

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİ (SÜLFONİK DİFENİL ANİLİN)'E TUZ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DAMLA İREM YAMAN (TOKAT)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. FERDANE KARAMAN**

İSTANBUL, 2015

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2009-01-02-DOP03 ve TÜBİTAK'ın 107T697 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Zorlu ve uzun yüksek lisans tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini eksik etmeyen, yaşadığım sıkıntılı dönemlerde hep yanımda olan, bilimi anlatan, öğreten ve sevdiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a,

En umutsuz anlarımda yanımda olan, her zaman bana moral veren ve mesleğine gösterdiği özveriyle bana örnek olan sevgili hocam Sayın Dr. Özlem YAZICI'ya,

Yüksek lisans tezimi hazırlarken bana destek olan sevgili Müdürüm Sayın Nadin HAÇERESTUNÇ'a ve Eylem KARAKAYA'ya,

Ve bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, her zaman yanımda, attığım her adımda arkamda olan, hayattaki en büyük şansım olan sevgili Aileme, Eşim Erdiñ TOKAT'a ve dostum Eylem YALDIZLI'ya,

Sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım...

Aralık, 2014

Damla İrem YAMAN (TOKAT)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez.....	6
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	7
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi	7
2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	7
2.1.2 İletken Polimerler	9
2.1.2.1 Polimerlerin İyonik İletkenliği	11
2.1.2.2 Polimerlerin Elektronik İletkenliği	11
2.1.2.3 İletken Polimerlerin Sentezi	17
2.1.2.4 PANI ve Özellikleri	18
2.1.2.4.1 PANI'in Mekanik Özellikleri	21
2.1.2.4.2 PANI'in Çözünürlük ve İşlenebilirlik Özellikleri	22
2.1.2.4.3 Sübstitüe PANI'ler.....	22
2.1.2.5 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	23
2.1.3 İyonik Polimerler.....	24
2.1.3.1 Polielektrolitler.....	25

2.1.3.2	Polizwitteriyonlar	26
2.2	Kolloidal Çözeltiler	27
2.2.1	Giriş	27
2.2.2	Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri.....	28
2.2.3	Kolloidal Sistemlerin Tipleri	29
2.2.3.1	Liyofilik Kolloidler	30
2.2.3.2	Liyofobik Kolloidler	30
2.2.3.2.1	Dispersiyon Yöntemi	31
2.2.3.2.2	Kondensasyon Yöntemi	31
2.2.3.3	Asosiyasyon Kolloidleri.....	32
2.3	Zeta Potansiyel	32
2.3.1	Elektriksel Çift Tabaka.....	33
2.3.2	Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri	35
2.3.2.1	Elektroforez	36
2.3.2.2	Akış Potansiyeli.....	37
2.3.2.3	Elektro-osmoz	37
2.3.3	Zeta Potansiyelin Hesaplanması	38
2.3.4	Zeta Potansiyeli Etkileyen Faktörler	39
2.3.4.1	pH	39
2.3.4.2	İyonların Etkisi	40
2.3.4.3	Formülasyon Bileşeninin Konsantrasyonu	41
2.3.5	Zeta Potansiyelin Uygulama Alanları	41
2.4	Dinamik Işık Saçılması.....	43
2.5	Elektrolit Çözeltilerin İletkenliği.....	47
2.5.1	İletkenlik ve Öziletkenlik	48
2.5.2	Kuvvetli Elektrolitler.....	50
2.5.3	Zayıf Elektrolitler.....	50

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51	
3.1	Kullanılan Kimyasallar	51
3.2	Kullanılan Cihazlar	51
3.2.1	Partikül Büyüklüğü ve Zeta Potansiyel Ölçer	51
3.2.2	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	52
3.3	DeneySEL Yöntemler	52
3.3.1	Partikül Büyüklüğü Ölçümleri	53
3.3.2	Zeta Potansiyel Ölçümleri	53

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	54	
4.1	PSDA Çözeltilerine Tuz Cinsinin Etkisi.....	54
4.1.1	Hidrodinamik Yarıçap (R_h).....	54
4.1.2	Zeta Potansiyel.....	57
4.1.3	İyonik İletkenlik.....	61
4.2	PSDA Çözeltilerine Tuz Konsantrasyonunun Etkisi	63

4.2.1	KCl Konsantrasyonunun Etkisi	63
4.2.1.1	Zeta Potansiyel	63
4.2.1.2	Hidrodinamik Yarıçap	64
4.2.1.3	İyonik İletkenlik	65
4.2.2	CaCl ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	66
4.2.2.1	Zeta Potansiyel	66
4.2.2.2	Hidrodinamik Yarıçap	67
4.2.2.3	İyonik İletkenlik	69
4.2.3	NaCl Konsantrasyonunun Etkisi	70
4.3.2.1	Zeta Potansiyel	70
4.3.2.2	Hidrodinamik Yarıçap	71
4.3.2.3	İyonik İletkenlik	76
KAYNAKLAR		79
ÖZGEÇMİŞ		84

