarak bu polimerlerin film şeklinde karışımlarını hazırlamışlardır. PS ve PSAN arasındaki karışabilirlik davranışları DMF ve CHCl₃ içinde önemli değişiklikler göstermiştir. DMF içindeki PS/PSAN karışım filminin morfolojisi iki faz arasında doğal homojenlikleri sayesinde daha iyi arayüzey adezyonu ortaya çıkarırken, kloroform içindeki PS/PSAN karışım filmi tüm kompozisyon aralığında karışmazlık sergilemiştir (Marwat ve Baloch, 2015)..

Sunulan çalışmada karışımı oluşturan bileşenler polietilen glikol (PEG) ve sodyum aljinat (SA), çözücü ise su olarak seçilmiştir.

PEG, polieter ailesinde bulunan, hidrofilik, termoplastik, kısmen şeffaf bir homopolimerdir (Montero ve ark., 2013). Molekül ağırlıkları 1000 ile 20000 arasında olanların tamamı suda çözünür. Çözünürlük molekül ağırlıklarının artması ile azalır (Sheth ve ark., 1996). PEG ler asetonitril, alifatik ketonlar ve alkoller, kloroform, dimetilformamit, glikol eterler, esterler ve aromatik hidrokarbonlar gibi başka çözücülerde de çözünürler (Ko ve ark., 2015). Sulu faz ayrışmalarının neredeyse tamamında kullanılan bu polimer, biyouyumlu ve biyoçözünebilir özelliktedir (Barsbay ve Güner, 2007). PEG hem sulu hem de organik ortamlarda yüksek çözünürlük gösterdiği ve bağışıklık sağlamadığı, antijenik ve toksiklik göstermediği için farmasetik, biyoteknolojik ve biyotıp uygulamalarda referans bir polimer olarak kabul edilir (Montero ve ark., 2013). Bu polimerin; kozmetik, farmasetik, kağıt, gıda, tekstil ve kimya sektöründe yağ maddesi, bağlayıcı, taşıyıcı, çözücü ve kaplayıcı olarak pek çok endüstriyel uygulaması vardır (Swamy ve Siddaramaiah, 2007).

Aljinatlar kahverengi deniz alginden ekstrakte edilmiş, suda çözünebilir, hidrokolloit biyopolimerlerdir. Aljinatlar daha çok kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları

formunda olmak üzere deniz alglerinde doğal olarak oluşurlar. Aljinatın özellikleri deniz alginin yapısına ve özelliklerine göre değişir. En yaygını sodyum aljinattır (Siddaramaiah ve Swamy, 2007). Sodyum aljinat kahverengi deniz alginden elde edilmiş β -D-manuronik ve α -L-guluronik asitten oluşan bir doğrusal polisakkarit zinciridir (Moraes ve ark., 2014). Sodyum aljinat sert moleküler zincire ve iyi film oluşturma yeteneğine sahip, geniş olarak kontrollü ilaç salım sistemleri gibi biyotıp uygulamalarda kullanılan ve üzerinde yoğun çalışılan bir polielektolittir (Çaykara ve ark., 2005).

2.4. Polimer-Polimer Karışabilirliğinin Kuramsal Temelleri

2.4.1. Karışabilirlik Ve Uyumluluk

Karışabilirlik homojen bir karışım üretmek için, moleküler düzeyde karışma yeteneği olarak tanımlanır. Karışabilir polimer karışımları tek faz sistem için gerekli olan termodinamik kriterleri yerine getirir. Örneğin, karışımın serbest karışma enerjisi ΔG negatiftir (Kavlak ve ark., 2004). Uyumlu polimer karışımları ise genellikle gelişmiş fiziksel özellikleri ile homojen görünen ticari olarak cazip polimer karışımlardır. Uyumluluk; polimer karışım morfolojisi ve özelliklerinin stabilizasyonu (ayrışmayı engelleme) ile sonuçlanan herhangi fiziksel veya kimyasal olayların gelişimidir (Cheremisinof, 1989). Uyumlu polimer karışımları tek faz formundadır. Uyumsuz polimer karışımları ise heterojen karışımları oluştururlar ve ayrı polimer fazları sergilerler (Ebewele, 2000).

Polimer karışımları karışabilir ya da karışmaz formdadır. Buradaki “karışabilir” ve “karışmaz” terimleri termodinamik anlamdadır. Karışmaz karışımların içinde uyumlu polimerlerin bir alt grubu bulunmaktadır (Cheremisinof, 1989). Karışmaz polimer karışımlarını uyumlulaştırmak için en elverişli yöntemlerden biri uyumlulaştırıcı kullanmaktır (Watanabe ve ark., 2001). Bir karışmaz ikili sisteme uyumlulaştırıcı olarak adlandırılan üçüncü bir bileşenin girişi ile uyumlulaştırma sağlanabilir. Bir uyumlulaştırıcı genellikle ara yüzey aktif bileşeni olarak kullanılan polimer bileşenleri ile reaktif polimerleri içeren bir kopolimer veya termopolimer olabilir (İmren, 2010). Karışımdaki iki polimer bileşeni uyumlulaştırılmadıkça bu polimerler arasındaki adhezyon zayıftır. Gözlemlere göre birçok uyumlu karışım karışmazdır ve bir karışmaz karışımın ara yüzey morfolojisi değiştirildiğinde bir polimer alaşımı elde edilir (Thomas ve ark., 2015). Uyumlulaştırma için ana sebep, maksimum ürün performansı için optimum morfolojinin oluşumu ve stabilizasyondur (Cheremisinof, 1989).

2.4.2. Karışabilirliği Etkileyen Faktörler

Polimer-polimer bir karışımda karışımı oluşturan iki bileşen çoğunlukla karışabilir değildir. Çok küçük entropi kazanımı ve genellikle karşılaşılan pozitif karışım enerjisinden dolayı birçok polimer karışımı iki faz şeklindedir. Karışabilirlik, benzer kimyasal yapı, hidrojen bağı, dipol-dipol kuvvetler ve yük transfer kompleksleri gibi özgün etkileşimlerden kaynaklanabilir (Kavlak ve ark., 2004). Ayrıca, karışımdaki bileşenlerin karışabilirliği, karışımın kompozisyonu, kullanılan çözücünün çeşidi, çözücünün uzaklaştırılma hızı, yolu ve karışımın ısısal işlenmesi gibi özelliklere de bağlıdır (Khan ve Baloch, 2014).

Karışabilir polimer karışımlarında temel faktör, karışımın ekzotermik ısısına sebep olan spesifik etkileşimlerin ve polimer çiftlerinin seçimidir. Homopolimer/kopolimer karışımları üzerindeki karışabilirlik çalışmaları homopolimerlerin karışabilirliğe öncülük edebileceğini ve kopolimer bölümleri arasında kuvvetli bir itici güç olduğunu gösterir. Karışabilir polimer karışımları tek faz sisteme benzer şekilde davranır ve onların özellikleri saf bileşenlerin özelliklerinin bir kombinasyonudur. Karışabilir karışımların özelliklerini; karışımı oluşturan bileşenlerin kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, konsantrasyonları, moleküler etkileşimleri ve kristalleşebilme yetenekleri etkilemektedir (Utracki, 2003).

Polimer araştırmacılarına göre, polimer karışımlarında hidrojen bağı da önemli bir konudur. Bir karışımı oluşturan bileşenler arasındaki hidrojen bağının varlığı uyumluluk ve karışabilirliği destekleyebilir ve karışımın özelliklerini etkiler. Son zamanlarda hidrojen bağı, uyumluluğu sağlamak ve karışımın özelliklerini değiştirmek için alışılmış ve etkili bir yöntemdir (He ve ark., 2004).

2.4.3. Polimer-Polimer Karışabilirliğinin Termodinamik İncelenmesi

Karışımların termodinamiğine göre bir bileşen içindeki diğer bir bileşenin karışabilirliği için ilk şart, karışımın serbest enerjisindeki negatif değişimi elde etmektir. Karışımın serbest enerjisindeki değişim entalpi ve entropiye bağlı olarak

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

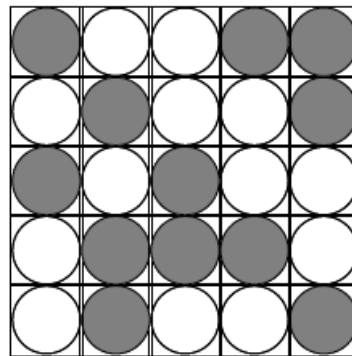
şeklinde verilir.

Burada ΔG_m karışımın serbest Gibbs enerjisi, ΔH_m karışımın entalpisi, ΔS_m karışımın entropisi ve T ise mutlak sıcaklıktır. ΔG_m 'nin negatif değeri karışım işleminin doğal

olarak geliştiğini gösterir. ΔS_m , çözeltildeki bir çözünen maddenin birkaç olası konfigürasyonundan kaynaklanır ve karışım entropisi rastgele olarak arttığı için daima pozitifdir. Bu nedenle ΔG_m ifadesi büyüklüğe ve ΔH_m ifadesine bağlıdır.

Karışabilirlik için ikinci şart, ΔG_m ifadesinin pozitif ikinci türevine sahip olmaktır. Eğer kompozisyonun bir fonksiyonu olarak negatif değerli ΔG_m çizimi tüm kompozisyonlar için yukarı doğru konkav ise karışımın bileşenleri tüm oranlarda karışabilir. Diğer yandan, eğer kompozisyona karşı negatif değerli ΔG_m çizimi aşağı doğru konkav ise belli kompozisyon aralığında karışım bileşenleri ΔG_m 'nin negatif değerine rağmen karışabilir değildir. Bu nedenle bir karışımın karışabilir ya da karışmaz olduğunu anlamak için hem ΔG_m hem de ΔG_m 'nin ikinci türevini göz önünde bulundurmak gerekir.

Bir karışımında iki tip küçük molekül bulunduğunda moleküller birçok yol ile mevcut hacim içinde kendilerini yeniden sıralayabilirler. Bu nedenle sistemdeki rastgelelik ve karışımın entropisi çok yüksektir. Küçük moleküllerden biri bir polimer molekülü ile yer değiştirdiğinde sistemdeki rastgelelik ve karışımın entropisi, iki küçük molekül sistemine göre büyük ölçüde düşer. Ayrıca, eğer sistemde iki tip polimer mevcutsa rastgelelik ve karışımın entropisi daha da düşer. Karışımın istatistiksel termodinamiği ve entropisi, sistemdeki moleküllerin bazı olası düzenlerinin bir kantitatif ölçümü ile belirlenebilir. Olası konfigürasyonları saymak için basit bir yöntem Şekil 2.2'de gösterilen kafes (Lattice) modelidir (Icoz ve Kokini, 2007a).

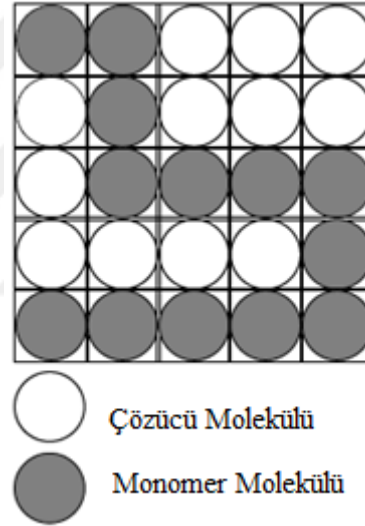


Şekil 2.2 Bir kafes üzerinde eşit büyüklükteki iki küçük molekülden oluşan karışımın şematik gösterimi.

Flory-Huggins Çözelti Teorisi

Polimer karışım sistemleri için ana termodinamik eşitlik Flory-Huggins çözelti teorisi ile verilmektedir. Flory-Huggins çözelti teorisi orijinalinde bir kafes modelidir ve küçük moleküller için türetilmiştir. Her bir molekülün kafes üzerinde bir alan işgal ettiği varsayılmaktadır. Bu varsayım karışım bileşenleri arasında hidrojen bağı gibi güçlü polar kuvvet veya sipesifik etkileşim olduğunda geçerli olamaz. Bu teori, sistemde serbest hacimde varsayılmaz ve karışımdaki hacim değişimi ihmal edilir.

Orijinal Flory-Huggins teorisi, polimer sisteminin bir bağlı monomer serisinden oluşmuş esnek bir zincir olduğunu varsayarak, bu polimer sistemi için genişletilmiştir ve her bir monomer, bir çözücü molekülüne eşit hacimde bir kafes alanı işgal eder. Kafes üzerinde yer alan monomer ve çözücü molekülleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kafes üzerinde çözücü ve monomer moleküllerinin şematik gösterimi.

Karışımın serbest enerjisi için hem polimer çözücü hem de polimer-polimer sistemleri için uygulanabilen genel Flory-Huggins ifadesi,

$$\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right)\left(\frac{V_r}{V}\right) = \frac{\phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \quad [2.1]$$

şeklindedir.

Burada ϕ her bileşen için hacim kesri, M segment sayısı, χ Flory-Huggins etkileşim parametresi, V_r referans hacim, V sistemin toplam molar hacmi, A ve B karışım bileşenleridir.

Eşitlik 2.2 kafes alanındaki her bir molün serbest enerjisi açısından, referans hacme dikkat edilerek,

$$\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \frac{\phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad [2.2]$$

şeklinde yazılabilir.

Entropi ifadesine benzer şekilde, hacim kesrinin 1'den küçük olması sebebiyle doğal logaritması daima negatif olduğu için Eşitlik 2.2'de sağda ilk iki terim de daima negatiftir. Sağda üçüncü terim ise karışım entalpisine benzerdir.

Referans hacim V_r 'nin seçimi her bir kafes alanı hacmine benzerdir ve Eşitlik 2.2'de M 'nin seçimi için belirleyici bir faktör olarak kritiktir. Eğer A ve B eşit büyüklükte küçük moleküller ise, $V_r = V_A = V_B$ ve $M_A = M_B = 1$ olur. Eğer A bileşeni çözücü, B bileşeni bir polimer ise, çözücü hacmi V_A her bir polimer segmenti hacmine eşit, yani $V_r = V_A$ olur. Bu durumda $M_A = 1$ ve $M_B \gg 1$ dir. Eğer her iki bileşen polimer ise, V_r bileşenlerden birinin manomerik biriminin hacmi olarak seçilir ve M_A ve M_B büyük olacaktır.

Hacim kesirleri ϕ_A ve ϕ_B ,

$$\phi_A = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B}, \phi_B = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} \quad [2.3]$$

şeklindedir.

Burada n_A ve n_B karışımdaki polimerlerin molları, M_A ve M_B her bir polimer zincirindeki monomer sayısıdır. Φ bileşenlerin hacim kesri olduğu için $\phi_A + \phi_B = 1$ dir (He ve ark., 2004).

Flory-Huggins etkileşim parametreleri

Eşitlik 2.2'de dikkat edilmesi gereken bir başka terim χ Flory-Huggins etkileşim parametresidir. χ , polimer-çözücü sistemleri ve polimer-polimer sistemlerindeki etkileşimi karakterize etmek için kullanılır ve boyutsuzdur. Çözünürlük parametresi δ ile ilişkisi Eşitlik 2.4'de sunulmuştur.

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad [2.4.]$$

V_r referans hacmi, δ_A ve δ_B her bir bileşen için çözünürlük parametresi, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. χ , karışım bileşenlerinin çözünürlük parametreleri arasındaki farkın karesi $[(\delta_A - \delta_B)^2]$ ile orantılı olduğu için, Eşitlik 2.2'deki entalpi terimi karışımın aksine daima pozitiftir (Icoz ve Kokini, 2007a).

2.5. Polimer Karışımlarının Karışabilirliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi

Polimer karışımlarının tasarımı, seçimi ve performansı, seçilen polimer-polimer çiftlerinin faz davranışlarını tahmin ve kontrol etme yeteneğimize fazlasıyla bağlıdır. Bundan dolayı, karışım karışabilirliğinin kontrol parametrelerini anlamak ve termodinamiği hakkında bilgi edinmek için birçok çalışma yürütülmektedir. Bu durum polimer-polimer etkileşim enerjisinin kantitatif olarak belirlenmesine ve ikili karışımın “karışır” ya da “karışmaz” karışım olduğunu anlamamıza imkan sağlamaktadır. Polimer-polimer çifti arasındaki etkileşim karışabilir sistemin mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilerken, karışmaz sistemde iki polimer arasındaki arayüzey genişliğini ve doğasını belirler.

Polimer karışımlarının karışabilirliğini araştırmak için Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi çok sayıda deneysel metot vardır. Karışım morfolojisi ve faz ayrışma prosesinin kinetiği, ışık dağılımı, elektron mikroskopisi, küçük açı x-ray dağılımı, küçük açı nötron dağılımı, elipsometri ve nötron yansıması gibi statik teknikler kullanılarak araştırılabilir. Son zamanlarda polimer karışımlarının ayrıntılı dinamik çalışmaları da kaydedilmiştir. Dielektrik ve mekanik gevşeme spektroskopisi gibi dinamik metotlar iki ya da daha fazla polimerik bileşen arasındaki karışabilirliği tespit etmek için kullanılmaktadır. Polimer-polimer çiftlerinin karışabilirliğini anlamak için en önemli kriterlerden biri bir tek camsı geçiş sıcaklığının (T_g) varlığıdır. Diğer yandan bir karışmaz sistem saf bileşenlerdeki geçişlere benzer iki ayrı camsı geçiş sıcaklığı sergileyecektir. Bu durum iki ayrı fazın varlığını gösterir. Karışabilir karışımlar için DSC ile yapılan geniş camsı geçiş gözlemleri bileşenlerin T_g ’lerine nazaran bir dinamik etkinin asıl kanıtını sağlar (Utracki, 1990).

Polimer karışımlarının polimer bilimi ve teknolojisi açısından öneminden dolayı karışabilirlik ile ilgili çalışmalara büyük önem verilmektedir (Elashmawi ve ark., 2008). Bu çalışmalarda kullanılan termal ve mekanik yöntemlerin çoğu oldukça karmaşık, maliyetli ve zaman alıcıdır. Diğer yandan sulu çözelti viskozitesi (DSV), yoğunluk ve refraktif indeks ölçümleri basit, ucuz, güvenilir ve hızlı tekniklerdir. Yoğunluk ve refraktif indeks ölçümleri oluşan karışımın homojenitesini temel alır. Çünkü homojenite bu parametreler üzerinde etkilidir (Khan ve Baloch, 2014).

Çizelge 2.1. Polimer karışımlarının analiz metotları (Walsh ve ark., 1985)

A. Bir veya iki faz

1. Bulanıklık (ışık saçılması)
2. Camsı geçiş
 - a) DSC, DTA, TMA, TOA
 - b) Dinamik mekanik
 - c) Dielektrik
 - d) Volumetrik
 - e) Diğerleri
3. Mikroskopi (görünür, faz zıtlığı, elektron)
4. Difüzyon/Geçirgenlik
5. Uyarık ikili tekiz floresansı
6. Mekanik, reolojik tepki

B. Denge fazlarının kompozisyonu

1. NMR
2. Camsı geçiş
3. A'daki herhangi yöntemi kullanan faz dengesi (Faz sınırları T, P ve konsantrasyon değişkenleri ile bulunur.)

C. Termodinamik Parametreler

1. Faz dengesi
2. Ters gaz kromatografisi
3. Buhar emme
4. Nötron saçılması
5. Çözelti ısısı
6. Donma noktası düşüşü
7. Üçlü (polimer 1 + polimer 2 + çözücü) faz davranışı

3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde, SA ve PEG içeren karışımların karışabilirliğinin incelenmesine ait çalışmalar mevcuttur. Bunlar;

S.R. Illiger ve ark.(2009) hidroksi propil metil selüloz (HPMC) ve polietilen glikol (PEG) polimerlerinin sudaki karışımının karışabilirliğini incelemişlerdir. 30 ve 50 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Karışabilirliği incelemek için viskozite ultrasonik hız, refraktif indeks ve yoğunluk yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda 30 ve 50 °C de HPMC içeriğinin %60'dan fazla olduğu durumlarda karışımın karışabilir, %60'dan az olduğu durumlarda ise karışmaz olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın karışabilirlik üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Illiger ve ark., 2009).