SİMGE LİSTESİ

a	Kapilerin yarıçapı
a	Kinetik birimin çapı
A	Kesit
C_i	İyonun konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
E	Kapilerin genelinde gelişmiş potansiyel farkı
E_g	Band eşik enerjisi
F	Faraday sabiti
k	Anilin / Oksidant oranı
k	Boltzmann sabiti
k	Öz iletkenlik
K_0	Elektrolit çözeltisinin iletkenliği
l	Kapilerin uzunluğu
n_{an}	Anilinin mol sayısı
n_{ox}	Oksidant mol sayısı
ne	Alınan verilen elektron sayısı
R	İdeal gaz sabiti
R_h	Hidrodinamik yarıçap
T	Sıcaklık
T	Türbidite
V	Volt
Z_i	İyonun değeri
η	Viskozite
ϵ	Elektrolit ortamının elektriksel geçirgenliği
μ_e	Mobilite
ζ	Zeta potansiyeli
π	pi bağı
Λ_m	Molar öz iletkenlik

KISALTMA LİSTESİ

DMSO	Dimetilsülfoksit
PANI	Polianilin
PA	Poliasetilen
PSDA	Poli(sülfonik difenil anilin)
PEG	Poli(etilenglikol)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STEM	Taramalı transmisyon elektron mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Yaygın kullanılan bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları 2
Şekil 2. 1	Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanların karşılaştırılması [32]. 9
Şekil 2. 2	Farklı büyüklükteki molekülün oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri 12
Şekil 2. 3	Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların band eşik enerjileri arasındaki farkı gösteren diyagram [30]. 13
Şekil 2. 4	Doping mekanizmaları 15
Şekil 2. 5	Poliasetilen için polaron ve bipolaran yapıları [32] 16
Şekil 2. 6	Polipiroldaki yük dağılımı ve enerji bandlarının görünümü [34] 16
Şekil 2. 7	PANI'nin monomerinin, tuzunun ve bazının kimyasal yapısı 19
Şekil 2. 8	Anilinin yükseltgenme ürünleri [40] 20
Şekil 2. 9	Kolloidal partiküllerin şekilleri 29
Şekil 2. 10	Sulu çözeltide bulunan bir mineral üzerinde, elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma 34
Şekil 2. 11	Zeta potansiyelinin oluşumu ve elektriksel çift tabaka [56] 35
Şekil 2. 12	Mikroelektroforez hücresi dikey düzleminin şeması 36
Şekil 2. 13	Akış potansiyeli ölçümü için kullanılan bir aparatın şeması 37
Şekil 2. 14	Elektroosmoz ölçümlerinde kullanılan kapiler metodunun şeması 38
Şekil 2. 15	Dispersiyonun izoelektrik noktasını ve kararlı olduğu bölgeleri gösteren pH'ye karşı zeta potansiyel grafiği 40
Şekil 2. 16	İki parçacıktan saçılan ışınların, dedektör yüzeyinde yaptıkları girişim görülmektedir (a) yapıcı girişim sonucu aydınlık bölge, (b) yıkıcı girişim sonucu karanlık bölge 44
Şekil 2. 17	Bir lazer kaynağından gelen ışık dalgalarının çözelti içindeki parçacıklardan saçılması 45
Şekil 2. 18	Dedektörün ölçtüğü ışık şiddetinin zamana bağlı grafiği 45
Şekil 2. 19	Eşit zaman aralıklarıyla bakıldığında, bir çözeltideki daha küçük parçacıklar daha büyük olanlara kıyasla daha hızlı hareket ettiklerinden daha çok yer değiştirirler 46
Şekil 2. 20	İki görüntü tamamen aynıyken korelasyon tam 1'dir, zaman geçtikçe azalır ve milisaniyeler sonra sıfıra iner. Dolayısıyla görüntüler arasında hiçbir benzerlik kalmaz 46

Şekil 2. 21	Şaçılan ışığın şiddetinin zamana bağlı grafiğinde büyük ölçekte bakıldığında rastgelelik görülürken, küçük zaman aralıkları için değişim düzgün ve süreklidir	47
Şekil 2. 22	Bir elektrolit çözeltisinin öz iletkenliğini ölçmede kullanılan iletkenlik hücresi.....	48
Şekil 2. 23	Molar öz iletkenliklerinin konsantrasyonla değişimi a) Tipik bir kuvvetli elektrolitin (KCl sudaki çözeltisi) ve b) Tipik bir zayıf elektrolitin (CH ₃ COOH sudaki çözeltisi)	49
Şekil 3. 1	Kullanılan partikül büyüklüğü ve zeta potansiyel ölçer	51
Şekil 3. 2	PSDA polimerinin sentez aşamaları	52
Şekil 4. 1	PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, CaCl ₂ , CH ₃ COONa ve K ₂ CO ₃ içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile hidrodinamik yarıçapının değişimi.....	54
Şekil 4. 2	0.1M NaCOOCH ₃ içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 7)	55
Şekil 4. 3	PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, CaCl ₂ , CH ₃ COONa ve K ₂ CO ₃ içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile zeta potansiyelinin değişimi	57
Şekil 4. 4	0.01M K ₂ CO ₃ içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 6.3)	58
Şekil 4. 5	0.01M K ₂ CO ₃ içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 2)	59
Şekil 4. 6	PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, CaCl ₂ , CH ₃ COONa ve K ₂ CO ₃ içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile çözelti iletkenliğinin değişimi	60
Şekil 4. 7	Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi	63
Şekil 4. 8	Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi	64
Şekil 4. 9	Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliğinin artan pH ile değişimi	65
Şekil 4. 10	Çeşitli konsantrasyonlarda CaCl ₂ içeren sulu PSDA çözeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi	66
Şekil 4. 11	Çeşitli konsantrasyonlarda CaCl ₂ içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi.....	67
Şekil 4. 12	Çeşitli konsantrasyonlarda CaCl ₂ içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliklerinin artan pH ile değişimi	69
Şekil 4. 13	Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi	70
Şekil 4. 14	Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi.....	71
Şekil 4. 15	0.01M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 0.3)	72
Şekil 4. 16	0.01M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 2.3)	73
Şekil 4. 17	0.1M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 0.3) (Işık yukarıdaki şekilde üstten, aşağıdaki şekilde alttan verilmiştir)	74
Şekil 4. 18	Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliklerinin artan pH ile değişimi	76

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri ve dayanımları.....	10
Çizelge 2. 2 Bazı tipik kolloidal sistemler [51]	28

POLİ (SÜLFONİK DİFENİL ANİLİN)'E TUZ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Damla İrem YAMAN (TOKAT)

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Hem pozitif hem de negatif yük taşıyan alifatik polimerler, yani polizwitteriyonlar, ilaç iletimi ve özellikle gen transferi alanında kullanılmak üzere incelenmektedir. Bu polimerlerin, yapılarındaki yükler vasıtasıyla gene bağlanabilmesi ve taşındıktan sonra pH, tuz konsantrasyonunun değiştirilmesi... vs. gibi gerekli koşulların sağlanmasıyla genin saliverilmesiyle gen transferi yapması mümkün görünmektedir. Ancak alifatik polizwitteriyonların oluşturdukları agregatlar çok kararlı değildir ve taşınma sırasında dağılmaktadır.

Yapısında hem pozitif hem de negatif yükler bulundurduğu için, poli (sülfonik difenil anilin) (PSDA) suda çözünebilen aromatik yapılı ve daha kararlı bir polizwitteriyondur. Bu yüzden kontrollü gen veya ilaç taşıyıcı olarak kullanıma potansiyeli vardır. Bu alan için uygun olup olmadığını araştırmak için, sulu çözeltilerinde oluşan PSDA agregatlarının zeta potansiyeli, hidrodinamik yarıçapı ve iyonik iletkenliği, pH, tuz cinsi ve konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ölçüldü. Bazı örneklerin SEM/STEM görüntüleri alındı. PSDA' nın, çok düşük pH 'lerde tuz cinsi ve konsantrasyonuyla büyüklüğü ve şekli değişen pH-duyarlı agregatlar verdiği bulundu. PSDA' nın çok kuvvetli asidik ortamlarda ilaç ve gen tesliminde ve pH duyarlı malzeme hazırlanmasında kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Poli (sulfonik difenil anilin), polizwitteriyon, zeta potansiyel, hidrodinamik yarıçap

INVESTIGATION OF SALT EFFECTS ON POLY(SULFONIC DIPHENYL ANILINE)

Damla İrem YAMAN (TOKAT)

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

The polymers bearing both positive and negative charges, i.e. polyzwitterions, were investigated in order to use of drug delivery and especially gen transfer. It seems possible that these polymers can bind to the gen by means of their charges and they can release the gen after transportation if provided the required conditions such as, pH, salt concentration, etc. However, the aggregates of the aliphatic polyzwitterions are not so much stable and then decompose during transportation.