M. Sheth ve ark.(1996) polilaktik asit (PLA) ve PEG'i eriterek karıştırmış ve farklı oranlarda film şeklinde sıkıştırmışlardır. Bu çalışmada PLA/PEG karışımın derişimine bağlı olarak karışabilirlik aralığı tartışılmıştır. 100/0, 90/10, 70/30, 50/50 ve 30/70 oranlarında hazırlanan PLA/PEG karışımının karışabilirlik-kısmi karışabilirlik aralığı diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve dinamik mekanik analiz yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan termal analizlere göre karışımın kompozisyonunun 50/50 oranından daha düşük olduğu durumlarda PLA ve PEG karışabilir formdadır. PEG oranı %50'nin üzerinde olduğunda PLA'yı plastikleştirilmiş,yüksek uzama ve düşük modüle sebep olmuştur (Sheth ve ark., 1996).

T.M. Mruthyunjaya Swamy ve ark.,(2007) poliakril amit (PAAm) ve PEG karışımının sulu çözeltisinin karışabilirlik çalışmalarını geniş bir konsantrasyon aralığında yürütmüşlerdir. PAAm/PEG karışımın 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 ve 100/0 olacak şekilde farklı konsantrasyonları için 30 °C sıcaklıkta ultrasonik hız, viskozite, yoğunluk ve refraktif indeks ölçümlerini yapmışlardır. Karışabilirliği araştırmak için viskozite verilerini kullanarak μ ve α gibi etkileşim parametrelerini de değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, ultrasonik hız, yoğunluk ve refraktif indeks ile onaylanmıştır. PEG-4000 ve PEG-6000 kullanılarak yapılan bu çalışmalarda hem PAAm/PEG-6000 hem de PAAm/PEG-4000 karışımı 30 °C sıcaklıkta çalışılan tüm konsantrasyon aralığında tamamen karışmaz olarak bulunmuştur. Ancak etkileşim parametresi μ değerine bağlı olarak her iki PAAm/PEG karışımı 80/20 ve 90/10 oranlarında μ değerinin pozitif olmasından dolayı karışabilir bulunmuştur (Swamy ve Siddaramaiah, 2007).

M. Selvakumar ve ark.,(2008) tetrahidrofuran (THF) içindeki polimetil metakrilat (PMMA) ve PEG karışımının karışabilirliğini viskozite, yoğunluk, refraktif indeks ve ultrasonik hız yöntemleri ile incelemişlerdir. Polimer-çözücü ve karışım-çözücü etkileşim parametreleri gibi çeşitli etkileşim parametreleri ve karışımın sıcaklığını viskozite, yoğunluk ve ultrasonik hız verilerini kullanarak hesaplamışlardır. Sonuçlar, polimer karışım çözeltisinde pozitif etkileşim olduğunu ve THF içindeki karışımın tüm kompozisyon aralığında karışabilir olduğunu göstermiştir. THF içindeki PMMA ve PEG karışımının karışabilirliğinin sıcaklıktaki değişikliklerden çok fazla etkilendiği görülmüştür. Ayrıca FTIR ile katı haldeki karışımın hidrojen bağı mevcudiyeti incelenmiştir (Selvakumar ve ark., 2008).

N. Hernandez-Montero ve ark.(2013) PEG ve poli(1-laktit-ko-ε-kaprolakton) (PLA-co-CL) karışımı için bir karışabilirlik ve faz davranışı çalışması yürütmüşlerdir. Başlangıçta bir karışabilir sistem önerilerek DSC ile bir tek camsı geçiş değişikliği belirlenmiştir. Ancak farklı T_g eğilimleri, polarize ışık mikroskopi (PLOM) ve atomik güç mikroskopi (AFM) ile yürütülen morfolojik çalışmalar tüm karışım kompozisyonu aralığında bir faz ayrışma sistemini kanıtlamıştır. AFM görüntülerinin analizi karışım kısmi karışabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca rapor edilen T_g diyagramının karışabilir bir sisteme benzer olmadığı gösterilmiştir (Montero ve ark., 2013).

A.A. Abdel Azim ve ark.,(1997) polistren (PS)-polietilen oksit (PEO) ve PS-PEG karışımlarının benzendeki gerçek viskozitelerini, karışım kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak 303,15 K sıcaklıkta çeşitli molekül ağırlıklarındaki PEO ve PEG için ölçmüşlerdir. Çözeltideki polimerlerin uyumluluğu, etkileşim parametresi Δb ve iki polimerin ağırlıklı ortalama gerçek viskozitesinin deneysel ve teorik değerleri arasındaki fark Δn 'e bağlı olarak değerlendirilmiştir. Uyumlu karışım sadece PEO ve PEG polimerlerinin molekül ağırlıkları PS' nin molekül ağırlığına neredeyse eşit olduğunda elde edilmiştir. Bu çalışmada tüm karışmaz karışımlar için Δb değeri karışımın toplam konsantrasyonu ile artmıştır. Bu durum polimer çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarında polimer-çözücü etkileşimindeki artışa bağlanmıştır (Abdel-Azim ve ark., 1997).

J. M. Vuksanovic ve ark.(2013), benzen+PEG-200, benzen+PEG-400, tolüen+PEG-200 ve tolüen+PEG-400 olmak üzere dört ikili sistem için, atmosferik basınç ve on farklı sıcaklıkta (288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15; 323,15; 328,15; 333,15) yoğunluk, viskozite ve refraktif indeks ölçümü yapmışlardır. Bu verilerden fazla

molar hacim V^E , viskozite sapmaları $\Delta\eta$ ve refraktif indeksteki sapmalar Δn_D Redlich-Kister yöntemine uygun olarak hesaplanmıştır. V^E değeri tüm sıcaklıklarda ve tüm kompozisyon aralığında incelenen tüm ikili sistemler için negatiftir. Bu tip bir durum PEG' in kendine özgü ortam ve sıcaklığa bağlı olarak polardan apolara değişiminden dolayı çözücü molekülleri ile polimer zincirinin etkileştiği heterojen kompleks oluşumu ile açıklanabilmektedir. Ayrıca incelenen tüm ikili karışımların $\Delta\eta$ ve Δn_D değerleri tüm sıcaklık ve kompozisyon aralıklarında negatiftir (Vuksanovic ve ark., 2013).

N. Watanabe ve ark.,(2001), çeşitli metakrilik asit (MAA) içeriğinde polistiren-ko-metakrilik asitin (P(S-co-MAA)), polistiren (PS) ve PEG' in karışmaz karışımları üzerindeki uyumlulaştırma etkisini elektron tarama mikroskopisi (SEM) ve infraret spektroskopisi (FTIR) ile araştırmışlardır. SEM gözlemlerine göre, PS/PEG karışımındaki dağılmış damlacık büyüklükleri P(S-co-MAA) içeriğinin artması ile azalmıştır. Bu nedenle; P(S-co-MAA), PS/PEG karışımı için bir uyumlulaştırıcı ajan görevi gördüğü belirlenmiştir. FTIR analizine göre, P(S-co-MAA)' nın PS/PEG karışımları üzerindeki uyumlulaştırma etkisi P(S-co-MAA)' nın MAA birimi ile PEG'in eter oksijeni arasındaki etkileşim ilişkisi, PS' nin karışabilirliği ve P(S-co-MAA)' nın oldukça uzun stiren dizisi ile açıklanmıştır (Watanabe ve ark., 2001).

Sidderamaiah ve ark.,(2007), geniş bir konsantrasyon ve kompozisyon aralığında sodyum aljinat (SA) ve PEG karışımının sulu çözeltisi için karışabilirlik çalışmalarını yürütmüşlerdir. SA/PEG karışımının kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak 30 ve 50 °C sıcaklıkta karışımların ultrasonik hız, viskozite, yoğunluk ve refraktif indeksi ölçülmüştür. Karışımın karışabilirliğini incelemek için viskozite verileri kullanılarak μ ve α gibi etkileşim parametreleri elde edilmiştir. Viskozite ile elde edilen karışabilirlik sonuçları ultrasonik hız, yoğunluk ve refraktif indeks ölçümleri ile onaylanmıştır. SA/PEG karışımı her iki sıcaklıkta da yalnızca SA içeriğinin %50' den fazla olduğu durumlarda karışabilir bulunmuştur. Bu nedenle SA/PEG karışımı 30 ve 50 °C sıcaklıkta yarı uyumlu olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmalara göre, bu karışımın karışabilirliğine sıcaklık etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Siddaramaiah ve Swamy 2007).

S. Kavlak ve ark.,(2004), PEG ve dekstran (Dx) karışabilirliğini seyreltik çözelti viskozimetresi ile araştırmışlardır. Seyreltik çözelti viskozimetresi polimer1/polimer2/çözücü (H₂O) üçlü sisteminde dört farklı molekül ağırlığındaki Dx ve

PEG için yapılmıştır. Gerçek viskozite ve viskozimetrik etkileşim parametreleri hem çözücü/polimer ikili sistemi hem de üçlü sistem için klasik Huggins eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Karışabilirlik parametreleri Δk_{AB} , ΔB ve μ özellikle düşük molekül ağırlıklı dekstran kullanıldığında PEG/Dx karışım sisteminin karışabilirlik kriterini yerine getirmemiştir. Ancak, α parametresi tüm karışım sistemlerinde karışabilirliği göstermiştir ve bu nedenle bu karışabilirlik kriterinin güvenilirmez olduğu sonucuna varılmıştır (Kavlak ve ark., 2004).

M. Barsbay ve ark.(2007), dekstran ve PEG' in katı haldeki karışabilirliğini incelemek için XRD, DSC, FTIR ve Raman yöntemlerini kullanmışlardır. Çözücünün Dx ve PEG karışımı üzerindeki etkisini araştırmak için bu polimerlerin farklı kompozisyonlarına sahip karışımları ve homopolimerleri ile sulu ve dimetil sülfoksitli (DMSO) çözeltilerini hazırlamışlardır. Bu çalışma çözücünün karışabilirlik üzerine etkisinin büyük olduğunu göstermiştir. FTIR ve Raman sonuçlarına göre polimer çiftleri arasında özgün bir etkileşim vardır ve DMSO kullanıldığında karışabilirlik davranışı artmaktadır. DSC ve XRD verileri iyi bir uyumluluğun varlığını ve farklı çözücüler kullanıldığında farklılıkları göstermiştir. Çözücü olarak DMSO kullanıldığında daha yüksek karışabilirliğin görülmesi DMSO' nun yüksek çözücü gücü ile açıklanmıştır (Barsbay ve Güner, 2007).

M. Barsbay ve ark.,(2006), seyreltik sulu çözeltideki Dx ve PEG polimerlerinin karışabilirliklerini viskozimetre ile araştırmışlardır. Dx ve PEG homopolimerleri ve 10/90, 25/75, 50/50, 75/25 ve 90/10 oranlarındaki Dx/PEG karışımı 25, 30, 35, 40 ve 45 °C sıcaklıklarda bidistile ve iyonsuzlaştırılmış suda çalışılmıştır. Bu çalışmada sulu çözeltideki PEG ve dekstranın karışabilirliği ve sıcaklığın karışabilirlik üzerine etkisi viskozite ölçümü ile ilgili bazı kriterler kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca polimer çiftlerinin karışabilirliğini incelemek için FTIR analizi de yapılmıştır. Edinilen gözlemlere göre, Dx ve PEG çalışılan tüm şartlarda karışmaz olarak bulunduğu halde tüm karışabilirlik parametreleri PEG' in kütle kesrinin ve sıcaklığın artması ile artma eğilimindedir. Bu durum polimerin yapısındaki hidrojen bağı alanları ile uyumludur. Yapılan FTIR çalışmaları da bu gözlemleri desteklemiştir (Barsbay ve Güner, 2006).

Jen-Ming Yang ve ark.(1997), poli(L-laktit) (PLLA)/PEG ve PLLA/poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ikili karışımlarının karışabilirlik ve kristalleşme davranışlarını DSC ve optik mikroskop yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. PLLA bu karışımlarda ana bileşen

olarak kullanılmıştır ve PLLA kompozisyonu kütlece %50' den düşük olmamalıdır. PLLA ile karıştırmak için orta dercede molekül ağırlığına sahip ($M_w \approx 10000$) PEG ve PCL kullanılmıştır. Eriyik içindeki PLLA ve PEG araştırılan tüm kompozisyon aralığında karışabilir. Karışabilirlik kristal top büyümesini arttırırken PLLA' nın nükleasyon yoğunluğunu azaltmıştır. Bu iki etki arasındaki karşılıklı etkileşim farklı kompozisyonlarda maksimum PLLA yığın kristalizasyon hızını oluşturmuştur. PLLA' nın yığın kristalizasyon hızı PEG içeriğinin kütlece %10' un üzerinde olması ile yükseltilmiştir. PEG' in kristalleşebilirliği karışımdaki PLLA ile düşürülmüştür. Ayrıca PLLA/PCL karışımı için faz ayrışma morfolojisi tanımlanmıştır. Bu ikili sistem eriyik içinde faz ayrışması sergilemesine rağmen, PLLA' nın kristalizasyonu PCL ile karıştırılarak arttırılabilmektedir (Yang ve ark., 1997).

Wei-Chi Lai ve ark.,(2004), PEG/PLLA ikili kristal karışımının karışabilirlik ve kristalizasyon davranışlarının PEG' in uç gruplarından (2OH, 1OH, 1CH₃ ve 2CH₃) nasıl etkilendiğini DSC ve polarize optik mikroskopisi (POM) kullanarak araştırmışlardır. DSC ile yapılan çalışmalar sonucunda eriyik içindeki PEG ve PLLA araştırılan tüm kompozisyon aralığında karışabilir bulunmuştur. PEG ve PLLA' nın izotermal kristalleşme hızı ve kristal toplarının büyüme hızı diğer bileşenlerin eklenmesinden etkilenmiştir. Bu durumun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve denge erime noktasının (T_m^0) değişiminden kaynaklanacağı gösterilmiştir. (Lai ve ark., 2004).

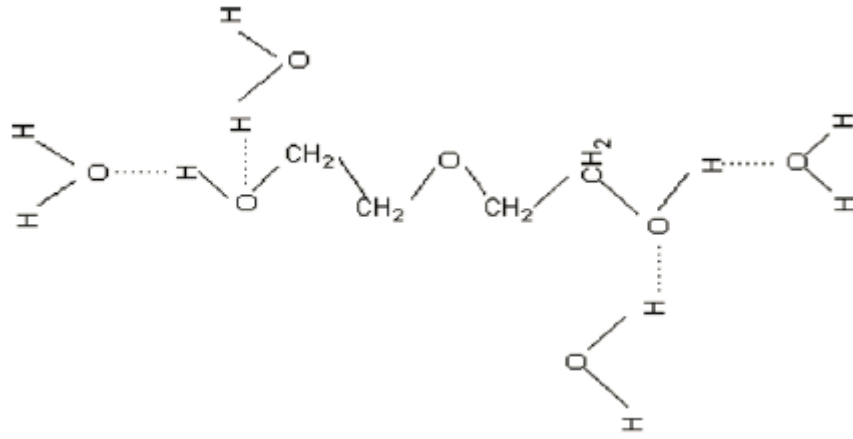
X. Shuai ve ark.(2001), ataktik poli(3-hidroksi bütirat) (a-PHB) ve poli(ϵ -kaprolakton)lu PEG' in (PCL-b-PEG) blok kopolimerlerini sırasıyla, anyonik polimerizasyon ve koordinasyon polimerizasyon ile sentezlemişlerdir. DSC ve dinamik mekanik termal analiz (DMTA) ölçümlerine göre, hem kemosentez ile sentezlenmiş a-PHB hem de biyosentez ile sentezlenmiş izotaktik PHB (i-PHB), PCL-b-PEG' in PEG fazı ile karışabilir. Tersine, kopolimerlerin PCL fazı PHB ile tamamen karışmaz olduğu gösterilmiştir. (Shuai ve ark., 2001).

M. Penco ve ark.(2002), PEG ve poli(ϵ -kaprolakton) (PCDT) içeren multi blok kopolimerlerini kullanarak dökme ile polivinil klorit (PVC) bazlı ikili karışımlar hazırlamışlardır. Bu çalışmanın amacı, PEG ve PCL içeren multi blok kopolimerleri ile PVC' nin karışabilirliğini incelemektir. PVC karışımları iki yöntem ile hazırlanmıştır. İlk yöntem termal bir uygulama ile THF çözeltilisinden dökme şeklindedir. İkinci ise kesikli bir karıştırıcıda eriyik karışımın hazırlanmasıdır. Karışımın karışabilirlik ve termal

özellikleri DSC ve FTIR spektroskopisi ile çalışılmıştır. Karışım morfolojisi polarize ışık mikroskopisi (PLM) ile incelenmiştir. PEG'e kıyasla kopolimerlerde PVC ile yüksek karışabilirlik gözlenmiştir (Penco ve ark., 2002).

Yukarıda sunulan ve değerlendirilen literatür çalışmalarına göre; PEG'in başka bir polimer ile karışabilirliğinin incelenmesine ait çalışmalar mevcuttur. Fakat, SA ve PEG içeren karışımların karışabilirliğinin incelenmesine ait çalışmalar Siddaramaiah ve ark., 2007 'de yaptıkları çalışma ile sınırlıdır. Bu çalışmada ortalama molekül ağırlığı $M_w=6000$ olan PEG kullanılmış olup molekül ağırlığının karışabilirliğe etkisi incelenmemiştir.

Sunulan çalışmada literatürden farklı olarak iki farklı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak SA/PEG karışımlarının karışabilirliğine molekül ağırlığının etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) molekülünün yapısal formülü (Illiger ve ar., 2009).

4.3. Deneysel Teknik

Bu çalışmada SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarının karışabilirliği çözelti halinde incelenmiştir. SA/PEG-4000 karışımı için 0,1- 0,5g/dL derişimlerinde SA ve PEG-4000 polimerlerinin bidistile su kullanılarak sulu çözeltileri hazırlanmış, daha sonra 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 ve 90/10 oranlarında karıştırılmışlardır. SA/PEG-8000 karışımı için de aynı derişim ve oranlarda SA ve PEG-8000 polimerlerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Gravimetrik işlemler analitik terazi (Denver Instrument, APX-200, ABD) kullanılarak yürütülmüştür.

4.3.1. Viskozimetrik Ölçümler

Viskozimetrik çalışmada karışabilirlik kriterlerinin hesaplanabilmesi için 0,1-0,5 g/dL derişim aralığında farklı %SA içeriklerine sahip saf polimer ve polimer karışımlarına ait çözeltilerin akma süreleri ölçülmüştür. Polimer çözeltilerinin viskozimetrik ölçümleri için Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Bu ölçümler çözeltilerin 30 ve 50 °C sıcaklıklarında yapılarak sıcaklığın karışabilirlik üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yürütülen deneysel çalışmalarda termostatlı çalkalayıcı su banyosu (Nüve BM 30, Türkiye) kullanılmıştır. PEG'in molekül ağırlığının karışabilirlik üzerine etkisini incelemek için çalışmalar PEG-4000 ve PEG-8000 kullanılarak yürütülmüştür.

4.3.1.1. SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 Çözeltilerinin Viskozimetrik Ölçümleri

SA'nın PEG-4000 ve PEG-8000 polimerleri ile karışabilirliğini viskozimetrik yöntemle incelemek için karışımı oluşturan polimerlerin 0,1-0,5 g/dL derişim aralığında sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 ve 90/10

oranlarında karıştırılarak SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları hazırlanmıştır. Önce 30 °C daha sonra da 50 °C sıcaklıkta Ubbelohde viskozimetresi ile hem saf polimer çözeltilerinin hem de karışımların akma süreleri ölçülmüştür.

4.3.2 Yoğunluk Ölçümleri

SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 polimerlerinin karışabilirliklerini yoğunluk yöntemi ile incelemek için saf polimer ve polimer karışımlarına ait çözeltilerin 30 ve 50 °C sıcaklıklarında termometreli piknometre ile yoğunlukları ölçülmüştür.

4.3.2.1 SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 Çözeltilerinin Yoğunluk Ölçümleri

SA'nın PEG-4000 ve PEG-8000 polimerleri ile karışabilirliğini yoğunluk yöntemi ile incelemek için önce karışımı oluşturan polimerlerin 0,1-0,5 g/dL derişim aralığında sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 ve 90/10 oranlarında karıştırılarak SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları hazırlanmıştır. Önce 30 °C daha sonra da 50 °C sıcaklıkta piknometre ile yoğunlukları ölçülmüştür.

4.3.3. Refraktif İndeks Ölçümleri

0,1-0,5 g/dL derişim aralığında, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 oranlarında hazırlanan SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 sulu çözelti karışımlarının refraktif indeksleri Dijital Abbe Refraktometresi (SOIF, WYA 2S, Çin) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler 30 ve 50 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda deneysel çalışmaların yürütülebilmesi için refraktometre su banyosuna (Nüve BM 30, Türkiye) monte edilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Viskozimetrik Bulgular

Viskozimetri, kolaylığından dolayı polimer karışımlarının karışabilirliğini incelemek için çok kullanışlı ve cazip bir yöntemdir. Ayrıca viskozimetrik yöntem için karmaşık bir cihaz gerekli değildir ve polimer karışımının kristallliği ve morfolojisi sonuçları etkilememektedir. Katı durumdaki polimerlerin gecikmeli difüzyonu doğru termodinamik denge şartlarına ulaşmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle de polimer karışımlarının çözeltildeki davranışlarını incelemek karışabilirliği araştırmak için en iyi yöntemdir.

Seyreltik çözelti viskozimetri yöntemi hem polimer-polimer etkileşimi hem de çözeltildeki polimer-çözücü etkileşimi hakkında bilgi sağlamaktadır (Kavlak ve ark., 2004). Seyreltik çözelti viskozitesinin kullanılma esası farklı polimer moleküllerinin itici etkileşiminin polimer halkalarında daralmaya sebep olmasına dayanmaktadır. Bu durum polimer karışımının viskozitesinin saf bileşenlerin her ikisinin viskozitesinden daha düşük değerde olmasına öncülük etmektedir. Diğer yandan çekici etkileşim sistemlerin viskozitelerini arttırmaktadır (Abdel-Azim ve ark., 1997).

Viskozimetre ile polimer-polimer karışabilirliğinin belirlenmesi için araştırmacılar tarafından bağıl viskozite-kompozisyon çizimi, indirgenmiş spesifik viskozite-kompozisyon çizimi, etkileşim parametresi μ , termodinamik parametre α ve değiştirilmiş termodinamik parametre β gibi birçok kriter önerilmiştir. Ayrıca polimerlerin molekül ağırlıkları, kullanılan çözücü ve polimerlerin konsantrasyonu gibi parametreler de iki polimerin karışabilirliğinin incelenmesinde önemli rol oynamaktadır (Barsbay ve Güner, 2006).

Karışabilirlik parametreleri seyreltik çözelti viskozimetri ve klasik Huggins eşitliğinden türevle elde edilir (İmren, 1998).

$$\frac{(n_{sp})_m}{C_m} = [n]_m + b_m C_m \quad [5.1]$$

$$(\eta_b)_m = \frac{t_m}{t_{\text{çözücü}}} \quad [5.2]$$

$$(n_{sp})_m = (\eta_b)_m - 1 \quad [5.3]$$

Eşitlik 5.1’de verilen $(\eta_{sp})_m$ çözeltinin spesifik viskozitesi, C_m polimerlerin toplam konsantrasyonu (C_1+C_2), $[\eta]$ limit viskozite sayısı ve b_m , polimer bileşenleri arasındaki küresel etkileşimdir. Eşitlik 5.2’de verilen t_m ve $t_{\text{çözücü}}$ sırasıyla karışımın ve çözücünün akma süreleri ve $(\eta_b)_m$ bağlı viskozitedir.

$$b_m = w_1^2 b_{11} + w_2^2 b_{22} + 2w_1 w_2 b_{12}^{exp} \quad [5.4]$$

Eşitlik 5.4’de verilen w_1 ve w_2 sırasıyla 1. ve 2. polimerlerin kütle kesri iken; b_m , b_{11} ve b_{22} sırasıyla karışımın, 1. ve 2. polimerlerin etkileşim parametreleridir ve eğimden bulunur. b^{exp} ise, Eşitlik 5.5 kullanılarak deneysel olarak hesaplanan etkileşimdir. Eşitlik 5.6’da verilen b^o teorik etkileşim parametresidir.

$$\Delta B = \frac{b_{12}^{exp} - b^o}{2w_1 w_2} \quad [5.5]$$

$$b^o = w_1 b_{11} + w_2 b_{22} \quad [5.6]$$

Chee’nin yaklaşımına göre $\Delta B \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\Delta B < 0$ ise karışmazlığı belirtmektedir (Chee, 1990).

Saf polimer çözeltilerinin bağlı viskoziteleri birbirinden çok farklı olduğunda, yukarıdaki eşitliklerin kullanılması anlamlı olmaz. Chee, bu nedenle, çözelti durumunda polimer-polimer karışabilirliğinin belirlenmesi için daha etkili ve güvenilir bir parametre önermiştir;

$[\eta]_1$ ve $[\eta]_2$ saf polimer çözeltilerinin limit viskozite sayıları olmak üzere,

$$\mu = \frac{\Delta B}{\{[\eta]_2 - [\eta]_1\}^2} \quad [5.7]$$

$\mu \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\mu < 0$ ise karışmazlığı belirtmektedir.

Garcia ve ark. (1999), polimer karışım çözeltilerinin karışabilirliklerini incelemek için $\Delta[\eta]_m$ parametresini baz almıştır.

$$\Delta[\eta]_m = [\eta]^{exp} - [\eta]^{theo} \quad [5.8]$$

$$[\eta]^{theo} = w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2 \quad [5.9]$$

$[\eta]^{exp}$, verilen konsantrasyonlarda karışımın konsantrasyonundan ve indirgenmiş viskozitenin kesişiminden elde edilmektedir.

$\Delta[\eta]<0$ ise bu durum karışabilirliği, $\Delta[\eta]>0$ ise karışmazlığı belirtmektedir.

Sun ve ark. (1992), polimer-polimer karışabilirliği için klasik Huggins katsayısı k_m 'ye bağlı bir parametre olan α açısından yeni bir kriter önermişlerdir.

$$\alpha = k_m - \frac{[(\sqrt{k_1})\eta_1 w_1 + (\sqrt{k_2})\eta_2 w_2]^2}{[\eta_1 w_1 + \eta_2 w_2]^2} \quad [5.10]$$

k_1 , k_2 ve k_m sırasıyla birinci polimer, ikinci polimer ve polimer karışımı için Huggin's katsayıları ve b_m karışım konsantrasyonuna karşı indirgenmiş viskozite eğimidir.

$$k_1 = \frac{b_1}{[\eta]_1^2}, k_2 = \frac{b_2}{[\eta]_2^2}, k_m = \frac{b_m}{[\eta]_m^2}$$

Bu yaklaşıma göre, $\alpha \geq 0$ ise karışabilirliği, $\alpha < 0$ ise karışmazlığı göstermektedir.

Jiang ve Han (1998), α 'yı geliştirilmiş bir parametre olan β ile değiştirmişlerdir.

$$\beta = \frac{2\Delta k w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2}{[w_1 \eta_1 + w_2 \eta_2]^2} \quad [5.11]$$

$$\Delta k = k_{12}^{exp} - (k_1 k_2)^2$$

$$k_1 = \frac{b_{11}}{[\eta]_1^2}, k_2 = \frac{b_{22}}{[\eta]_2^2}$$

Bu yaklaşıma göre ise $\beta \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\beta < 0$ ise karışmazlığı göstermektedir (Khan ve Baloch, 2014).

30 ve 50°C sıcaklıkta, 0,1-0,5 g/dL derişimlerinde ve farklı % SA içeriğindeki SA/PEG karışımlarının akma süreleri saniye cinsinden ölçülmüş, bağıl, spesifik ve indirgenmiş viskoziteleri hesaplanmıştır. Karışımların karışabilirliklerini incelemek için viskozite bilgileri kullanılarak μ , α , $\Delta[\eta]_m$, ΔB ve β gibi etkileşim parametreleri bulunmuştur. Bu parametrelerin karışabilirlik kriterlerini sağlayıp sağlamadığı incelenmiştir.

30°C sıcaklıkta, 0,5 g/dL derişimde ve 30/70 karışım oranındaki SA/PEG-4000 karışımı için yapılan örnek hesaplama EK-1'de sunulmuştur.

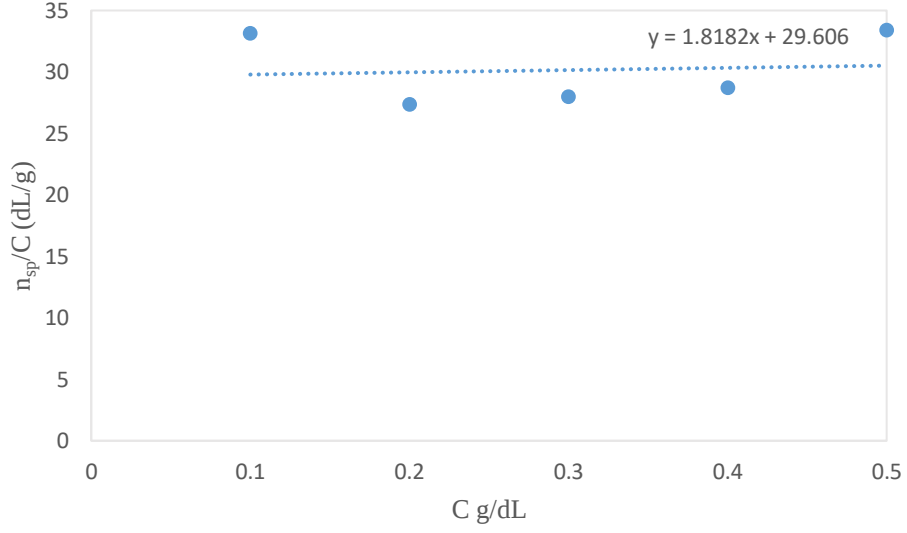
5.1.1. 30 °C Sıcaklıkta SA/PEG-4000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular

30 °C sıcaklıkta SA/PEG-4000 karışımı için bağıl viskozite η_b Eşitlik 5.2 kullanılarak bulunmuş, bu eşitlikte kullanılan t_{çözücü} su için 30 °C sıcaklıkta 88 sn olarak ölçülmüştür. Spesifik viskozite η_{sp} ise Eşitlik 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.

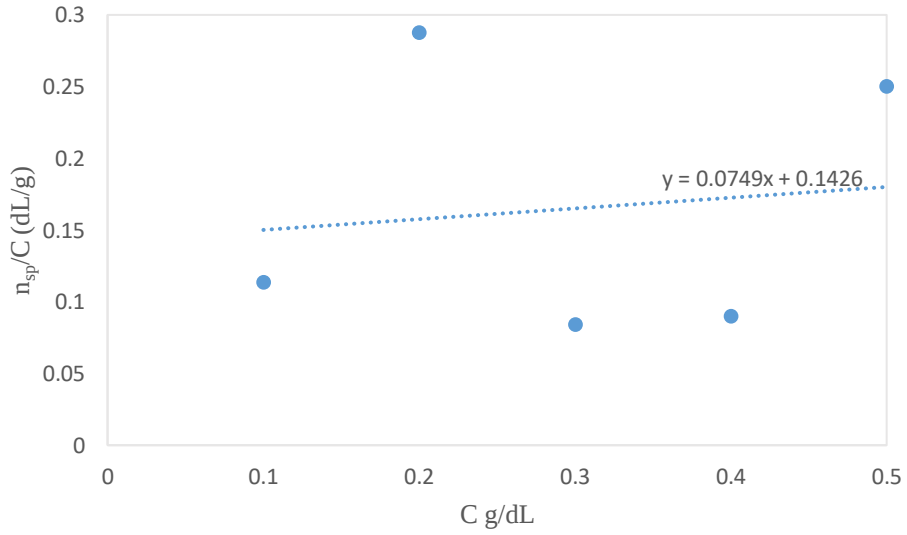
%SA içeriği	η_{sp}/C (dL/g)				
	Derişim (g/dL)				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0	0,114	0,288	0,084	0,090	0,250
10	6,364	7,500	7,652	6,790	8,318
30	10,795	10,625	9,621	11,591	13,977
50	19,545	15,341	14,394	16,165	19,477
70	24,091	22,273	17,386	19,233	25,614
90	28,864	23,409	21,667	24,460	28,682
100	33,182	27,386	28,030	28,750	33,409

Saf sulu SA ve PEG-4000 çözeltilerinin 30°C sıcaklıkta η_{sp}/C değerlerinin derişim ile değişimleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de sunulmuştur.



Şekil 5.1. 30°C’de saf sulu SA çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.1’de verilen grafiğin eğimine göre SA’nın kendisiyle etkileşim parametresi (b_{11}) 1,818 olarak bulunmuştur ($R^2=0,91$).

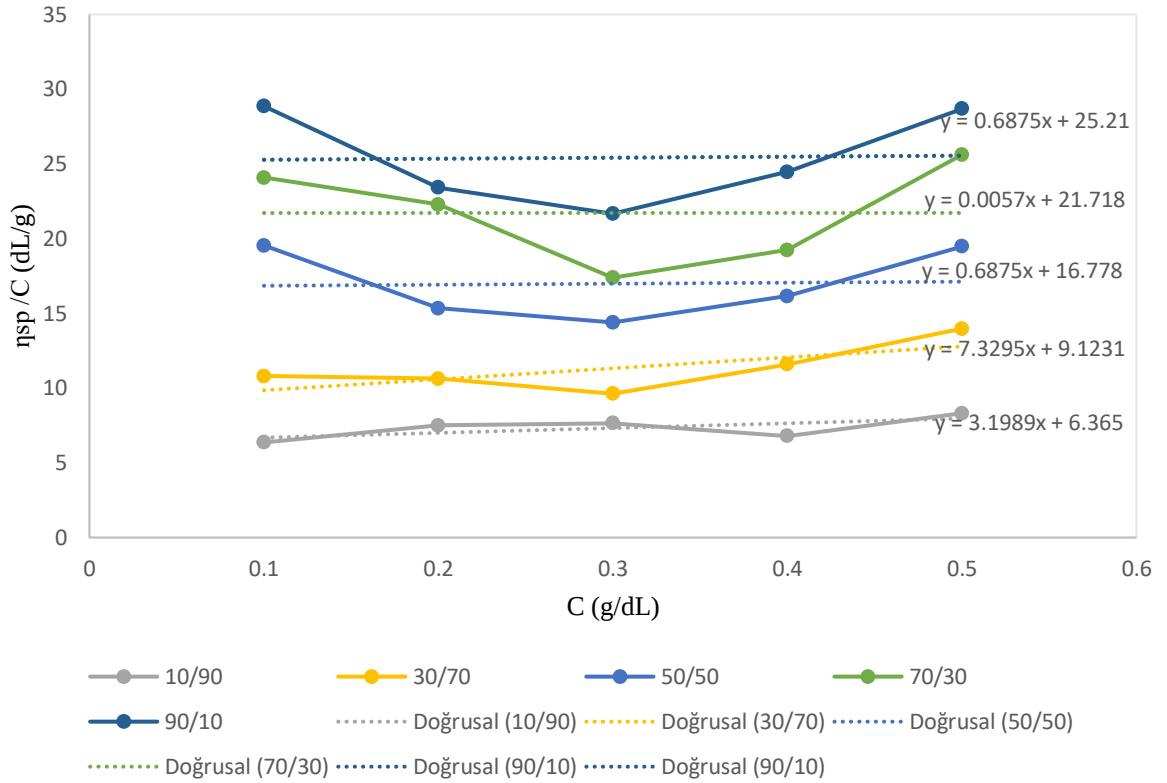


Şekil 5.2. 30°C’de saf sulu PEG-4000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.2’de verilen grafiğin eğimine göre PEG-4000’in kendisiyle etkileşim parametresi (b_{22}) 0,075 olarak bulunmuştur ($R^2=0,89$).

b_{11} ve b_{22} parametreleri saf polimerlerin kendileri ile etkileşim parametreleri olup, karışabilirlik kriterlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerlerinin derişim ile değişimi şekil 5.3’de verilmiştir. Bu grafikteki doğruların eğiminden karışımların etkileşim parametreleri (b_m), , kesim noktalarından ise $[\eta]^{exp}$ değerleri bulunmuştur.



şekil 5.3. 30°C de SA/PEG-4000 karışımlarına ait indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

şekil 5.3’de elde edilen SA, PEG-4000 ve SA/PEG-4000 karışımlarına ait viskozimetrik bulgular kullanılarak 30°C sıcaklıkta farklı derişimlerdeki SA/PEG-4000 çözeltilerine ait μ , α , $\Delta[\eta]_m$, ΔB ve β gibi karışabilirlik kriterleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin ΔB değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	94,913	38,991	-1,036	-8,140	-33,392
0,4	94,913	38,991	-1,036	-8,140	-33,392
0,3	94,913	38,991	-1,036	-8,140	-33,392
0,2	94,913	38,991	-1,036	-8,140	-33,392
0,1	94,913	38,991	-1,036	-8,140	-33,392

Chee’nin yaklaşımına göre $\Delta B \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\Delta B < 0$ ise karışmazlığı belirtmektedir (Chee, 1990). Çizelge 5.2’ye göre 30°C sıcaklıkta SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.3. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin μ değerleri.

Derişim (g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,345	0,142	-0,004	-0,030	-0,121
0,4	0,722	0,297	-0,008	-0,062	-0,254
0,3	1,350	0,555	-0,015	-0,116	-0,475
0,2	3,231	1,327	-0,035	-0,277	-1,137
0,1	8,680	3,566	-0,095	-0,744	-3,054

Chee’nin yaklaşımına göre $\mu \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\mu < 0$ ise karışmazlığı belirtmektedir (Chee, 1990). Çizelge 5.3’e göre 30°C’de SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.4. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin α değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,101	0,105	-0,001	-0,006	-0,003
0,4	0,201	0,213	-0,002	-0,013	-0,006
0,3	0,253	0,457	0,000	-0,022	-0,009
0,2	0,455	0,701	-0,005	-0,045	-0,022
0,1	1,114	1,606	-0,014	-0,095	-0,051

Sun ve ark. (1992)’nın önerilerine göre $\alpha \geq 0$ ise karışabilirliği, $\alpha < 0$ ise karışmazlığı göstermektedir. Çizelge 5.4’e göre 30°C’de SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür

Çizelge 5.5. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	3,582	3,024	7,363	8,987	9,163
0,4	4,183	4,648	10,010	12,657	13,856
0,3	4,501	5,583	11,561	14,824	16,639
0,2	4,765	6,440	13,011	16,867	19,275
0,1	5,023	7,120	14,113	18,392	21,223

Garcia ve ark. (1999)’nın yaklaşımına göre $\Delta[n] < 0$ karışabilirliği, $\Delta[n] > 0$ ise karışmazlığı belirtmektedir. Çizelge 5.5’e göre 30°C’de SA/PEG-4000 karışımı tüm derişim ve kompozisyonlarda karışmaz olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.6. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin β değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,0471	0,0217	-0,0014	-0,0010	-0,0002
0,4	0,0994	0,0549	-0,0023	-0,0019	-0,0004
0,3	0,1281	0,1445	-0,0025	-0,0032	-0,0006
0,2	0,2207	0,2783	-0,0030	-0,0066	-0,0011
0,1	0,4845	0,7359	-0,0018	-0,0139	-0,0019

Jiang ve Han (1998)’nın yaklaşımına göre $\beta \geq 0$ ise bu durum karışabilirliği, $\beta < 0$ ise karışmazlığı göstermektedir. Çizelge 5.6’ya göre 30°C’de SA/PEG-4000 karışımının SA içeriği %10-30 aralığında iken karışabilir olduğu görülmüştür.

30 °C sıcaklıktaki SA/PEG-4000 karışımı için μ , α , ΔB ve β birbirleri ile uyumlu iken, $\Delta[\eta]_m$ ‘nin bu parametreler ile uyumsuzluk gösterdiği görülmüştür. Bu parametrelerin karışabilirliğin incelenmesinde güvenilirliğini test etmek için farklı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak viskozimetrik deneyler SA/PEG-8000 karışımı için aynı koşullarda yürütülmüştür.