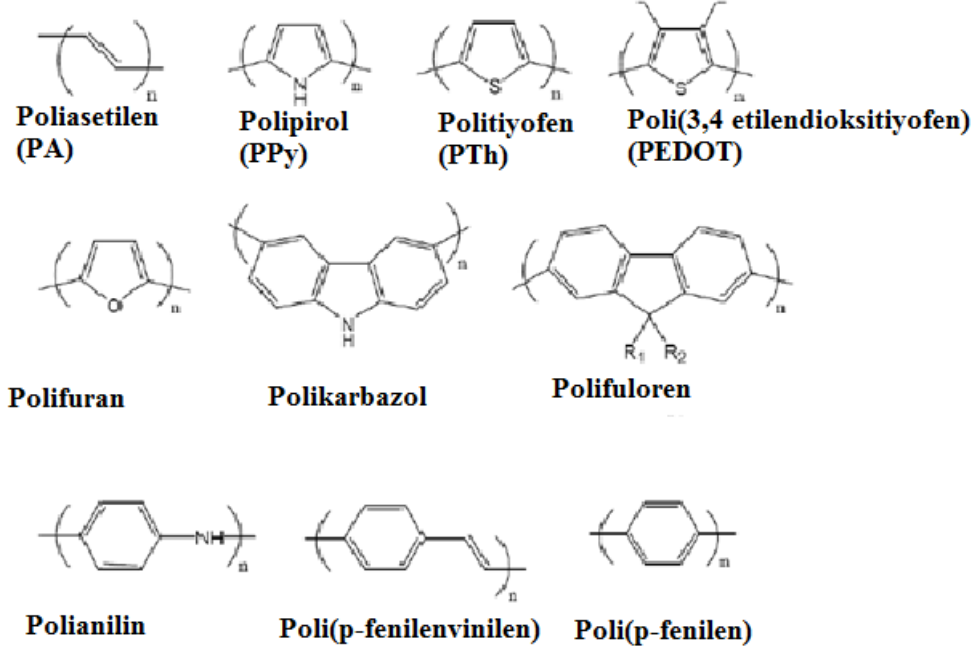
Poly (sulfonic diphenyl aniline) (PSDA) is a water soluble and more stable aromatic polyzwitterion since it bears both positive and negative charges. Therefore, it bears the potential for the the use in controlled delivery of a gene or drug. In order to investigate the suitability of PSDA for this field, the zeta potential, hydrodynamic radius and ionic conductivity of the PSDA aggregates in aqueous solutions were measured as a function of pH, type of salt and salt concentration. SEM/STEM pictures of some samples were taken. It was found that PSDA can give some pH sensitive aggregates of which size and shape can change by salt type and concentration at very low pH values. It was concluded that PSDA can be used in drug and gen delivery systems and in preparing pH sensitive materials at very strong acidic media.

Keywords: Poly (sulfonic diphenyl aniline), polyzwitterion, zeta potential, hydrodynamic radius

1.1 Literatür Özeti

İletken polimerler, metallerin elektriksel iletkenliğini, polimerlerin kimyasal ve mekanik özelliklerini taşıyan, son yıllarda bu özelliklerinden dolayı oldukça fazla ilgi toplayan sentetik metallerin yeni bir sınıfıdır. Kendi örgüsü içerisinde elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler “iletken polimer” olarak tanımlanmaktadır

1862 yılının başlarında, Londra Hastanesi Kolejinde, anilinin sülfürik asit içinde anodik oksidasyonunuyla, muhtemelen polianilin (PANI) olan kısmen iletken bir madde elde edildi [1]. Bundan sonra 1950-1970 arasında bu alanda birçok çalışma yapıldı. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970’lerde Chiang tarafından yapıldı. Poliasetilen (PA) siyah toz halinde iletken olmayan bir polimer iken, Chiang PA’ nın iletkenliğini yükseltgen dopantlarla artırmayı başardı. H.Shirakawa, 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan gümüş renginde PA filmler hazırlamıştır. 1977 yılında, H. Shirakawa, A.J. Hegger ve A.G. Macdiarmid çalışmayı daha ilerleterek bu filmleri iyot, klor ve flor buharına tutarak yükseltgediğinde, iletkenliğin 109 kat arttığını ve 105 S/cm düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. Shirakawa, A.J. Hegger ve A.G. Macdiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü’nü almışlardır.



Şekil 1. 1 Yaygın Kullanılan Bazı İletken Polimerlerin Kimyasal Yapıları [2]

Günümüzde, PA, polipirol, politiyofen, poli (3,4 etilen dioksitiyofen) polifuran, poli(N-vinilkarbazol), PANI, vs. gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır [2]. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve PANI kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve PANI' nin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır.

PANI çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır çünkü istenilen şekil verilebilmekte ve diğer polimerler ile karıştırılabilmektedir. Bilgisayar endüstrisinin serbest statik depolama, esnek elektronik komponentler v.s. alanlarında ve elektromanyetik radyasyona karşı koruma testlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca PANI korozyon önlemede ve sıklıkla çeşitli yüzeyler için aşınma dayanımı uygulamalarında ilgi toplamaktadır. PANI kullanılarak çok sayıda kompozit membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir [3].

Anilin molekülündeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkoksi, alkil ya da amino grubu ile sübtüsyonu gerçekleştirilerek çok sayıda sübtitüe PANI' ler elde edilmektedir. İletken polimerlerin ve türevlerinin çeşitli killerle kompozitleri hazırlanarak adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir [4]. Çeşitli metal bileşikleri ile nanokompozitleri sentezlenmiş

ve iletkenlik özellikleri incelenmiştir [5], [6]. PANI suda ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde (alkol, asetonitril, aseton vb.) çözünmemekle birlikte dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde kısmen çözünmektedir. PANI' nin çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünü artırarak işlenmesini iyileştirmek için PANI zincirine alkil ve sülfonik asit grupları gibi bazı sübstitüentler bağlanarak sübstitüe PANI' ler elde edilmektedir. Politoluidin, polianisidin, poli(N-etilanilin), sülfolanmış PANI ve poli(2-floroanilin) gibi sübstitüe PANI' lerin, sübstitüe olmayan PANI'ye göre daha çözünür oldukları fakat daha az iletken oldukları gözlenmiştir. Örneğin m-kloroanilin'in iletkenliği PANI'ye göre daha düşüktür. Bunun nedeni; yapıya giren -Cl grubunun konjügasyonu azaltmış olmasıdır. Bu yüzden iletkenlik azalmaktadır [7].