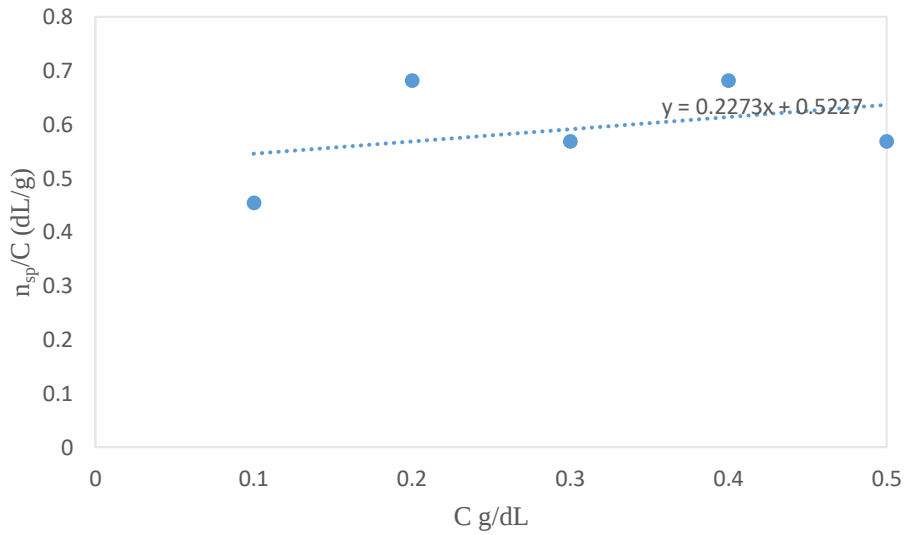
5.1.2. 30 °C Sıcaklıkta SA/PEG-8000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular

30 °C sıcaklıkta SA/PEG-8000 karışımı için bağıl viskozite η_b Eşitlik 5.2 kullanılarak bulunmuş, bu eşitlikte kullanılan $t_{\text{çözücü}}$ su için 30 °C sıcaklıkta 88 sn olarak ölçülmüştür. Spesifik viskozite η_{sp} ise Eşitlik 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. 30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri.

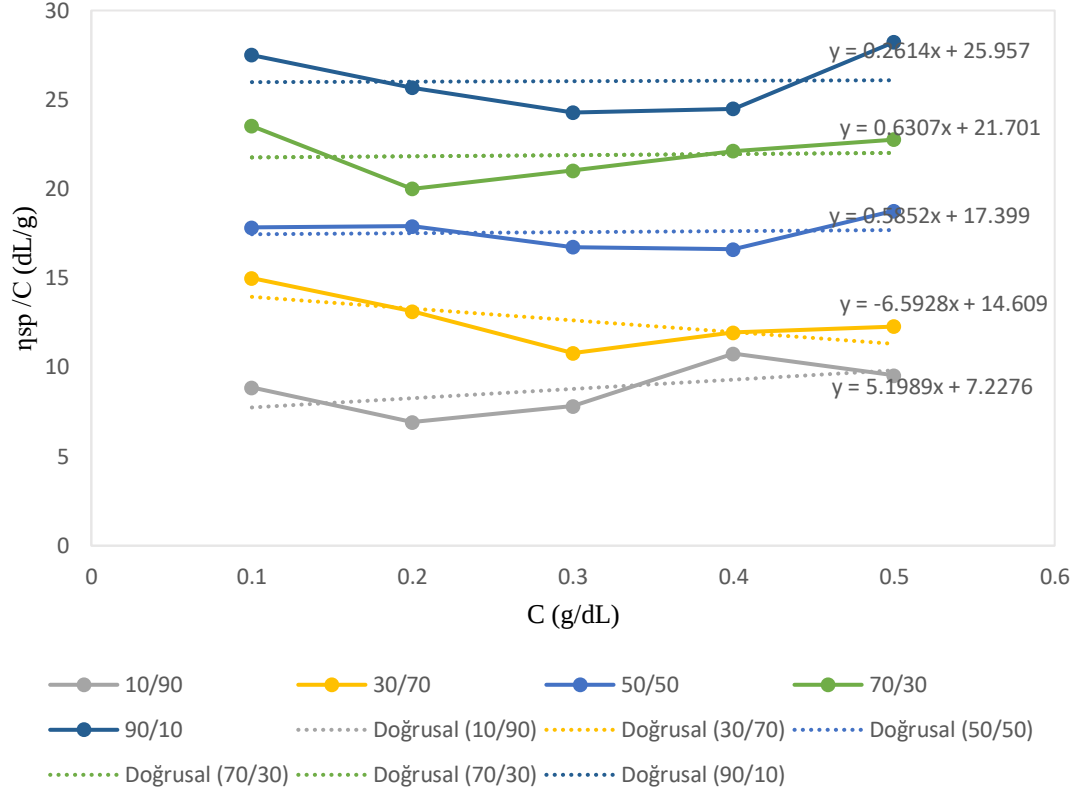
	η_{sp}/C (dL/g)				
	Derişim (g/dL)				
%SA içeriği	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0	0,455	0,682	0,568	0,682	0,568
10	8,864	6,932	7,828	10,767	9,545
30	15,000	13,125	10,795	11,941	12,295
50	17,841	17,898	16,742	16,619	18,773
70	23,523	20,000	21,023	22,131	22,773
90	27,500	25,682	24,280	24,489	28,227
100	33,182	27,386	28,030	28,750	33,409



Şekil 5.4. 30°C’de saf sulu PEG-8000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.4’de verilen grafiğin eğimine göre 30 °C sıcaklıkta saf sulu PEG-8000 çözeltisi için etkileşim parametresi (b_{22}) 0,227 olarak bulunmuştur ($R^2=0,95$).

30 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerlerinin konsantrasyona karşı grafiği Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.5’de verilen grafikteki doğruların eğiminden karışımların etkileşim parametreleri, kesim noktalarından ise $[\eta]^{exp}$ değerleri bulunmuştur.



Şekil 5.5. 30°C de SA/PEG-8000 karışımlarına ait indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.5’den elde edilen SA/PEG-8000 karışımlarına ait viskozimetrik bulgular ve saf polimerlere ait etkileşim parametreleri kullanılarak 30°C sıcaklıkta farklı derişimlerdeki SA/PEG-8000 çözeltilerine ait μ , α , $\Delta[\eta]_m$, ΔB ve β gibi karışabilirlik kriterleri hesaplanmış ve Çizelge 5.8’de sunulmuştur.

Çizelge 5.8. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin ΔB değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	152,070	-40,611	-1,750	-4,784	-46,675
0,4	152,070	-40,611	-1,750	-4,784	-46,675
0,3	152,070	-40,611	-1,750	-4,784	-46,675
0,2	152,070	-40,611	-1,750	-4,784	-46,675
0,1	152,070	-40,611	-1,750	-4,784	-46,675

Çizelge 5.8’de görüldüğü gibi 30 °C’de SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriği sadece %10 olduğunda karışabilir olduğu ve SA içeriği arttıkça (>%10) karışmazlığın ortaya çıktığı anlaşılmıştır.

Çizelge 5.9. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin μ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,564	-0,151	-0,006	-0,018	-0,173
0,4	1,206	-0,322	-0,014	-0,038	-0,370
0,3	2,240	-0,598	-0,026	-0,070	-0,688
0,2	5,331	-1,424	-0,061	-0,168	-1,636
0,1	14,198	-3,792	-0,163	-0,447	-4,358

Çizelge 5.9’a göre 30 °C’de SA/PEG-8000 karışımı tüm derişimlerde sadece SA içeriği %10 olduğunda karışabilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.10 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin α değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,119	-0,143	-0,004	-0,003	-0,005
0,4	0,129	-0,223	-0,008	-0,008	-0,010
0,3	0,384	-0,408	-0,014	-0,013	-0,018
0,2	0,799	-0,574	-0,030	-0,024	-0,038
0,1	1,292	-1,187	-0,040	-0,050	-0,081

Çizelge 5.10’a göre 30 °C’de SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde sadece SA içeriği %10 olduğunda karışabilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.11. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	4,301	8,399	7,905	8,923	9,895
0,4	4,832	9,968	10,513	12,569	14,580
0,3	5,233	10,967	12,109	14,764	17,372
0,2	5,557	11,870	13,592	16,826	20,014
0,1	5,855	12,582	14,717	18,365	21,966

Çizelge 5.11’e göre 30 °C’de SA/PEG-8000 karışımının hiçbir derişim ve kompozisyonda karışabilir olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.12. 30°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin β değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,0610	-0,0389	-0,0029	-0,0014	-0,0004
0,4	0,0720	-0,0738	-0,0051	-0,0027	-0,0008
0,3	0,2020	-0,1483	-0,0083	-0,0045	-0,0015
0,2	0,3920	-0,2428	-0,0151	-0,0081	-0,0030
0,1	0,5686	-0,5524	-0,0210	-0,0147	-0,0063

Çizelge 5.12’ye göre 30 °C’de SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriği %10 olduğunda karışabilir olduğu görülmüştür. 30 °C sıcaklıktaki SA/PEG-8000 karışımı için μ , ΔB , α ve β birbirleri ile uyumlu iken, $[\Delta\eta]_m$ parametresinin uyumsuzluk gösterdiği görülmüştür.

Birbiri ile uyumlu olan μ , ΔB , α ve β karışabilirlik kriterleri toplu olarak değerlendirildiğinde; SA/PEG karışımlarının karışabilirliğinin viskozimetrik yöntemle incelenmesinde $[\Delta\eta]_m$ hariç hepsinin etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Haque ve Sheela (2013) eudragit ve kitosanın karışabilirliğini inceledikleri çalışmada iki farklı karışabilirlik kriterini (μ ve α) kullanmışlar ve α ’nın daha doğru bir yaklaşım sunduğunu belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda elde edilen uyumlu parametrelerin içerisinde özellikle α ’nın hidrodinamik etkileşimleri de (Illiger ve ark., 2009) hesaba katması nedeni ile daha doğru karışabilirlik tespitinde kullanılabileceği

anlaşılmıştır. Ayrıca, karışabilirliğe derişimin etkisinin çok düşük olduğu açıkça görülmüştür. Sunulan çalışmada, karışabilirliğe sıcaklık etkisinin daha iyi gözlenebilmesi için viskozimetrik çalışmalar 50 °C sıcaklıkta SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları için yürütülmüştür. Elde edilen indirgenmiş viskozite (η_{sp}/C) değerleri Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.19’da sunulmuştur.

5.1.3. 50 °C Sıcaklıkta SA/PEG-4000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular

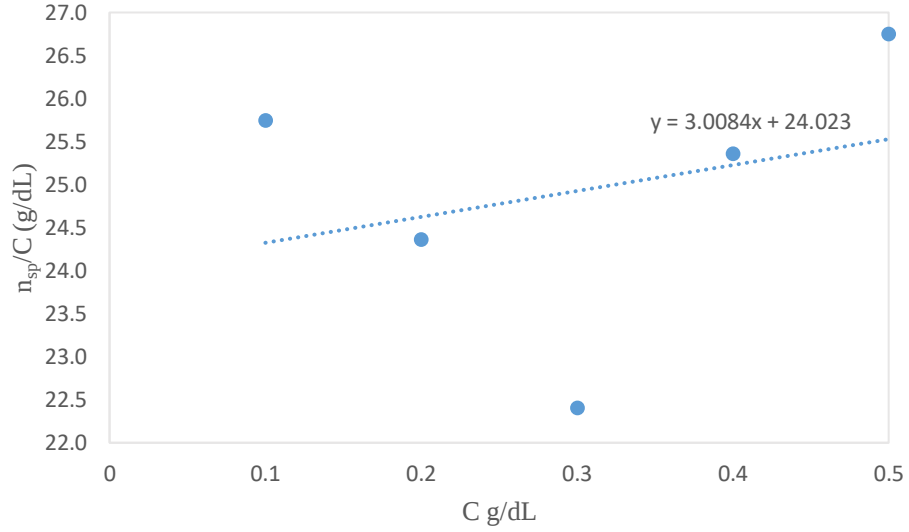
50 °C sıcaklıkta SA/PEG-4000 karışımı için bağıl viskozite η_b Eşitlik 5.2 kullanılarak bulunmuş, bu eşitlikte kullanılan $t_{\text{çözücü}}$ su için 50 °C sıcaklıkta 78 sn olarak ölçülmüştür. Spesifik viskozite η_{sp} ise Eşitlik 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır. 50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. 50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-4000 karışımlarının

η_{sp}/C değerleri.

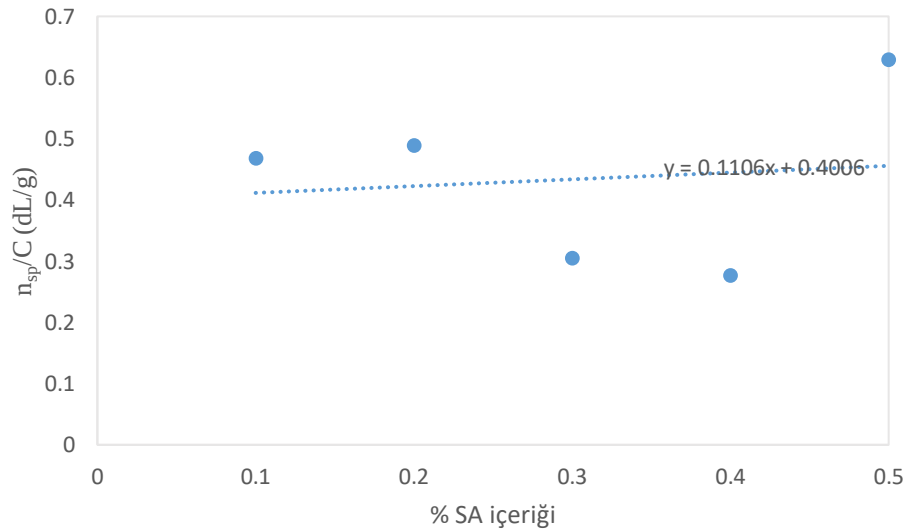
	η_{sp}/C (dL/g)				
	Derişim (g/dL)				
%SA içeriği	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0	0,468	0,489	0,305	0,277	0,630
10	5,958	5,468	7,007	6,372	7,906
30	10,298	10,383	9,262	10,489	13,447
50	16,170	13,064	12,114	13,298	16,894
70	20,766	15,681	14,624	17,606	21,209
90	23,192	22,128	18,667	22,075	23,481
100	25,745	24,362	22,411	25,362	26,749

Saf sulu SA ve PEG-4000 çözeltilerinin 50°C sıcaklıkta η_{sp}/C değerlerinin derişim ile değişimlerini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’ de verilmiştir.



Şekil 5.6. 50°C’de saf sulu SA çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

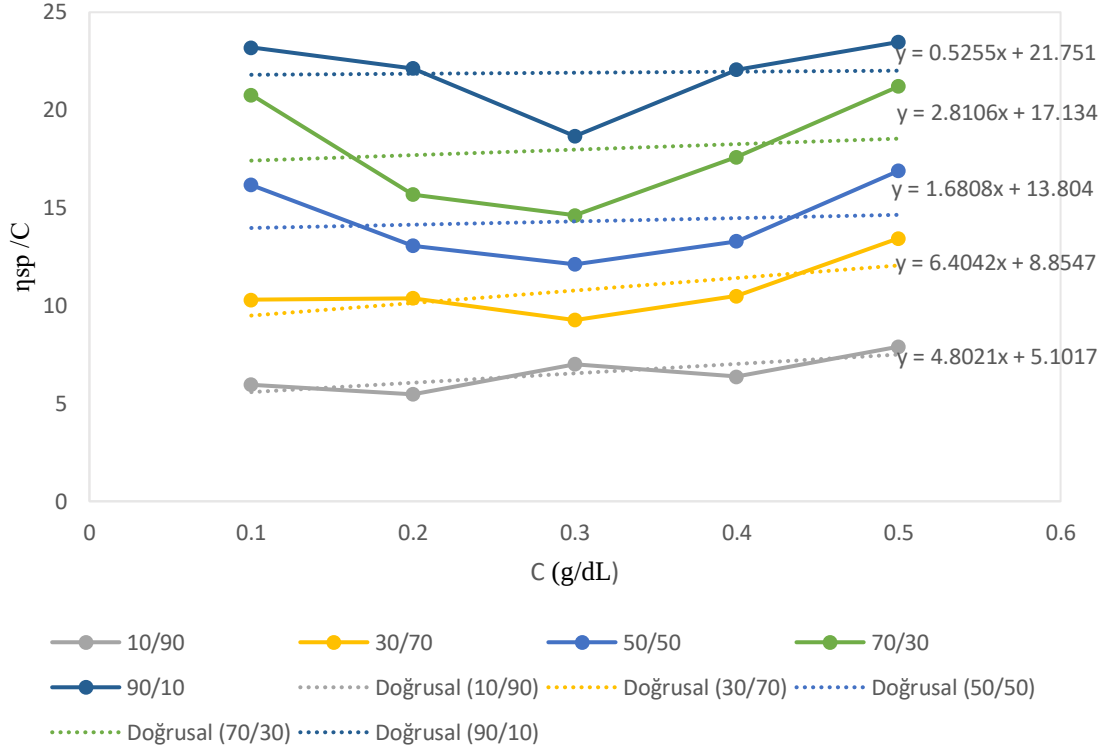
Şekil 5.6’da verilen grafiğin eğimine göre saf sulu SA çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta etkileşim parametresi (b_{11}) 3,008 olarak bulunmuştur ($R^2=0,93$).



Şekil 5.7. 50°C’de saf sulu PEG-4000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.7’de verilen grafiğin eğimine göre saf sulu PEG-4000 çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta etkileşim parametresi (b_{22}) 0,1106 olarak bulunmuştur ($R^2=0,94$).

50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 karışımlarının η_{sp}/C değerlerinin konsantrasyona karşı grafiğı Şekil 5.8’de verilmiştir. Şekil 5.8’de verilen grafikteki doğruların eğiminden karışımların etkileşim parametreleri, kesim noktalarından ise $[\eta]^{exp}$ değerleri bulunmuştur.



Şekil 5.8. 50°C de SA/PEG-4000 karışımlarına ait indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.8’de elde edilen SA, PEG-4000 ve SA/PEG-4000 karışımlarına ait viskozimetrik bulgular ve Şekil 5.6-5.7 ‘den elde edilen saf polimerlere ait b_{11} (3,008) ve b_{22} (0,1106) değerleri kullanılarak 50°C sıcaklıkta farklı derişimlerdeki SA/PEG-4000 çözeltilerine ait μ , α , $\Delta[\eta]_m$, ΔB ve β gibi karışabilirlik kriterleri hesaplanmış ve karışabilirlik kriterleri Çizelge 5.14-5.18’de sunulmuştur.

Çizelge 5.14 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin ΔB değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	142,295	32,130	0,485	2,427	-74,128
0,4	142,295	32,130	0,485	2,427	-74,128
0,3	142,295	32,130	0,485	2,427	-74,128
0,2	142,295	32,130	0,485	2,427	-74,128
0,1	142,295	32,130	0,485	2,427	-74,128

Çizelge 5.15. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin μ değerleri.

Derişim (g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,834	0,188	0,003	0,014	-0,435
0,4	1,413	0,319	0,005	0,024	-0,736
0,3	3,235	0,731	0,011	0,055	-1,685
0,2	6,242	1,409	0,021	0,106	-3,252
0,1	22,271	5,029	0,076	0,380	-11,602

Çizelge 5.16. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin α değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,163	0,087	0,001	0,005	-0,012
0,4	0,331	0,204	0,014	0,017	-0,019
0,3	0,426	0,389	0,023	0,044	-0,039
0,2	1,005	0,588	0,041	0,077	-0,069
0,1	1,753	1,380	0,045	0,079	-0,183

Çizelge 5.14-5.16’ya göre 50°C’de SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-70 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür. Bununla beraber SA içeriği %70’in üzerine çıktığında ise karışmazlığın olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.17. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	2,481	3,622	5,959	6,677	8,682
0,4	2,988	4,734	7,676	8,999	11,610
0,3	3,347	5,774	9,397	11,400	14,691
0,2	3,526	6,324	10,319	12,694	16,356
0,1	3,802	7,050	11,493	14,318	18,429

Çizelge 5.17’ ye göre 50°C’de SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde hiçbir SA içeriğinde karışabilir olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.18. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-4000 çözeltilerinin β değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,082	0,022	-0,002	-0,001	-0,001
0,4	0,167	0,058	-0,001	0,000	-0,001
0,3	0,212	0,142	0,002	0,003	-0,002
0,2	0,470	0,248	0,010	0,010	-0,003
0,1	0,691	0,675	0,032	0,028	-0,006

Çizelge 5.18’e göre 50°C’de SA/PEG-4000 karışımının 0,5 derişimde %50-70 SA içeriği ve 0,4 g/dL derişimde %50 SA içeriği hariç %10-70 SA içeriğinde karışabilir olduğu görülmüştür.

50 °C sıcaklıktaki SA/PEG-4000 karışımı için de μ , α , ve ΔB birbirleri ile uyumlu iken, $\Delta[\eta]_m$ ve β ‘nın bu parametreler ile uyumsuzluk gösterdiği görülmüştür.

5.1.4. 50 °C Sıcaklıkta SA/PEG-8000 Karışımı İçin Viskozimetrik Bulgular

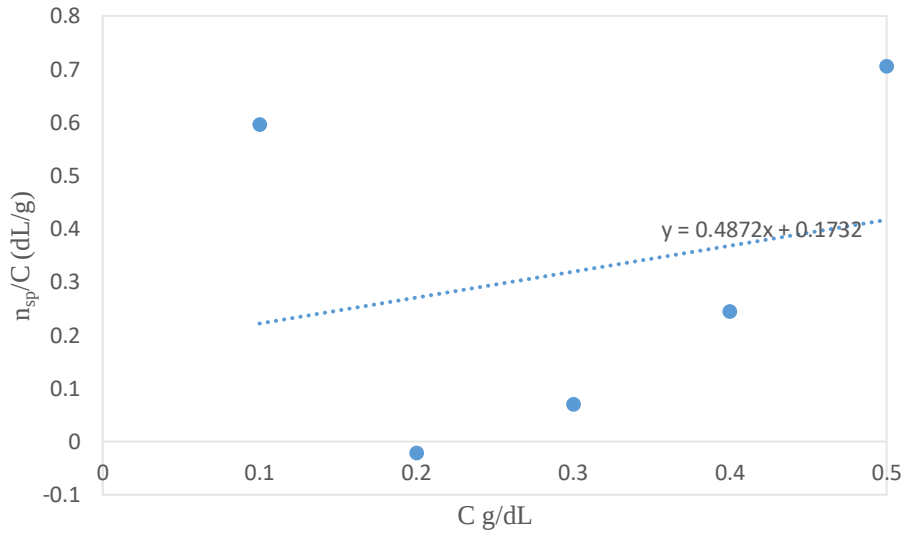
50 °C sıcaklıkta SA/PEG-8000 karışımı için bağıl viskozite η_b Eşitlik 5.2 kullanılarak bulunmuş, bu eşitlikte kullanılan $t_{\text{çözücü}}$ su için 50 °C sıcaklıkta 78 sn olarak ölçülmüştür. Spesifik viskozite η_{sp} ise Eşitlik 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır. 50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının η_{sp}/C değerleri Çizelge 5.19’da verilmiştir.

Çizelge 5.19. 50 °C sıcaklıkta 0,1-0,5 g/dL derişimindeki SA/PEG-8000 karışımlarının

η_{sp}/C değerleri.

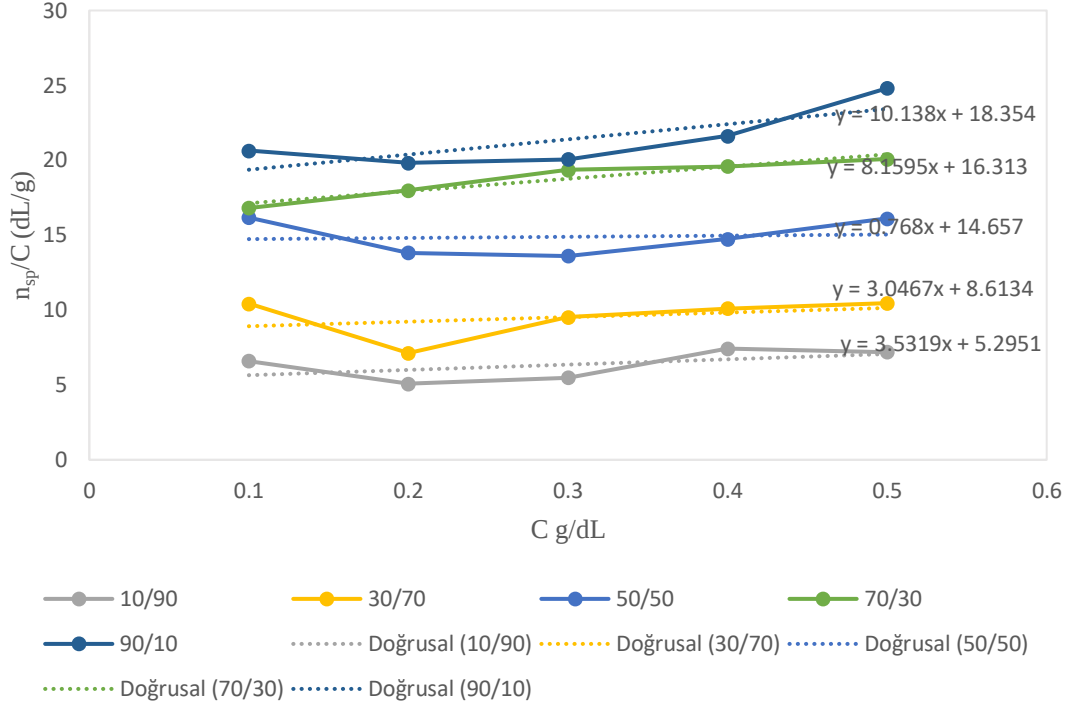
%SA içeriğı	$\eta_{sp}/C(dL/g)$				
	Derişim(g/dL)				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0	0,596	-0,021	0,071	0,245	0,706
10	6,596	5,085	5,475	7,426	7,192
30	10,426	7,128	9,518	10,106	10,460
50	16,170	13,830	13,603	14,734	16,102
70	16,809	17,979	19,348	19,585	20,085
90	20,638	19,830	20,071	21,628	24,809
100	25,745	24,362	22,411	25,362	26,749

Saf sulu PEG-8000 çözeltisinin 50°C sıcaklıkta η_{sp}/C değerlerinin derişim ile değışimi Şekil 5.9’da sunulmuştur.



Şekil 5.9. 50°C’de saf sulu PEG-8000 çözeltisinin indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.9’da verilen grafiğın eğimine göre saf sulu PEG-8000 çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta etkileşim parametresi b_{22} 0,4872 olarak bulunmuş ve bu değıer karışabilirlik kriterlerinin hesabında kullanılmıştır ($R^2=0,89$).



Şekil 5.10. 50°C de SA/PEG-8000 karışımlarına ait indirgenmiş viskozite-derişim eğrisi.

Şekil 5.10’da elde edilen SA/PEG-8000 karışımlarına ait viskozimetrik bulgular kullanılarak 50°C sıcaklıkta farklı derişimlerdeki SA/PEG-8000 çözeltilerine ait μ , α , $\Delta[\eta]_m$, ΔB ve β gibi karışabilirlik kriterleri hesaplanmıştır. Karışabilirlik kriterleri Çizelge 5.20-5.24’de sunulmuştur.

Çizelge 5.20. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin ΔB değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	91,793	11,422	-3,919	32,288	222,228
0,4	91,793	11,422	-3,919	32,288	222,228
0,3	91,793	11,422	-3,919	32,288	222,228
0,2	91,793	11,422	-3,919	32,288	222,228
0,1	91,793	11,422	-3,919	32,288	222,228

Çizelge 5.21. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin μ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,541	0,067	-0,023	0,190	1,311
0,4	0,909	0,113	-0,039	0,320	2,202
0,3	2,044	0,254	-0,087	0,719	4,947
0,2	3,860	0,480	-0,165	1,358	9,345
0,1	14,513	1,806	-0,620	5,105	35,136

Çizelge 5.22. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin α değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,076	0,042	-0,015	0,048	0,041
0,4	0,079	0,060	-0,023	0,074	0,083
0,3	0,281	0,094	-0,048	0,114	0,152
0,2	0,576	0,349	-0,071	0,282	0,319
0,1	0,909	0,421	-0,163	0,880	0,839

Çizelge 5.20-5.22’ye göre 50°C’de SA /PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde %50 SA içeriği hariç karışabilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.23. 50°C’de değişik derişimlerde SA /PEG-8000 çözeltilerinin $\Delta\eta_m$ değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	2,640	3,359	6,793	5,845	5,282
0,4	3,193	4,506	8,536	8,182	8,214
0,3	3,604	5,586	10,285	10,600	11,301
0,2	3,812	6,160	11,223	11,904	12,969
0,1	3,984	6,804	12,340	13,493	15,031

Çizelge 5.23’e göre, 50°C’de SA/PEG-8000 karışımı tüm derişimlerde karışmaz haldedir.

Çizelge 5.24. 50°C’de değişik derişimlerde SA/PEG-8000 çözeltilerinin β değerleri.

Derişim(g/dL)	10	30	50	70	90
0,5	0,0521	0,0048	-0,0083	0,0003	-0,0001
0,4	0,0623	0,0063	-0,0135	0,0004	0,0002
0,3	0,1748	0,0186	-0,0255	0,0023	0,0015
0,2	0,3162	0,1263	-0,0379	0,0226	0,0074
0,1	0,3818	0,1985	-0,0732	0,1632	0,0469

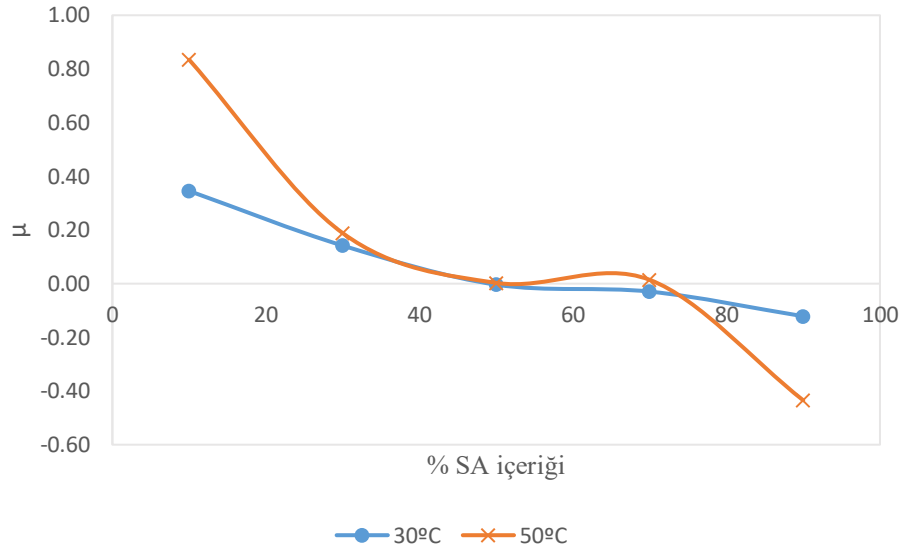
Çizelge 5.24’e göre 50°C’de SA /PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde %50 SA içeriğı hariç karışabilir olduğı görülmüştür. 50°C’de SA/PEG-8000 karışımlarına ait karışabilirlik kriterleri toplu değerlendirildiğinde; $\Delta\eta_m$ hariç bütün parametrelerin birbiri ile uyumlu olduğı sonucuna varılmıştır. Sunulan çalışma kapsamında iki farklı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak, iki farklı sıcaklıkta yürütölen SA/PEG karışımlarına ait viskozimetrik çalışmalar değerlendirildiğinde aşğıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

SA/PEG-4000 karışımının 30°C’de SA içeriğinin %10-30 aralığı için μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre karışabilir olduğı, SA/PEG-8000 karışımının ise 30°C’de μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre SA içeriğı %10 olduğunda karışabilir olduğı görülmüştür. $\Delta\eta_m$ ise 30 °C sıcaklıkta hem SA/PEG-4000 hem de SA/PEG-8000 karışımı için bu kriterler ile uyumsuzluk göstermiştir. 30°C’de yürütölen viskozimetrik çalışmalardan; PEG’in molekül ağırlığının artmasının karışabilirlik aralığını düşürdüğü görülmüştür.

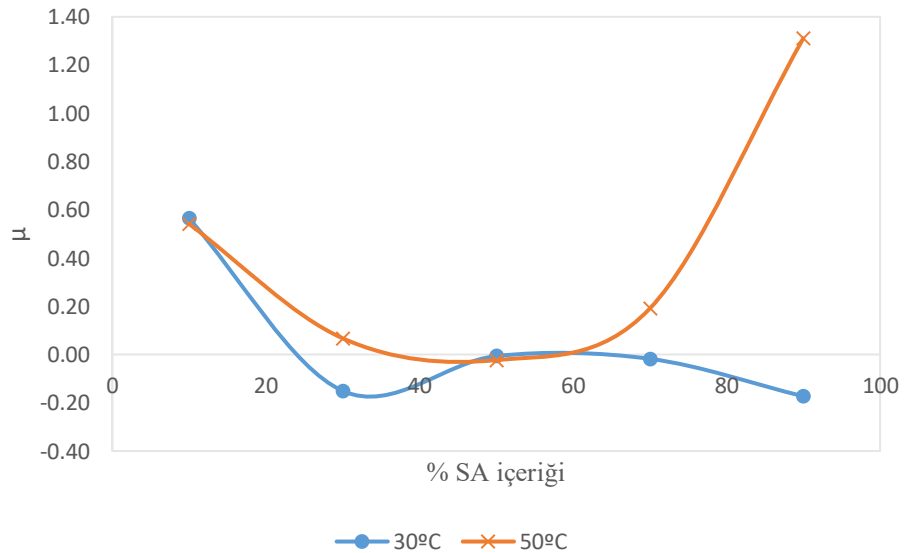
50°C’de SA/PEG-4000 karışımının μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre SA içeriğinin %10-70 aralığı için karışabilir olduğı görülmüştür. SA/PEG-8000 karışımının ise 50 °C’de μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre tüm derişimlerde %50 SA içeriğı hariç karışabilir olduğı görülmüştür. $\Delta\eta_m$ ise 50 °C sıcaklıkta hem SA/PEG-4000 hem de SA/PEG-8000 karışımı için bu kriterler ile uyumsuzluk göstermiştir.

30 ve 50 °C sıcaklıkta yürütölen viskozimetrik bulgulara dayanarak hesaplanan karışabilirlik kriterleri toplu olarak değerlendirildiğinde, sıcaklığın arttırılmasının karışabilirliğin artmasında pozitif etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın karışabilirliği arttırması, SA/PEG karışımlarında çeşitli termodinamik etkileşimlerin artması ile açıklanabilir. Literatürde benzer etki Khan ve ark., (2014)’nın polistiren içeren karışımların karışabilirliğine sıcaklık etkisini inceledikleri çalışmada da elde edilmiş ve sıcaklığın artması ile karışabilirliğin arttığı sonucuna varılmıştır.

Sunulan çalışmada; derişimin ise karışabilirlik üzerine etkisinin çok düşük olduğu görülmüştür. Sıcaklığın karışabilirlik kriteri μ üzerine etkisi 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 karışımı için Şekil 5.11’de, SA/PEG-8000 karışımı için Şekil 5.12’de gösterilmiştir. Sıcaklık; ΔB , α ve β kriterlerini μ ile benzer şekilde etkilemiştir.

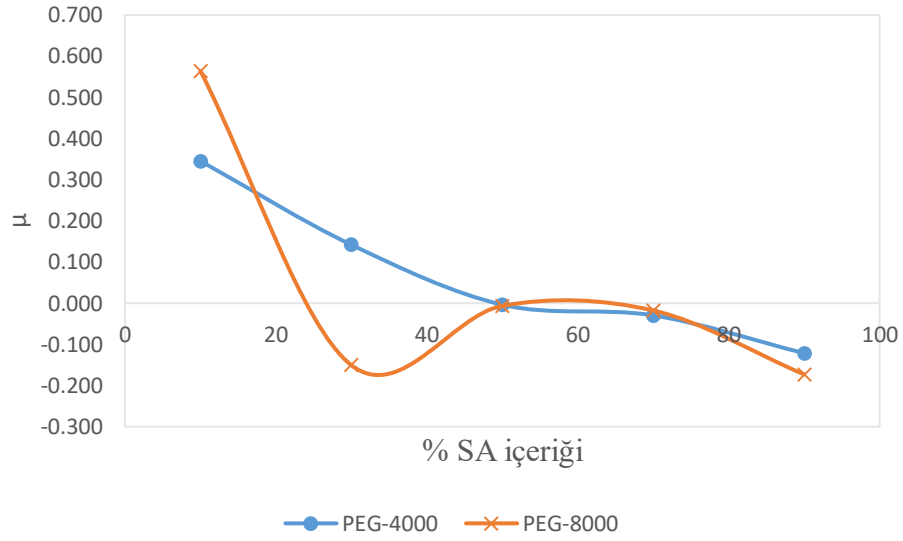


Şekil 5.11. 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 karışımına ait μ 'nün sıcaklık ile değişim eğrisi.

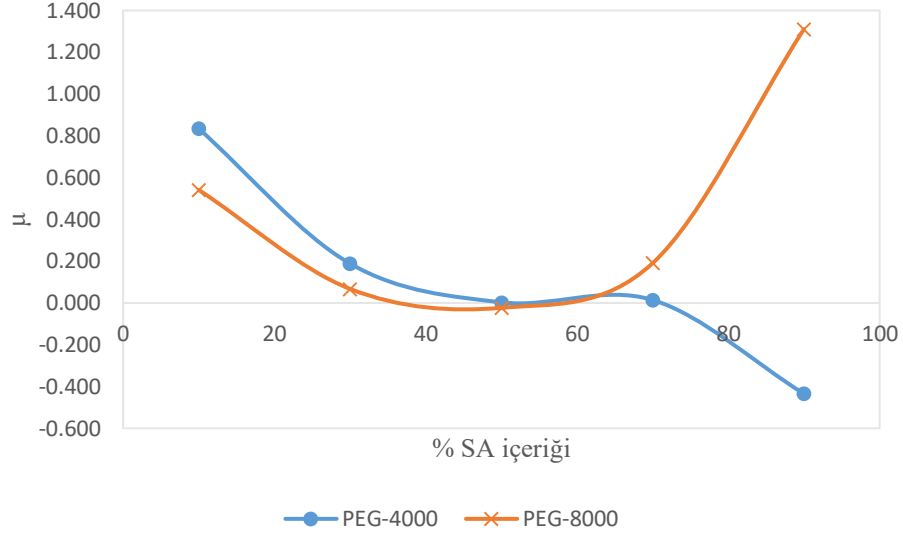


Şekil 5.12. 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-8000 karışımına ait μ 'nün sıcaklık ile değişim eğrisi.

Şekil 5.11 ve 5.12'ye göre sıcaklığın artırılmasının SA/PEG karışımlarının karışabilirliğini her iki molekül ağırlığına sahip PEG için arttırdığı anlaşılmıştır. Molekül ağırlığının karışabilirlik kriterine etkisi Şekil 5.13-5.14'de daha net görülmektedir. 30 °C sıcaklıktaki SA/PEG-4000 karışımının karışabilirliğinin SA/PEG-8000 karışımından daha yüksek olduğu görülmüştür. 50°C'de SA/PEG karışımlarının karışabilirlik kriteri μ 'nün SA içeriği ile değişimi Şekil 5.14 incelendiğinde SA içeriği %70'in üzerine çıktığında PEG-8000 içeren karışımın karışabilir olduğu, PEG-4000 içeren karışımın ise karışmaz olduğu görülmüştür. Bu durum; SA içeriği arttıkça artan kompleks yapının uyumluluğu sağlayan fonksiyonel gruplar arasındaki itme kuvvetlerinde artışa sebep olmasından kaynaklanabilir (Basavaraju ve ark., 2006).



Şekil 5.13. 30 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarına ait μ 'nün PEG'in molekül ağırlığı ile değişim eğrisi.



Şekil 5.14. 50 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000

karışımlarına ait μ 'nün PEG'in molekül ağırlığı ile değişim eğrisi.

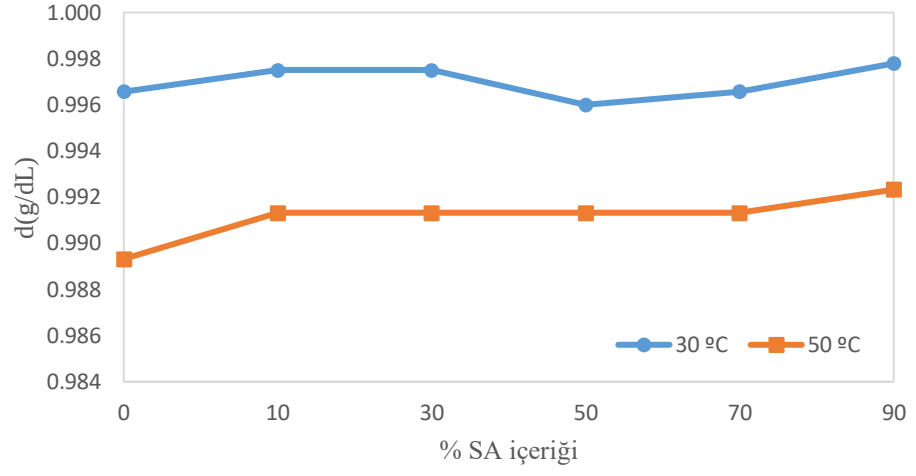
SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarının karışabilirliğine PEG'in molekül ağırlığının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için aynı koşullarda yoğunluk ve refraktif indeks çalışmaları yürütülmüştür.