Bu çalışmada, yapısındaki -SO₃H grupları nedeniyle suda çözünebilir hale gelmiş bir PANI türevi olan poli (sülfonik asit difenil anilin) (PSDA) nın çeşitli pH değerlerinde ve çeşitli konsantrasyonlarda çeşitli tuzlardan içeren sulu çözeltilerdeki zeta potansiyellerinin, elektrik iletkenliklerinin ve partikül büyüklüklerinin ve şeklinin değişiminin incelenmesi amaçlandığı için, literatürde PSDA ya da sülfolanmış PANI' nin zeta potansiyelinin, elektrik iletkenliğinin ve partikül büyüklüğünün incelendiği çalışmalar arandı fakat PSDA ya da sülfolanmış PANI nin incelendiği böyle çalışmalara rastlanmadı. Bunun üzerine yakın olabilecek çalışmalar arandı. PSDA, hidrofilik ve amfoterik bir polimer olduğu için, literatürde bu tür polimerlerin zeta potansiyellerinin, partikül büyüklüklerinin ve elektron mikroskobu görüntülerinin alındığı çalışmalar arandı. Bu çalışmalardan, hidrofilik polimerlerin partikül büyüklüğünün ve iyonlaşma derecesinin pH e bağlı olduğu görülmektedir [8]. Katyonik polimerin adsorplandığı cam yüzeyini nötralleştirdiğinin, amfoterik polimerin ise negatif yüklü hale getirdiğinin, zeta potansiyeli ölçümleri ile tespit edilebildiği anlatılmaktadır [9]. Amfoterik polimerlerden hazırlanmış membranların gözenek yüzeylerinin iyonik karakterinin zeta potansiyel ölçümleri ile tespit edilebileceği rapor edilmektedir [10]. Literatürde ayrıca amfoterik yapıdaki kollajen filmlerinin zeta potansiyelinin, polielektrolitlerden farklı olduğu gösterilmekte ve konformasyonun tuz konsantrasyonu ile değişiminin incelenmesi tavsiye edilmektedir [11]. Dinamik ışık saçılması ile doğru partikül büyüklüğünü bulmak için alınması gereken önlemlerin anlatıldığı bir çalışmaya rastlanmıştır [12]. Solventi uçurarak hazırlanan elektron mikroskobu örneklerinde, solventin buharlaşma hızının

polimerin morfolojisini direk olarak etkilediği ve daha düzenli yapıların yavaş buharlaştırma ile elde edildiği ve annealing ile morfolojilerinin değiştiği rapor edilmektedir [13]. Tuz etkisi ile polimer morfolojilerinin nasıl değiştiği de incelenmiş ve düşük tuz konsantrasyonu ile daha homojen bir yapı elde edilirken, tuz konsantrasyonunun artışı ile düzenlenmiş ve kurtçuklara benzeyen yapıların gözlemlendiği belirtilmiştir [14]. Polimer membranların tuz çözeltilerindeki zeta potansiyel ölçümleri ile ortamdaki iyonları geri çevirme hızları arasında bir ilişki olduğu, büyük iyonlarda bunun daha belirgin olduğu gösterilmiştir [15]. PSDA'nın yapısı polimerik sulfobetainlere benzediği için, sulu çözeltilerdeki davranışlarını açıklayabilmek amacıyla, sulfobetainler ile ilgili çalışmalar da araştırıldı. Çok geniş kapsamlı bir derlemede [16] polimerik sulfobetainlerin sulu çözeltilerinde nasıl davrandığı ve iyonik kuvvetine göre ortamdaki iyonlardan nasıl etkilendiği ve buna dayalı uygulama alanlarının neler olabileceği anlatılmaktadır. Çeşitli poli(sülfo betain) lerin sentezi ve sulu çözeltilerinin özellikleri ile ilgili literatür incelendi. Polielektrolit ve poliamfolit oranları belirli değerlerde tutulan kopolimerlerle yapılan çalışmalarda tuz ilavesi ile viskozitesi değişmeyen kopolimer çözeltilerinin hazırlanabileceği görüldü [17]. pH etkisiyle bu kopolimerlerin konformasyonunda meydana gelen değişimin, bazı biyomoleküllerin ayrılmasında kullanılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir. Yapısında hem pozitif hem negatif iyonlar bulundurduğu için bir poliiyon olan PSDA gibi poliiyonların gen transferinde kullanıldığı ve bu amaçla yapılan deneylerin anlatıldığı bir çalışma incelendi [18]. Literatürde, poli (etilen glikol) (PEG) ile blok kopolimerleri yapılmış zıt yüklerle yüklenmiş poliiyon komplekslerin, dışında PEG bloğunun olduğu küresel miseller yaptığı ve bu misellerin, iyon, protein ve nükleik asitleri taşımak için çok uygun yapılar olduğu anlatılmaktadır [19, 20]. Hidrofobik olarak modifiye edilmiş polisulfobetainlerin NaCl çözeltilerindeki davranışı incelenmiş ve polimer zincirinin yapısının, yüzey gerilimini, kümelenmelerini ve viskozitelerini etkileyen başlıca parametre olduğu görülmüştür [21]. Hazırlanan bir sulfobetain jelinin, şişme derecesinin, jeldeki artı ve eksi yüklerin oranına, pH sine ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur [22]. Zwitterion içeren kompozitlerin, yüksek sıcaklığa çıkılmasına gerek kalmadan bir kompozitin iyonik iletkenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir [23].

Jellerin davranışı, polimer zincirlerinin davranışını gözle gözlemlenebilir hale getirdiği için hidrojellerin asidik ve tuzlu çözeltilerdeki davranışlarını anlatan çalışmalar da incelendi. Metil metakrilat (MMA) esaslı pH e duyarlı hidrojel mikropartiküllerin MMA in pKa değeri olan 5 civarında şişme derecelerinin çok fazla değiştiği, bu şişmenin MMA miktarı arttıkça daha da arttığı görüldü. Hidrojel partiküllerin içine emdirilen Rh-B i bırakma hızının da şişme ile orantılı olduğu görüldü [24]. pH duyarlı poli (vinil asetat)/poli (akrilik asit) hidrojelleri ve sıcaklık duyarlı poli (vinil asetat)/poli (N-izopropil akrilamid) hidrojelleri birleştirildiğinde mikrokapsüllerin mekanik dayanıklılıklarının arttığı ve ilaç salımının pH artışı ve sıcaklık azalması ile arttığı görüldü [25].

Polizwitteriyonlar ile polielektrolitlerin sudaki karışımları incelendiğinde, sulfobetain bazlı polibetainlerin poliakrilik asit gibi zayıf polianyonlarla, pH, iyonik kuvvet ve polimerizasyon derecesi ne olursa olsun bir kompleks yapmadığı görüldü [26]. Polikatyonlarla ise, moleküllerin büyüklüğüne bakılmaksızın kompleks yaptığı görüldü. Zwitteriyonik monomerlerin radikal polimerizasyonu, tipik alkil metakrilatlar verirken, stereoregular izotaktik ya da sindiyotaktik zwitteriyonik matrislerle templat polimerizasyonunun stereoregular yapıda polizwitteriyonlar verdiği görüldü [27]. Poli (lityum metakrilat-co-N,N-dimetil akrilamid) [P(MALi-DMAA)] bazlı polielektrolit jellerden lityum dissosiasyonunun, zwitterion ve bir çözücü kullanılarak ayarlanabileceği gösterilmiştir [28]. Simetrik olarak polielektrolit ve polizwitteriyonik kısımlar içeren bir polimerin sıcaklık arttıkça daha fazla olmak üzere suyun viskozitesini arttırdığı gösterilmiş ve sıvıların viskozitesi sıcaklıkla azaldığı için yüksek sıcaklıkta kıvamlaştırıcı olarak kullanılacak bir maddenin yararına vurgu yapılmıştır [29].

1.2 Tezin Amacı

İletken bir polimer olan PANI, daha kolay ve sağlıklı bir şekilde işlenebilmesi amacıyla, sülfürik asitle sulfolanarak ya da sulfon grubu içeren monomerlerden sentezlenerek suda çözünebilir getirilir. Ancak bu durumda PANI' nin elektrik iletkenliğini oldukça azalır. Elektrik iletkenliği azalsa da, sülfon gruplarının katılması ile sülfonlanmış PANI

türevleri, yapısında hem negatif hem de pozitif gruplar bulunduran bir polizwitteriyon (ya da poliamfolit) haline gelirler.

Yapısında hem artı hem de eksi yük bulunduran alifatik yapılı polimerler, yani polizwitteriyonlar ya da poliamfolitler, proteinleri andıran yapıları nedeniyle, ilaç iletimi ve özellikle gen transferi alanında kullanılmak üzere, son yıllarda yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Bu polimerlerin, yapılarındaki yükler vasıtasıyla, transfer edilecek genlerin DNA'larına bağlanarak, istenilen bölgeye gönderilmesi, sonra gerekli koşulların sağlanması ile (pH, tuz konsantrasyonu değiştirilmesi, ... vs. gibi) genlerin serbest bırakılması yoluyla gen transferi yapması mümkün görünmektedir. Ancak alifatik polizwitteriyonların oluşturdukları agregatlar çok kararlı olmayıp çabuk dağılmaktadır.