5.2. Yoğunluk Bulguları

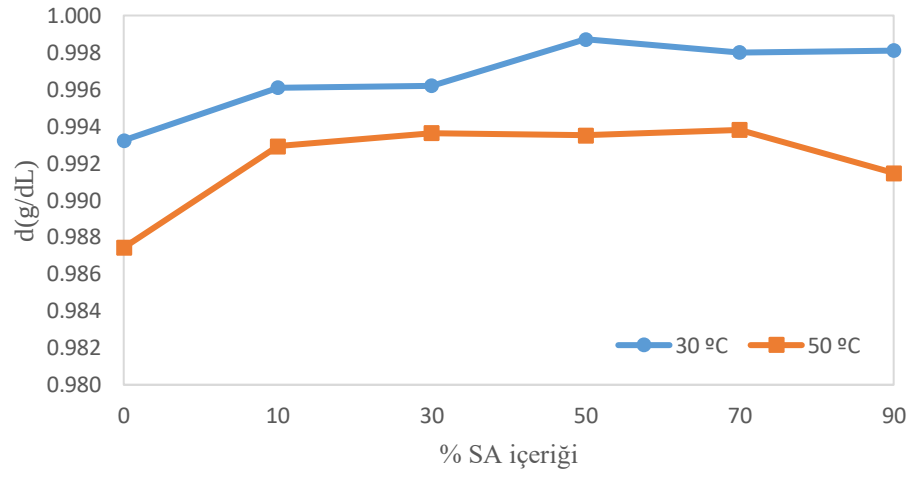
5.2.1. SA/PEG-4000 Karışımı İçin Yoğunluk Bulguları

Yoğunluk değerlerinin karışımın kompozisyonuna göre değişimini gösteren grafiklerde doğrusallık tek faz oluşumu anlamına gelir (Khan ve Baloch, 2014)

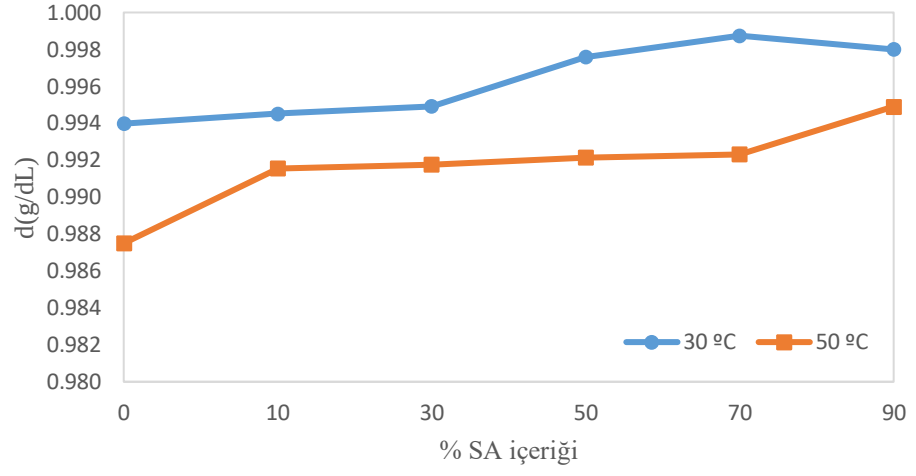
30 ve 50°C sıcaklıkta SA/PEG-4000 karışımının farklı derişimleri için elde edilen yoğunluk sonuçlarının % SA içeriği ile değişim grafikleri Şekil 5.15 (a-e)'de verilmiştir.



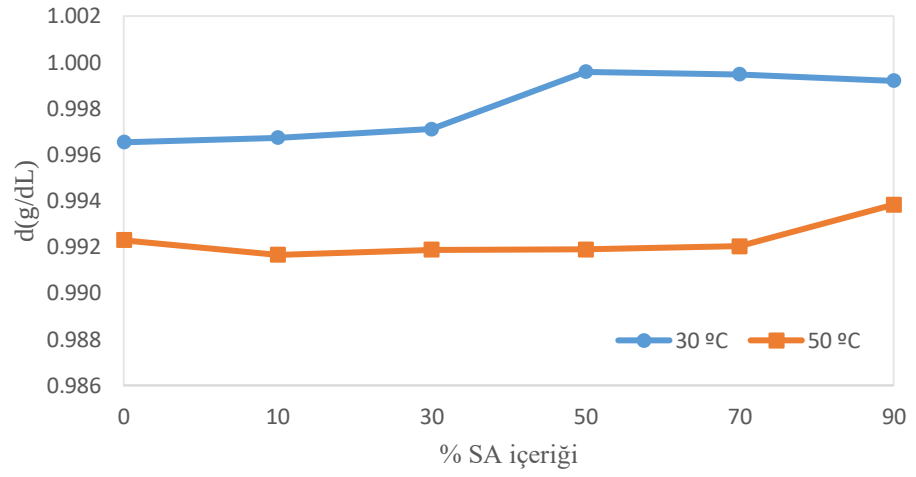
(a)



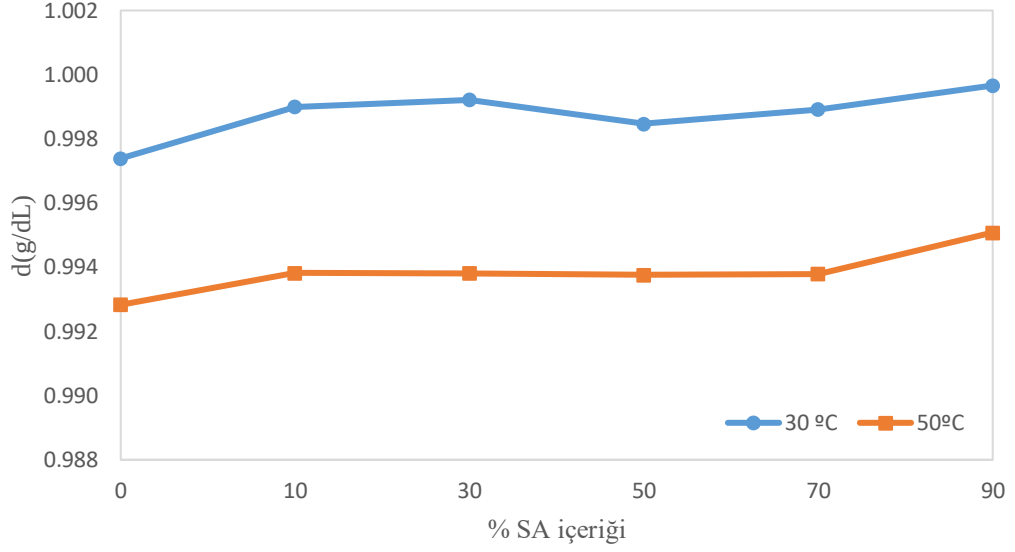
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.15. Farklı derişime sahip SA/PEG-4000 karışımlarının 30 ve 50 °C

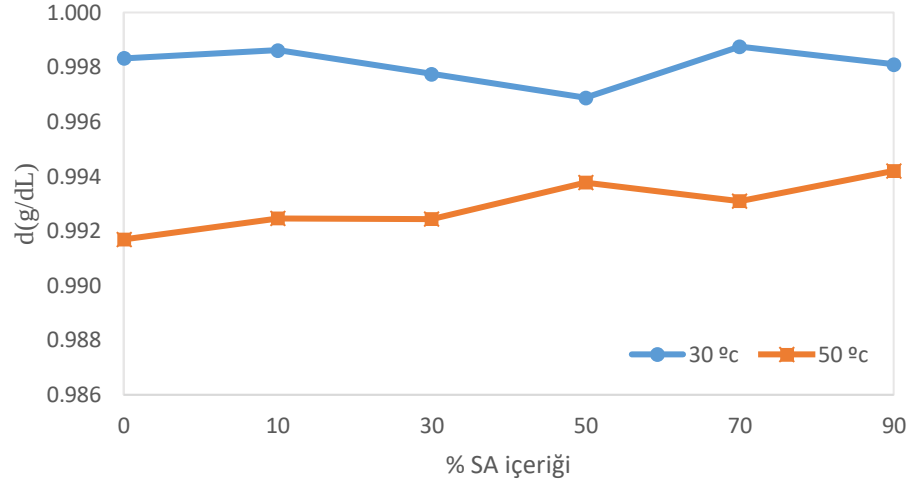
sıcaklıklardaki yoğunluk değerlerinin %SA içeriği ile değişimi.

a) 0,1 g/dL b) 0,2 g/dL c) 0,3 g/dL d) 0,4 g/dL e) 0,5 g/dL

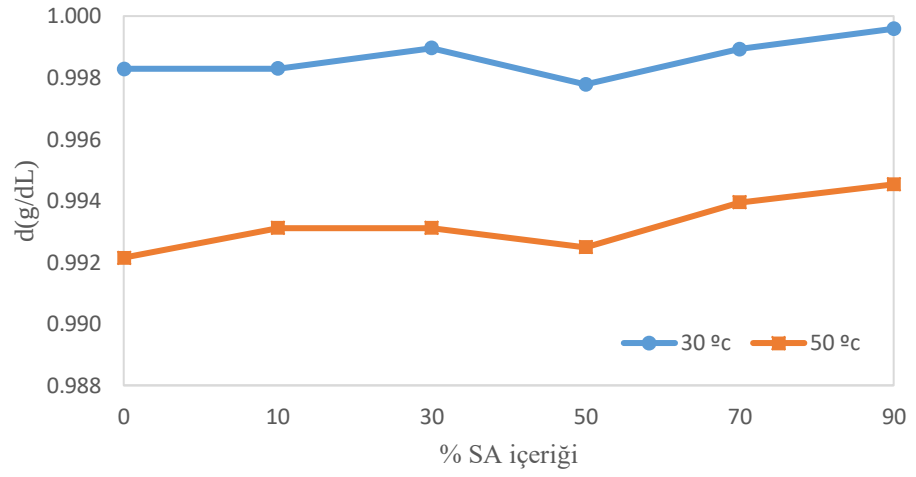
Şekil 5.15’de verilen grafiklere göre 30 °C’de SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür. 50 °C’de ise sıcaklığın karışımın karışabilirliğini arttırdığı ve SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-70 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür.

5.2.2. SA/PEG-8000 Karışımı İçin Yoğunluk Bulguları

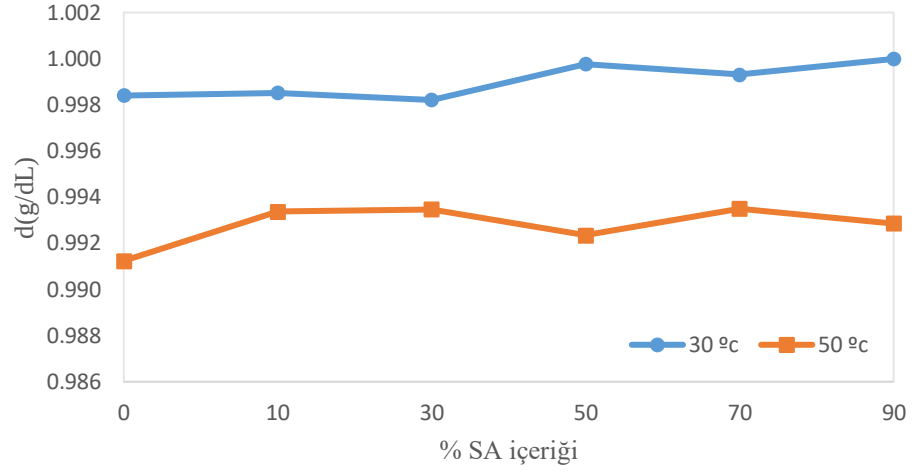
30 ve 50°C sıcaklıkta SA/PEG-8000 karışımının farklı derişimleri için elde edilen yoğunluk sonuçlarının % SA içeriği ile değişim grafikleri Şekil 5.16 (a-e)’de verilmiştir.



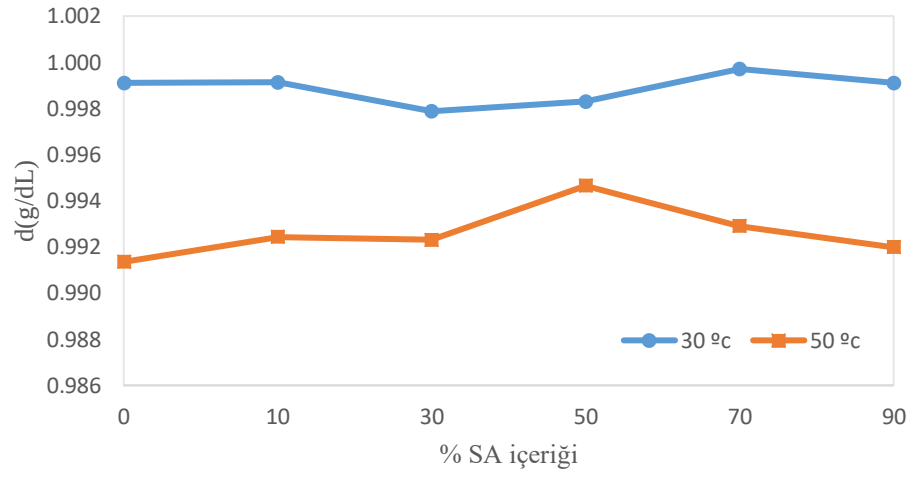
(a)



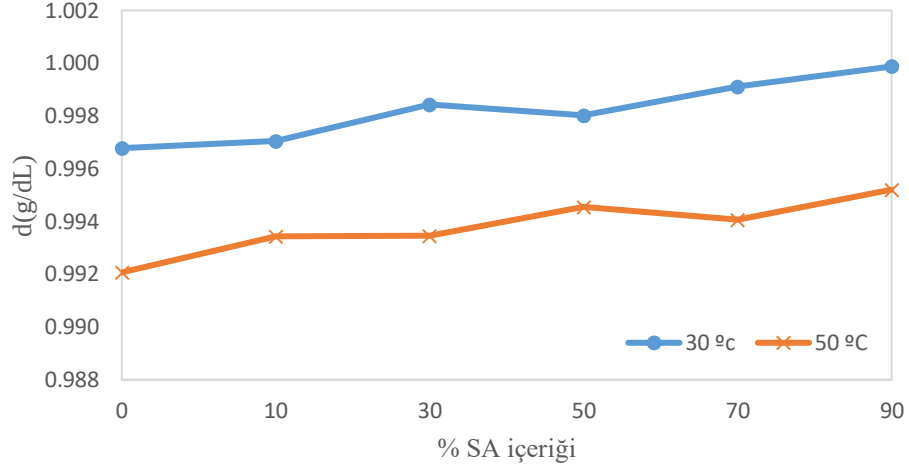
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.16. Farklı derişime sahip SA/PEG-8000 karışımlarının 30 ve 50 °C sıcaklıklardaki yoğunluk değerlerinin %SA içeriği ile değişimi.

a) 0,1 g/dL b) 0,2 g/dL c) 0,3 g/dL d) 0,4 g/dL e) 0,5 g/dL

Şekil 5.16 (a-e)'de verilen grafiklere göre SA/PEG-8000 karışımının 30 °C'de %10 SA içeriği için karışabilir olduğu bulunmuştur. 50 °C'de ise karışımın SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu bulunmuştur.

SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları için 30 ve 50 °C'de yürütölen yoğunluk çalışmalarında elde edilen bulgular toplu olarak değerlendirildiğinde; sıcaklığın artırılmasının karışabilirliğin artmasına pozitif etkisi olduğu açıkça görölmüştür. Derişimin ise karışabilirlik üzerindeki etkisinin çok düşük olduğu görölmüştür. Ayrıca PEG'in moleköl ağırlığındaki artışın karışabilirliği olumsuz etkilediğı yoğunluk çalışmaları ile de açıkça görölmektedir.

30 ve 50 °C'de yürütölen viskozimetrik ve yoğunluk çalışmaları sonucu SA/PEG karışımlarının karışabilir bulundukları % SA aralıkları karşılaştırıldığında, SA/PEG-4000 karışımının her iki yöntemde 30 °C'de %10-30 SA aralığı için karışabilir olduğu; SA/PEG-8000 karışımının ise her iki yöntemde 30 °C'de %10 SA içeriği için karışabilir olduğu bulunmuştur. 50 °C'de SA/PEG-4000 karışımının her iki yöntem ile %10-70 SA aralığı için karışabilir olduğu saptanmıştır. Fakat SA/PEG-8000 karışımları için 50 °C'de

yürütülen viskozimetrik bulgular ile yoğunluk değişimleri arasında uyumsuzluk olduğu belirlenmiştir. SA/PEG-8000 karışımı 50 °C’de viskozimetrik çalışmalar sonucu %50 SA içeriği hariç tüm kompozisyonlarda karışabilirken; yoğunluk çalışmalarına göre ise, karışımın karışabilir bulunduğu aralık %10-30’dur. Güvenilir karışabilirlik aralığına ulaşabilmek için SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarının aynı koşullarda refraktometrik çalışmaları da yürütülmüştür.

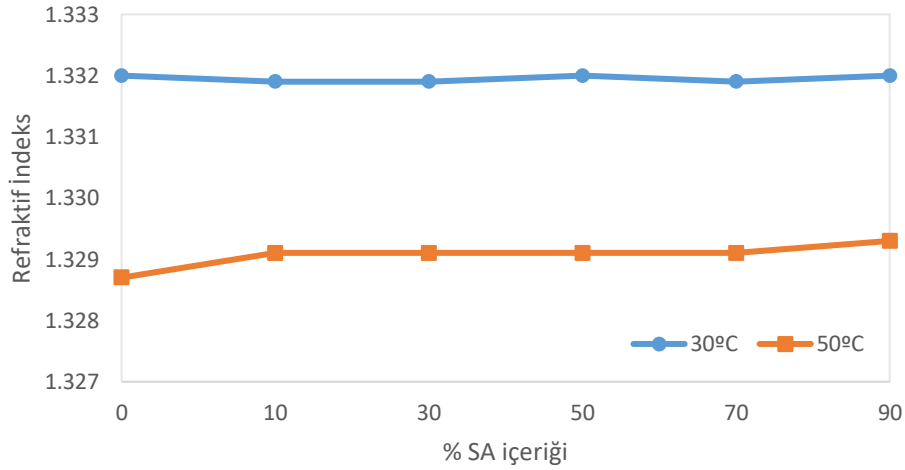
30 °C sıcaklıkta %30 SA içeren SA/PEG-4000 karışımı için yapılan yoğunluk hesaplaması EK-2’de verilmiştir.

5.3. Refraktometrik Bulgular

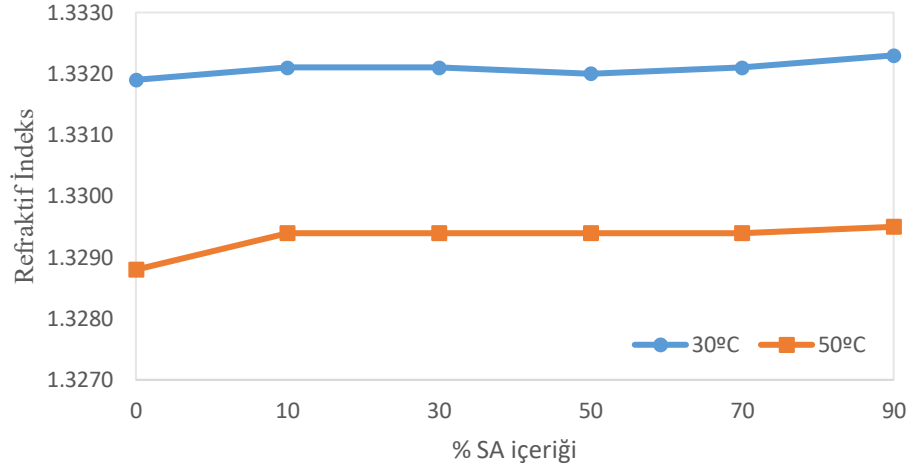
5.3.1. SA/PEG-4000 karışımı için refraktometrik bulgular

Refraktif indeksin karışım oranı ile doğrusal olarak değişmesi karışabilirliğin olduğunu göstermektedir (Siddaramaiah ve Swamy, 2007).