Bu çalışmada incelenen ve sülfon grubu içeren bir PANI türevi olan PSDA da, pH değerine bağlı olarak, ya pozitif yüklü ya da negatif yüklü bir polielektrolit gibi ya da polizwitteriyon gibi davranabilen bir polimerdir. Sülfon grubu içeren PANI türevlerinin sağlığa zararlı etkilerine rastlanmadığı için, PSDA'nın da ilaç iletimi ya da gen transferinde kullanımı mümkün olabilir. Ayrıca aromatik yapılı olduğu için daha kararlı agregatlar verebilir. Bu çalışmada, PSDA'nın ilaç iletimi ve gen transferine uygun olup olmadığının araştırılması amaçlandı. Bu amaçla, sulu çözeltilerinde pH ve tuz cinsi ve konsantrasyonu ile yapısındaki yüklerin değişimi zeta potansiyel ile ölçüldü, oluşan agregatların partikül büyüklüklerinin pH ve tuz konsantrasyonu ile değişimi dinamik ışık saçılması yöntemiyle ölçüldü. Gerekli görülen örneklerden elektron mikroskobu ile görüntüler alındı.

1.3 Hipotez

Poliamfolitik yapıdaki alifatik polimerler ilaç salımı ve gen transferinde kullanılacak, asit, baz ve tuz etkisiyle dağılıp yeniden oluşabilecek agregatlar oluşturabildikleri için, yapısı poliamfolitlere benzeyen aromatik yapılı PSDA da belli pH ve tuz konsantrasyonlarında oluşup başka pH ve tuz konsantrasyonunda dağılan ve bu nedenle ilaç salımı ve gen transferinde kullanılacak agregatlar oluşturabilir.

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluştuğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir [30].

2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için, amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristalin, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir molekül ağırlığına ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler

yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır.

Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir.

Polimerik malzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

Uzun zincirler halinde bulunan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur [118].

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Örneğin, A ve B monomerinin oluşturabileceği kopolimer türleri aşağıda şematik olarak verilmiştir. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rasgele (random) kopolimeri oluştururlar. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma şeklinde ikinci polimer bloklarını içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Homopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Alternatif kopolimer

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-

Rasgele (Random) kopolimer

-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-

Blok kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

|

B

|

B-B-B

|

B

|

B-B-B

|

B

|

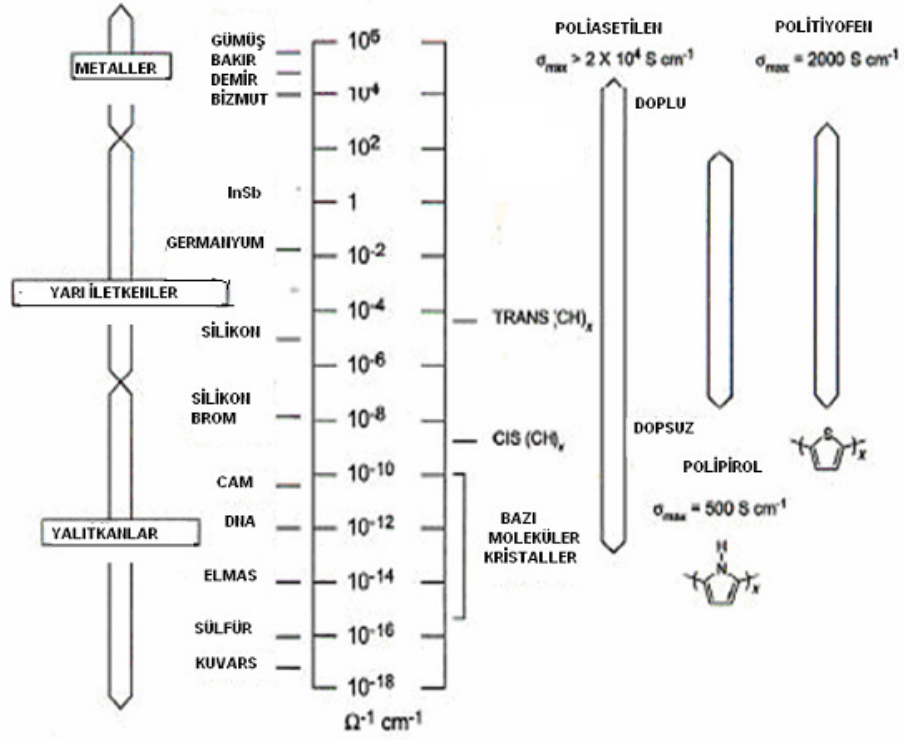
B-B-B

Graft (aşı) kopolimer

2.1.2 İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak, metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon, metaller için önemli bir başka sorundur. Şekil 2.1 de metal, yarı iletken metal ve iletken polimerlerin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. İletken polimerlerin metallere yaklaşan iletkenlikleri yeni kullanım fırsatları yaratma potansiyeline sahip gibi görünmektedir [32].