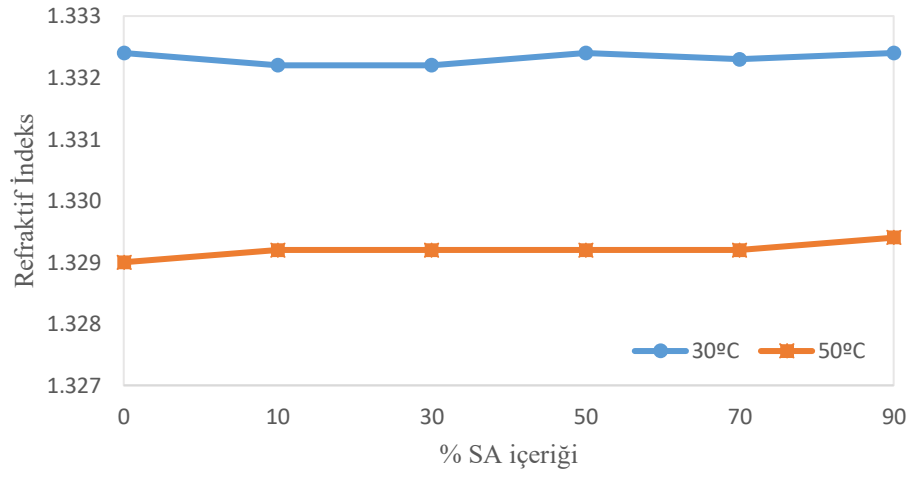
Abbe refraktometre ile 30 ve 50 °C sıcaklıkta yapılan farklı derişimlerdeki SA/PEG-4000 karışımlarının refraktif indeks çalışmaları sonucu elde edilen refraktif indeks değerlerinin %SA içeriği ile değişim grafikleri Şekil 5.17 (a-e)’de verilmiştir.



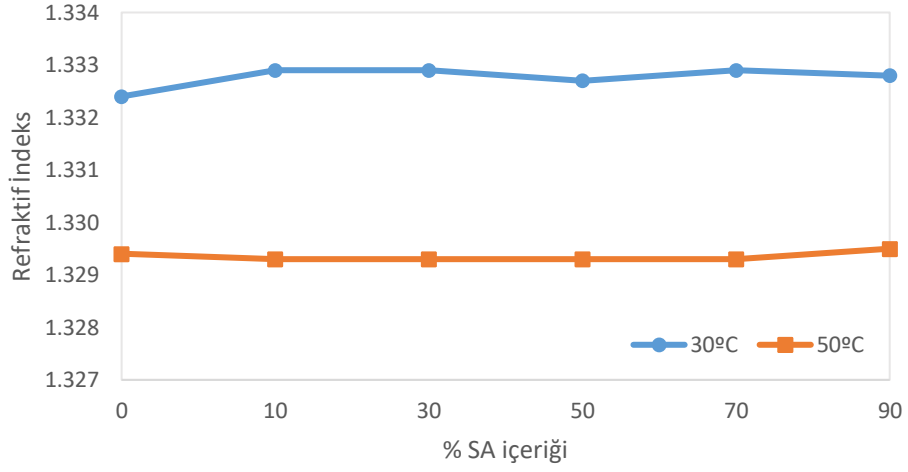
(a)



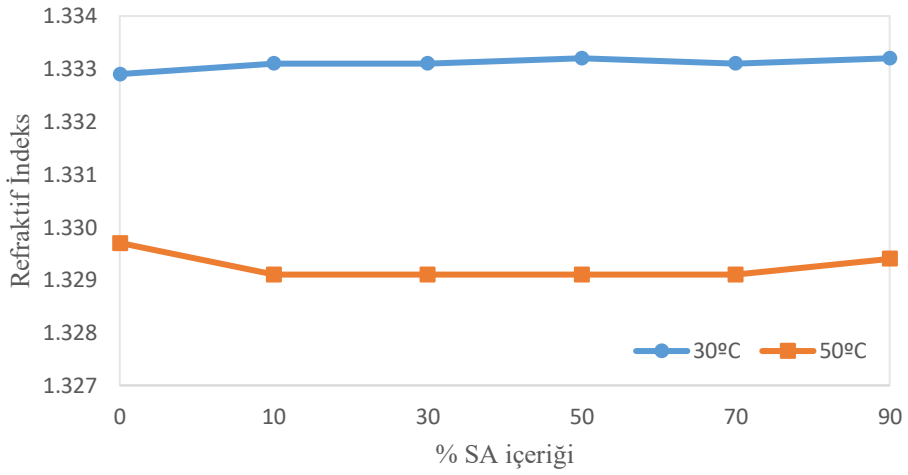
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.17. Farklı derişime sahip SA/PEG-4000 karışımlarının 30 ve 50 °C

sıcaklıklardaki refraktif indekslerinin %SA içeriği ile değişimi.

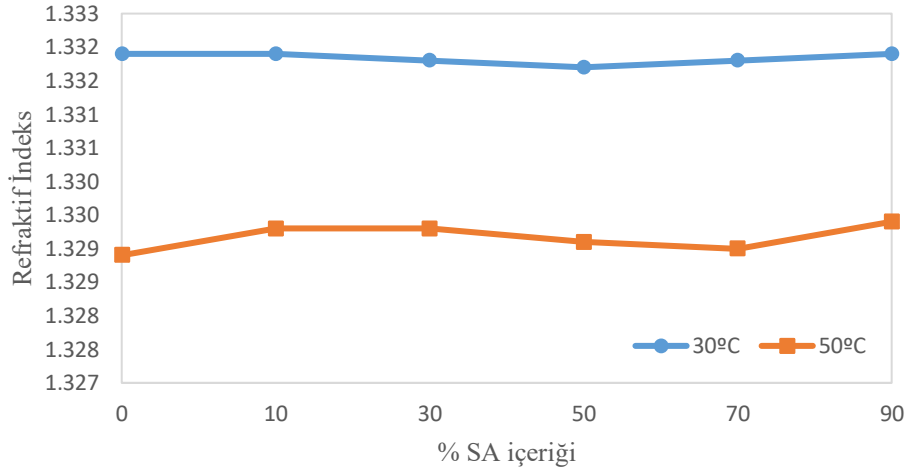
a) 0,1 g/dL b) 0,2 g/dL c)0,3 g/dL d)0,4 g/dL e)0,5 g/dL

Şekil 5.17 (a-e)'de verilen grafiklere göre, 30 °C sıcaklıkta SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu bulunmuştur. 50 °C

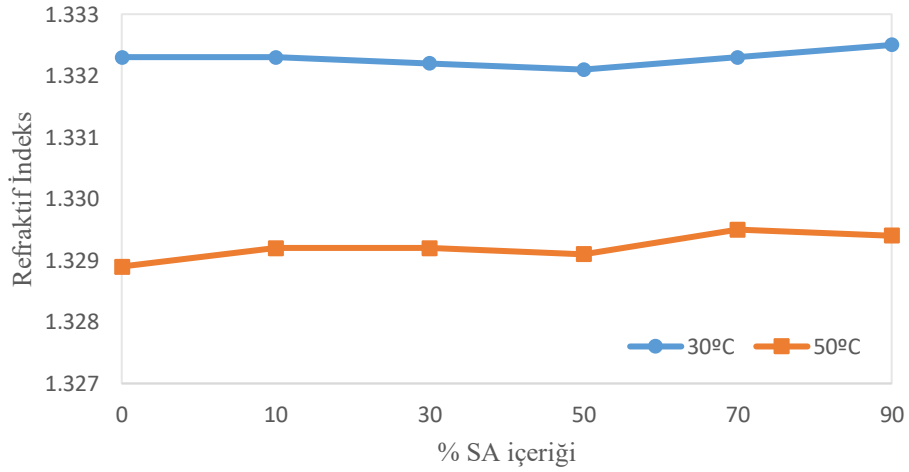
sıcaklıkta ise karışabilirliğin sıcaklık ile arttığı ve karışımın SA içeriğinin %10-70 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür.

5.3.2. SA/PEG-8000 karışımı için refraktometrik bulgular

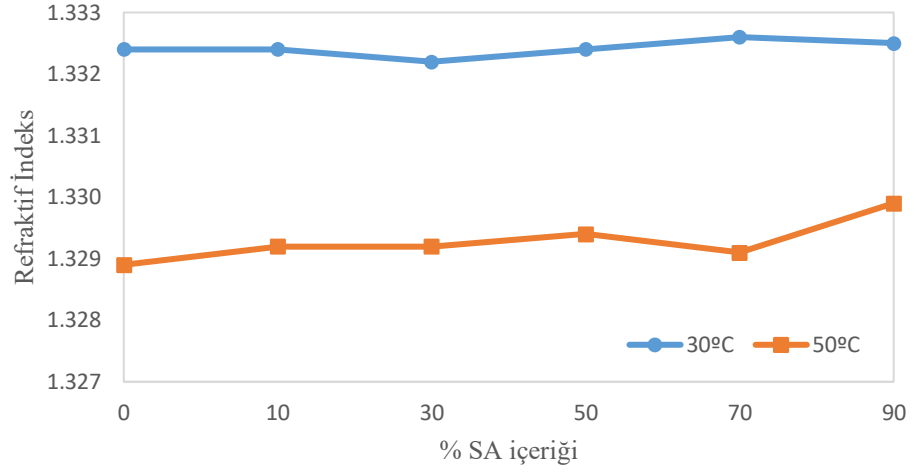
SA/PEG-8000 karışımlarının refraktif indeks değerlerinin %SA içeriği ile değişim grafikleri Şekil 5.18 (a-e)'de sunulmuştur.



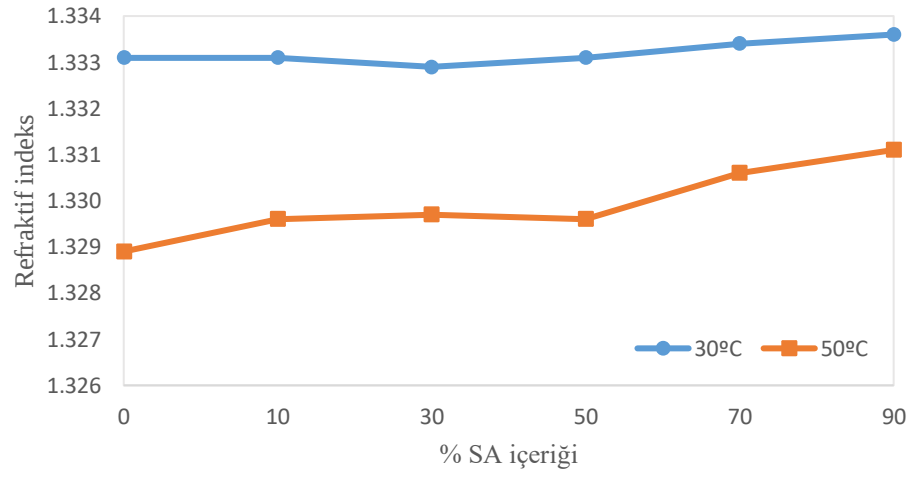
(a)



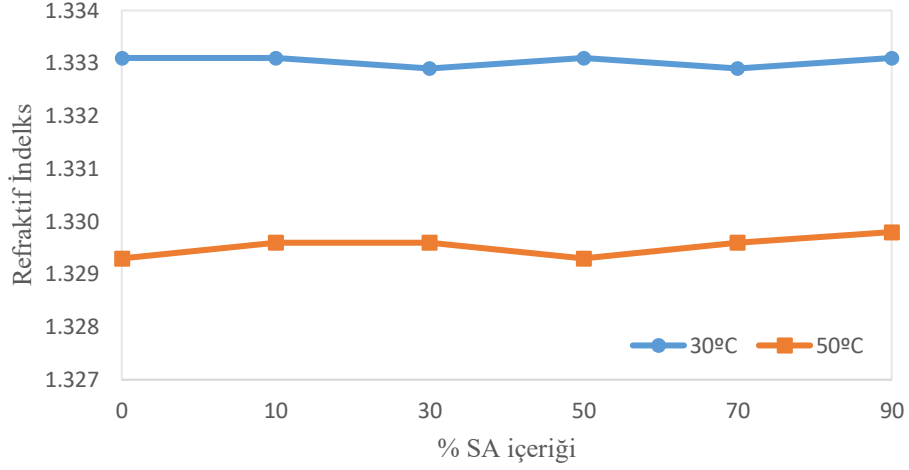
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.18. Farklı derişime sahip SA/PEG-8000 karışımlarının 30 ve 50 °C

sıcaklıklardaki refraktif indekslerinin %SA içeriği ile değişimi.

a) 0,1 g/dL b) 0,2 g/dL c) 0,3 g/dL d) 0,4 g/dL e) 0,5 g/dL

Şekil 5.18 (a-e)'de verilen grafiklere göre, 30 °C sıcaklıkta SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde %10 SA içeriği için karışabilir olduğu, 50 °C sıcaklıkta ise karışabilirliğin sıcaklık ile arttığı ve karışımın SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu açıkça görülmektedir.

30 ve 50 °C'de yürütülen viskozimetrik, yoğunluk ve refraktometrik çalışmalar sonucunda SA/PEG karışımlarının karışabilir bulundukları % SA aralıkları karşılaştırıldığında; karışabilirlik sonuçlarının birbirlerini desteklediği ve uyumlu olduğu görülmüştür. SA/PEG-4000 karışımı üç yöntemde de 30 °C'de tüm derişimlerde %10-30 SA aralığı, 50 °C'de tüm derişimlerde %10-70 SA aralığı için karışabilir bulunmuştur. SA/PEG-8000 karışımının her üç yöntemde 30 °C'de tüm derişimlerde %10 SA içeriğinde karışabilir olduğu görülmüştür. 50 °C'de yürütülen viskozimetrik deneyler sonucu SA/PEG-8000 karışımının %50 SA içeriği hariç tüm kompozisyonlarda karışabilir olduğu bulunmuş iken, yoğunluk ve refraktometrik deneyler sonucu SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığında karışabilir olduğu görülmüştür. Böylece 50 °C'de SA/PEG-8000 karışımı için güvenilir SA içeriği %10-30

aralığı olarak belirlenmiştir. Sunulan çalışmada, aynı koşullarda yürütülen viskozimetrik, yoğunluk ve refraktometrik deneyler sonucu tüm yöntemlerde sıcaklığın karışabilirliği pozitif yönde etkilediği, derişimin karışabilirlik üzerine etkisinin çok düşük olduğu ve PEG'in molekül ağırlığının arttırılmasının karışabilirliği azalttığı açıkça görölmüştür.



6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Sunulan çalışmada, SA ve PEG polimerlerinin karışabilirliği; sulu çözelti viskozitesi, yoğunluk ve refraktif indeks yöntemleri ile incelenmiştir. 0,1-0,5 g/dL derişim aralığında sulu çözeltileri hazırlanan polimerler 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 oranlarında karıştırılarak SA/PEG karışımları hazırlanmıştır. Çalışmalar, sıcaklığın karışabilirlik üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için 30 ve 50 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. PEG'in ortalama molekül ağırlığının karışabilirlik üzerine etkisinin gözlenebilmesi için aynı koşullarda SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları incelenmiştir.

SA/PEG karışımlarının karışabilirliğinin incelenmesi için 0,1-0,5 g/dL derişim aralığında farklı kompozisyonlardaki karışımların Ubbelohde viskozimetresi ile akma süreleri ölçülmüştür. Elde edilen bulgular ile indirgenmiş viskozite değerleri hesaplanmıştır. Karışımların indirgenmiş viskozite değerlerinin derişim ile değişimlerini gösteren grafikler çizilmiş, bu grafiklerin eğim ve ordinatı kesim noktaları kullanılarak μ , ΔB , α , β ve $\Delta\eta_m$ gibi karışabilirlik kriterleri hesaplanmıştır.

μ , ΔB , α ve β karışabilirlik kriterleri sıfıra eşit veya sıfırdan büyük olduğunda karışabilirlik, sıfırdan küçük olduğunda ise karışmazlık söz konusudur. $\Delta\eta_m$ ise sıfırdan küçük olduğunda karışabilirlik, büyük olduğunda karışmazlık mevcuttur (Khan ve Baloch, 2014).

30°C'de SA/PEG-4000 karışımı için yürütülen viskozimetrik deneyler sonucu elde edilen bulgular kullanılarak hesaplanan karışabilirlik kriterleri incelendiğinde, karışımın μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görülmüştür. $\Delta\eta_m$ ise bu kriterler ile uyumsuzluk göstermiştir. Karışabilirlik kriterlerinin karışabilirliğin incelenmesinde güvenilirliğini test etmek için farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak viskozimetrik deneyler aynı koşullarda SA/PEG-8000 karışımı için yürütülmüştür.

30 °C'de SA/PEG-8000 karışımının μ , ΔB , α ve β kriterlerine göre, tüm derişimlerde %10 SA içeriği için karışabilir olduğu bulunmuştur. $\Delta\eta$ ise SA/PEG-4000 karışımında olduğu gibi diğer kriterler ile uyumsuzluk göstermiştir.

30 °C'de yürütülen viskozite çalışmalarında derişimin karışabilirliğe etkisinin çok düşük olduğu, SA/PEG-4000 karışımının karışabilirliğinin SA/PEG-8000 karışımına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sunulan çalışmada, karışabilirliğe sıcaklığın etkisinin daha iyi gözlenebilmesi için viskozimetrik çalışmalar SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları için 50 °C’de yürütülmüştür.

50°C’de SA/PEG-4000 karışımı için yürütülen viskozimetrik çalışmalardan elde edilen bulgulara göre μ , ΔB , α ve β birbiri ile uyumlu iken, $\Delta\eta$ bu parametreler ile uyumsuzluk göstermiştir. SA/PEG-4000 karışımı 50 °C’de tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-70 aralığı için karışabilir bulunmuştur. Böylece, sıcaklığın arttırılmasının karışabilirliğin artmasında pozitif etki gösterdiği açıkça görülmüştür.

50°C’de SA/PEG-8000 karışımı için yapılan viskozimetrik çalışmalardan elde edilen bulgulara göre $\Delta\eta$; μ , ΔB , α ve β kriterleri ile uyumsuzluk göstermiştir. 50°C’de SA/PEG-8000 karışımının tüm derişimlerde %50 SA içeriği hariç tüm kompozisyonlarda karışabilir olduğu görülmüştür. SA/PEG-8000 karışımının sıcaklıktan olumlu etkilendiği gözlenmiştir. Ancak 30°C’de yürütülen çalışmalar sonucu, karışımın karışabilirliğinin, PEG’in ortalama molekül ağırlığı ile azaldığı görülmüşken, 50°C’de önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. PEG’in ortalama molekül ağırlığının karışabilirliğe etkisinin ve karışabilirlik için gerekli olan güvenilir SA içeriğinin daha iyi anlaşılabilmesi için SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımlarının aynı koşullarda yoğunluk ve refraktif indeks çalışmaları yürütülmüştür.

Yoğunluk ve refraktif indeks teknikleri, polimer-polimer karışabilirliğinin karakterizasyonu için karışım homojenitesini baz almaktadır. Çünkü homojenite karışabilirlik parametreleri üzerinde etkilidir. Yoğunluk ve refraktif indeks değerlerinin karışımın kompozisyonuna göre değişimini gösteren grafiklerde doğrusallık tek faz oluşumu anlamına gelmektedir (Khan ve Baloch, 2014).

SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımları için 30 ve 50 °C’de yürütülen yoğunluk çalışmaları sonucu elde edilen yoğunluk değerlerinin kompozisyon ile değişimi sırasıyla Şekil 5.15 (a-e) ve Şekil 5.16 (a-e)’de verilmiş olup, yoğunluk değerlerinin kompozisyon ile değişiminin doğrusal olduğu %SA aralıkları karışabilir bulunmuştur. Grafiklerdeki doğrusallık SA/PEG karışımlarındaki sodyum aljinatın hidroksil grupları ile poli(etilen glikol)ün eter grupları arasındaki hidrojen bağı gibi olası spesifik etkileşimlere bağı olabilir (Siddaramaiah ve Swamy, 2007).

30 °C’de yürütülen yoğunluk çalışmaları sonucu SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için, SA/PEG-8000 karışımının tüm

derişimlerde %10 SA içeriği için karışabilir olduğu görölmüştür. 50 °C’de yoğunluk çalışmalarında SA/PEG-4000 karışımının tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-70 aralığı için, SA/PEG-8000 karışımının ise tüm derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığı için karışabilir olduğu görölmüştür. Yapılan yoğunluk çalışmalarında sıcaklığını arttırılmasının karışabilirliği arttırdığı, derişimin ise karışabilirlik üzerindeki etkisinin çok düşük olduğu görölmüştür. PEG’in ortalama molekül ağırlığının arttırılmasının ise karışabilirliği azalttığı görölmüştür.

30 ve 50 °C’de yürütölen viskozimetrik ve yoğunluk çalışmaları sonucu SA/PEG karışımının karışabilir bulundukları % SA aralıkları karşılaştırıldığında, SA/PEG-4000 karışımının her iki yöntemde 30 °C’de %10-30 SA aralığı için karışabilir olduğu bulunmuştur. SA/PEG-8000 karışımı her iki yöntemde 30 °C’de %10 SA içeriği için karışabilir bulunmuştur. 50 °C’de SA/PEG-4000 karışımı her iki yöntemde %10-70 SA aralığı için karışabilir bulunmuştur. SA/PEG-8000 karışımı 50 °C’de viskozimetrik çalışmalar sonucu %50 SA içeriği hariç tüm kompozisyonlarda karışabilir bulunmuşken, yoğunluk çalışmalarına göre, karışımın karışabilir bulunduğu aralık %10-30’dur. Güvenilir karışabilirlik aralığına ulaşabilmek için SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışımının aynı koşullarda refraktometrik çalışmaları yürütölmüştür.

SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışimleri için 30 ve 50 °C’de yürütölen refraktometrik çalışmalar sonucu elde edilen refraktif indeks değerlerinin kompozisyon ile değişimi sırasıyla Şekil 5.17 (a-e) ve Şekil 5.18 (a-e)’de verilmiş olup, refraktif indeks değerlerinin kompozisyon ile değişiminin doğrusal olduğu %SA aralıkları karışabilir bulunmuştur. SA/PEG-4000 ve SA/PEG-8000 karışimleri için yapılan refraktometrik çalışmalar sonucu karışabilir olarak bulunan %SA aralıkları, yoğunluk çalışmaları sonucu karışabilir bulunan aralıklar ile tamamen uyum göstermiştir. Böylece, 50 °C’de SA/PEG-8000 karışımı için yürütölen viskozimetrik çalışmalar sonucu şüpheli görölen karışabilirlik aralığı için güvenilir SA içeriğinin %10-30 aralığı olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, 30 ve 50 °C’de yürütölen viskozimetrik, yoğunluk ve refraktometrik deneyler sonucu elde SA/PEG karışımının karışabilir bulundukları % SA aralıkları karşılaştırıldığında, sonuçların birbirlerini desteklediği görölmüştür. SA/PEG-4000 karışımının karışabilir bulunduğu %SA içeriği 30 °C’de tüm derişimlerde %10-30 aralığı, 50 °C’de tüm derişimlerde %10-70 aralığı olarak bulunmuştur. SA/PEG-8000 karışımının 30 °C’de tüm derişimlerde %10 SA içeriğinde karışabilir olduğu, 50 °C’de tüm

derişimlerde SA içeriğinin %10-30 aralığında karışabilir olduğu görölmüştür. Birbiri ile uyumlu olan μ , ΔB , α ve β karışabilirlik kriterleri toplu olarak değerlendirildiğinde; SA/PEG karışımlarının karışabilirliğinin viskozimetrik yöntemle incelenmesinde $\Delta\eta_m$ hariç hepsinin etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, viskozite, yoğunluk ve refraktif indeks çalışmalarında karışabilirliğe derişimin etkisinin çok düşük olduğu, sıcaklığın karışabilirliği pozitif yönde etkilediği ve PEG'in molekül ağırlığının arttırılmasının karışabilirliği azalttığı açıkça görölmüştür.

Sunulan çalışma ile elde edilen sonuçlar; biyoteknoloji, gıda ve biyotıp uygulamalarında SA ve PEG'in karışım formunda kullanım potansiyelinin arttırılması açısından oldukça önemlidir.



KAYNAKLAR

- Abdel-Azim, A. A., Atta, A. M., Farahat, M. S., Boutras, W. Y.** (1997). Miscibility of polystyrene with poly (ethylene oxide) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1471-1482.
- Barsbay, M., Güner, A.** (2007). Miscibility of dextran and poly(ethylene glycol) in solid state: Effect of the solvent choice. *Carbohydrate Polymers*, 69, 214–223.
- Barsbay, M., Güner, A.** (2006). Miscibility of dextran and poly(ethylene glycol) in dilute aqueous solutions. II. Effect of temperature and composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4587-4594.
- Basavaraju, K. C., Damappa, T., Rai, S. K.** (2006). Preperation of chitosan and its miscibility studies with gelatin using viscosity, ultrasonic and refractive index. *Carbonhydrate Polymers*, 66, 357-362.
- Cascone, M. G., Polacco, G., Lazzeri, L., Barbani, N.** (1997). Dextran/Poly (acrylic acid) mixtures as miscible blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 2089-2094.
- Chee, K. K.** (1990). Determination of polymer–polymer miscibility by viscometry. *European Polymer Journal*, 26, 423-426.
- Cheremisinoff, N. P.** (1989). Handbook of Polymer Science and Technology. *CRC Press*, 123p, Quebec.
- Crispim, E. G., Rubira, A. F., Muniz, E. C.** (1999). Solvent effects on the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl acetate) blends I: Using differential scanning calorimetry and viscometry techniques. *Polymer*, 40,5129–5135.
- Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M. S., Güven, O.** (2005). Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate. *Polymer*, 46, 10750–10757.

- Elashmawi, I. S., Hakeem, N. A., Abdelrazek, E. M.** (2008). Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends. *Physica*, 403, 3547– 3552.
- Ebewele, R. O.** (2000). Polymer Science and Technology. *CRC Press*, 232p, New York.
- Garcia, R., Melad, O., Gomez, C.M., Figueruelo, J.E., Campos, A.** (1999).
Viscometric study on the compatibility of polymer–polymer mixtures in solution. *European Polymer Journal*, 35, 47-55.
- Haque, S. E., Sheela, A.** (2013). Miscibility of eudragit/chitosan polymer blend in water determined by physical property measurements. *International Journal of Pharmaceutics*, 441, 648-653.
- He, Y., Zhu, B., Inoue, Y.** (2004). Hydrogen bonds in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 29, 1021–1051.
- Isayev, A. I.** (2011). Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 2: Processing. *John Wiley & Sons*, 2p, Weinheim
- Icoz, D. Z., Kokini, J. L.** (2007a). Examination of the validity of the Flory–Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran systems. *Carbohydrate Polymers*, 68, 59–67.
- Icoz, D. Z., Kokini, J. L.** (2007b). Probing the boundaries of miscibility in model carbohydrates consisting of chemically derivatized dextrans using DSC and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 68, 68–76.
- Illiger, S. R., Fadnis, C., Demappa, T., Jayaraju, J., Keshavayya, J.** (2009).
Miscibility studies of HPMC/PEG blends in water by viscosity, density, refractive index and ultrasonic velocity method. *Carbohydrate Polymers*, 75, 484–488.
- İmren, D.** (1998). Poli(vinil klorür)’ün diğer bazı vinil polimer ve kopolimerler ile karışabilirliğinin incelenmesi. *C. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 15s, Sivas.

- İmren, D.** (2010). Compatibilization of immiscible poly(vinyl chloride) (PVC)/polystyrene (PS) blends with maleic anhydride–styrene–vinyl acetate terpolymer (MAStVA). *Journal of Molecular Structure*, 963, 245–249.
- Jiang, W.H., Han, S.J.** (1998). A new criterion of polymer–polymer miscibility detected by viscometry. *European Polymer Journal*, 34, 1579.
- Kavlak, S., Can, H. K., Güner, A.** (2004). Miscibility studies on poly(ethylene glycol)/dextran blends in aqueous solutions by dilute solution viscometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 453-460.
- Khan, Z., Baloch, M. K.** (2014). Effect of solvent on the miscibility of polystyrene/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends at different temperatures. *Journal of Macromolecular Science*, 53, 1027-1049.
- Ko, P. T., Lee, C., Chen, M. C., Tsai, W. S.** (2015). Polymer microneedles fabricated from PCL and PCL/PEG blends for transdermal delivery of hydrophilic compounds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 1-8.
- Katsoufidou, K., Yiantsios, S. G., Karabelas, A. J.** (2007). Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing. *Journal of Membrane Science*, 300, 137–146.
- Lai, W., Liao, W., Lin, T.** (2004). The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*, 45, 3073–3080.
- Marwat, Z. K., Baloch, M. K.** (2015). Solvent induced miscibility between polymers, and its influence on the morphology, and mechanical properties of their blends. *European Polymer Journal*, 66, 520-527.
- Montero, N. H., Ugartemendia, J. M., Amestoy, H., Sarasua, J. R.** (2013). Complex phase behavior and state of miscibility in poly(ethylene glycol)/poly(l-lactide-co-e-caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science*, 52, 111-121.

- Moraes, M. A., Silva, M. F., Weska, R. F., Beppu, M. M.** (2014). Silk fibroin and sodium alginate blend: Miscibility and physical characteristics. *Materials Science and Engineering*, 40, 85–91.
- Penco, M., Luciana, S., Bignotti, F., Rossini, M., D'Amore, A., Fassio, F.** (2002). Binary blends based on poly(vinyl chloride) and multi-block copolymers containing poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) segments. *Macromolecular Symposia*, 180, 9-22.
- Selvakumar, M., Bhat, D. K., Renganathan, N. G.** (2008). Miscibility of polymethylmethacrylate and polyethyleneglycol blends in tetrahydrofuran. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 452-460.
- Seong, D. W., Yeo, J. S., Hwang, S. H.** (2016). Fabrication of polycarbonate blends with poly(methyl methacrylate-co-phenyl methacrylate) copolymer: Miscibility and scratch resistance properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 251-254.
- Sheth, M., Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A., Mccarthy, S. P.** (1996). Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1495-1505.
- Shuai, X., He, Y., Na, Y., Inoue, Y.** (2001). *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2600-2608.
- Siddaramaiah, Swamy, T. M. M.** (2007). Studies on miscibility of sodium alginate/polyethylene glycol blends. *Journal of Macromolecular Science*, 44, 321-327.
- Sperling, L. H.** (2000). History and development of polymer blends and IPNs. *Applied Polymer Science: 21st Century*, 343–354
- Sun, Z.H., Wang, W., Feng, Z.L.** (1992). Criterion of polymer–polymer miscibility determined by viscometry. *European Polymer Journal*, 28, 1259-1261.

- Swamy, T. M. M., Siddaramaiah (2007).** Studies on miscibility of polyacrylamide/polyethylene glycol blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2048–2053.
- Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P. (2015).** Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. *John Wiley & Sons*, 625p, Weinheim.
- Utracki, L. A. (2003).** Polymer Blends Handbook. *Kluwer Academic Publishers*, 204p, Dordrecht.
- Utracki, L. A. (1990).** Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. *Hanser Gardner Publications*, 81p, Munich
- Vuksanovic, J. M., Zivkovic, E. M., Radovic, J. R., Djordjevic, B. D., Serbanovic, S. P., Kjevcanin, M. L. (2013).** Experimental study and modelling of volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures benzene + PEG 200/PEG 400 and toluene + PEG 200/PEG 400. *Fluid Phase Equilibria*, 345, 28–44.
- Watanabe, N., Akiba, I., Akiyama, S. (2001).** Compatibilizing effects of poly(styrene-co-methacrylic acid) on immiscible blends of polystyrene and poly(ethylene glycol). *European Polymer Journal*, 37, 1837-1842.
- Walsh, D. J., Higgins, J. S., Maconnachie, A. (1985).** Polymer Blends and Mixtures. *Martinus Nijhoff Publishers*, 38p, Dordrecht.
- Yang, J., Chen, H., You, J., Hwang, J. C. (1997).** Miscibility and crystallization of poly(L-lactide)/poly(ethylene glycol) and poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polymer Journal*, 29, 657-662.



EK-1

**SULU ÇÖZELTİ VİSKOZİTESİ YÖNTEMİ İÇİN KARIŞABİLİRLİK
PARAMETRELERİNİN HESAPLANMASI**

SA/PEG karışımlarının karışabilirliklerini sulu çözelti viskozitesi yöntemi ile incelerken bazı etkileşim parametreleri hesaplanarak karışabilirlik kriterlerine uyup uymadığı kontrol edilmiştir. Örnek olarak 30 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki %30 SA içeren SA/PEG-4000 karışımının etkileşim parametrelerinin hesaplanması aşağıda sunulmuştur.

Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak su, 0,5 g/dL derişimdeki saf SA, PEG-4000 ve %30 SA içeren SA/PEG-4000 karışımının 30 °C sıcaklıkta akma süreleri (t) sırasıyla 88, 1558, 99 ve 703 saniye olarak bulunmuştur.

0,5 g/dL derişimdeki saf sulu SA çözeltisinin,

$$\text{Bağıl viskozitesi; } [\eta]_1 = \frac{t_{SA}}{t_{su}} = \frac{1558}{88} = 17,705$$

$$\text{Spesifik viskozitesi; } [\eta_{sp}]_1 = [\eta]_1 - 1 = 16,705$$

$$\text{İndirgenmiş viskozitesi; } \frac{[\eta_{sp}]_1}{C} = \frac{16,705}{0,5} = 33,409 \text{ dL/g}$$

0,5 g/dL derişimdeki saf sulu PEG-4000 çözeltisinin,

$$\text{Bağıl viskozitesi; } [\eta]_2 = \frac{t_{PEG-4000}}{t_{su}} = \frac{99}{88} = 1,125$$

$$\text{Spesifik viskozitesi; } [\eta_{sp}]_2 = [\eta]_2 - 1 = 0,125$$

$$\text{İndirgenmiş viskozitesi; } \frac{[\eta_{sp}]_2}{C} = \frac{0,125}{0,5} = 0,250 \text{ dL/g}$$

0,5 g/dL derişimdeki %30 SA içeren SA/PEG-4000 karışım çözeltisinin,

$$\text{Bağıl viskozitesi; } [\eta]_m = \frac{t_{karışım}}{t_{su}} = \frac{703}{88} = 7,989$$

$$\text{Spesifik viskozitesi; } [\eta_{sp}]_m = [\eta]_m - 1 = 6,989$$

$$\text{İndirgenmiş viskozitesi; } \frac{[\eta_{sp}]_m}{C} = \frac{6,989}{0,5} = 13,977 \text{ dL/g}$$

olarak bulunmuştur.

$$b_m = w_1^2 b_{11} + w_2^2 b_{22} + 2w_1 w_2 b_{12}^{exp}$$

İndirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişiminin gösterildiği Şekil 5.3 'de verilen grafiğin eğiminden etkileşim parametreleri (b) bulunmuştur.

Saf SA çözeltisi için b_{11} : 1,818

Saf PEG-4000 çözeltisi için b_{22} : 0,075

Hacimce %30 SA içeren SA/PEG-4000 çözeltisi için b_m : 7,329

olarak okunmuştur. w_1 ve w_2 sırasıyla 1. ve 2. polimerlerin kütle kesridir.

$$7,329 = (0,3^2)1,818 + (0,7^2)0,075 + 2(0,3)(0,7)b_{12}^{exp}$$

$$b_{12}^{exp} = 16,974$$

$$\Delta B = \frac{b_{12}^{exp} - b^o}{2w_1w_2}$$

$$b^o = w_1b_{11} + w_2b_{22}$$

$$b^o = (0,3)1,818 + (0,7)0,075$$

$$b^o = 0,598$$

$$\Delta B = \frac{16,974 - 0,598}{2(0,3)(0,7)}$$

$$\Delta B = 38,991$$

$$\mu = \frac{\Delta B}{\{[n]_2 - [n]_1\}^2}$$

$$\mu = \frac{38,991}{(17,705 - 1,125)^2}$$

$$\mu = 0,142$$

$$\Delta[n]_m = [n]^{exp} - [n]^{theo}$$

$$[n]^{theo} = w_1[n]_1 + w_2[n]_2$$

$$[n]^{theo} = (0,3)17,705 + (0,7)1,125$$

$$[n]^{theo} = 6,099$$

$[n]^{exp}$ değeri, Şekil 5.3'te verilen grafikte karışımın konsantrasyonu ve indirgenmiş viskozitenin kesişiminden elde edilir.

$$\Delta[n]_m = 9,123 - 6,099 = 3,024$$

$$\alpha = k_m - \frac{[(\sqrt{k_1})n_1w_1 + (\sqrt{k_2})n_2w_2]^2}{[n_1w_1 + n_2w_2]^2}$$

k_1 , k_2 ve k_m sırasıyla birinci polimer, ikinci polimer ve polimer karışımı için Huggin's katsayılarıdır.

$$k_1 = \frac{b_1}{[n]_1^2}, k_2 = \frac{b_2}{[n]_2^2}, k_m = \frac{b_m}{[n]_m^2}$$

$$k_1 = \frac{1,818}{(17,705)^2} = 0,006$$

$$k_2 = \frac{0,075}{(1,125)^2} = 0,060$$

$$k_m = \frac{7,329}{(7,989)^2} = 0,115$$

$$\alpha = 0,115 - \frac{[(\sqrt{0,006})17,705(0,3) + (\sqrt{0,060})1,125(0,7)]^2}{[17,705(0,3) + 1,125(0,7)]^2}$$

$$\alpha = 0,105$$

$$\beta = \frac{2\Delta k w_1 w_2 [n]_1 [n]_2}{[w_1 n_1 + w_2 n_2]^2}$$

$$\Delta k = k_{12}^{exp} - (k_1 k_2)^2$$

Bu denklemdeki k_{12}^{exp} ifadesi k_m ile aynı olup,

$$\Delta k = 0,115 - [(0,006)(0,060)]^2$$

$\Delta k = 0,096$ bulunmuştur.

$$\beta = \frac{2(0,096)(0,3)(0,7)(17,705)(1,125)}{[(0,3)(17,705) + (0,7)(1,125)]^2}$$

$$\beta = 0,022$$

EK-2

KARIŞIM YOĞUNLUĞUNUN HESAPLANMASI

SA/PEG karışımlarının karışabilirliklerini incelemek için uygulanan yoğunluk yönteminde piknometre kullanılarak karışımın yoğunlukları hesaplanmıştır. Örnek olarak, 30 °C sıcaklıkta 0,5 g/dL derişimdeki %30 SA içeren SA/PEG-4000 karışımının yoğunluğu hesaplanmıştır.

Boş piknometre tartılarak ağırlığı bulunmuştur.

$$m_{\text{piknometre}}=30,399 \text{ g}$$

Daha sonra oda sıcaklığındaki saf su ile doldurulan piknometrenin ağırlığı alınmış ve 55,430 g olarak ölçülmüştür. Aralarındaki farktan suyun ağırlığı bulunmuştur.

$$m_{\text{su}}=55,430-30,399=25,031$$

$$V = \frac{m}{d}$$

Oda sıcaklığındaki suyun yoğunluğu; $d_{\text{su}}=1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Böylece piknometrenin hacmi

$$V = \frac{m}{d} = \frac{25,031}{1}$$

$$V = 25,031 \text{ cm}^3 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

30 °C sıcaklıktaki 30/70 oranında SA/PEG-4000 karışımının piknometre ile birlikte ağırlığı,

$$m_{\text{piknometre}+\text{çözelti}} = 55,392 \text{ g olarak ölçülmüştür.}$$

$$m_{\text{çözelti}}=m_{\text{piknometre}+\text{çözelti}} - m_{\text{piknometre}}=55,392-30,399$$

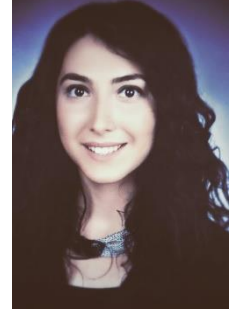
$$m_{\text{çözelti}}=24,993 \text{ g}$$

$$d_{\text{çözelti}} = \frac{m_{\text{çözelti}}}{V_{\text{çözelti}}}$$

$$d_{\text{çözelti}} = \frac{24,993}{25,031}$$

$$d_{\text{çözelti}} = 0,998 \text{ g/cm}^3$$

Çevre şartlarından kaynaklı hatalara karşı bu işlem üç kez tekrar edilerek bulunan değerlerin ortalaması alınmıştır. Böylece $d_{\text{çözelti}} 0,999$ olarak bulunmuştur.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Nisa ÖZEL
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 01.10.1990
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Kardeşler Mah. Sıhhiye Cad. Elegance City B blok No:10 Sivas
E-posta Adresi	nisa_ozl@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Selçuk Anadolu Lisesi, 2008
Lisans	Gazi Üniversitesi, 2013
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2017

Sertifikalar

C Sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği Sertifikası