Şekil 2.1 Bazı iletken Polimerlerin iletkenliklerinin Metal, Yarı iletken ve Yalıtkanların Karşılaştırılması [32]

Çizelge 2.1 Bazı iletken Polimerlerin iletkenlikleri ve Dayanımları

POLİMER	İLETKENLİK S/CM	STABİLİTE	İŞLEME İMKANLARI
POLİASETİLEN	10^3-10^5	KÖTÜ	SINIRLI
POLİPİROL	100	iyi	iyi
POLİTİYOFEN	100	iyi	MÜKEMMEL
POLİANİLİN	10	iyi	iyi

Çizelge 2.1 de ise iletken polimerlerin dayanıklılıkları ve işleme kolaylıkları karşılaştırılmıştır. En yüksek iletkenliğe sahip olan PA' nın stabilitesi iyi olmadığı için kullanımı sınırlı kalmaktadır.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi, polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) ve polikarbonat gibi yalıtkan polimerlere iletkenlik sağlayıcı grafit, metal tozları gibi parçacıkların katılması yoluyla iletkenlik sağlanmaktadır. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözünme iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntemde polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir. Bu yaklaşımların her ikisinde de polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, yani elektrolitik iletkenliğe sahip olabileceği, ilk kez, PA üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

2.1.2.1 Polimerlerin İyonik İletkenliği

Pek çok araştırmacı ayrıntılı olarak polimerik betainlerin sulu çözeltilerinin özelliklerini açıklamıştır. Belki de sulu bir çözelti özelliklerinin en ilginç özelliği genel olarak saf suda çözünürlüğün olmamasıdır. Bu çözünmeme bir iyonik çapraz bağlanmış ağ yapısı ile sonuçlanan zincirler içi-arası ve iyonik temasın oluşmasındandır. Saf suda çözünmeyen, bu polibetainler düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin, örneğin sodyum klorür (NaCl) ilavesi ile çözünür hale gelir. Bu çözünme süreci en iyi iyonik ağa elektrolit nüfuz ile polimer zincirleri arasında net çekici elektrostatik etkileşimlerin perdelenmesi vasıtasıyla anlaşılabilir ve dolayısıyla çözünürlüğü teşvik eder. Tuzun ilavesi ayrıca antipolielektrolit davranış, yani, zincir genişlemesi ile sonuçlanır. Konsantrasyonlarının yanı sıra farklı tuzların, farklı çözünürlüğü destekleme yeteneklerine sahip oldukları iyi bilinmektedir [139].

2.1.2.2 Polimerlerin Elektronik İletkenliği

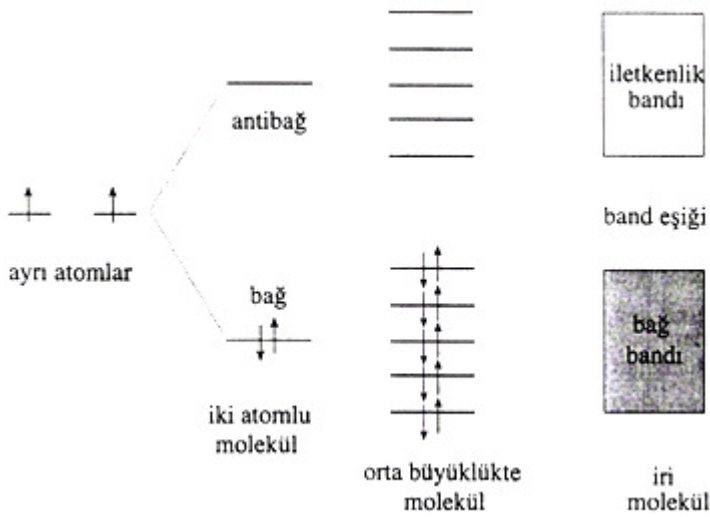
Elektronik iletkenlik, elektronların serbestçe hareket edebilmesi sonucunda ortaya çıkar. Metalik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji düzeylerinde hareket ederler. Her enerji düzeyinin kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu seviyeler dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Seviyelerin tam boş veya tam dolu olmaları durumunda elektrik iletmez. İŖte metallerde bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu düzeyler tam dolu veya tam boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.

Ana zinciri boyunca yapısında konjuge çift bağlar bulunduran polimerler elektronik iletkenlik gösterebilmektedir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik istenilen durumlarda polimerin yapısında konjuge çift bağların bulunması yeterli değildir. Polimerin iletkenliğinin artırılması için doping işleminden geçirilmesi gerekir. Doping işlemi sayesinde polimerin yapısına elektronlar verilerek ya da alınarak polimer örgüsünde sırasıyla eksi ya da artı yükler oluşturulur. Polimerlerde elektriksel iletkenlik, oluşan bu yükler sayesinde meydana gelmektedir. Doping işleminde artı yüklü boşluklar oluşturulmuşsa bu boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar gelecektir. Bu atlayan elektronların geldiği yerde de boşluklar meydana gelecektir. Bu süreç bütün bir zincir boyunca sürekli devam ederek elektrik iletkenliği sağlanır.

Band Kuramı ve İletkenlik Mekanizması

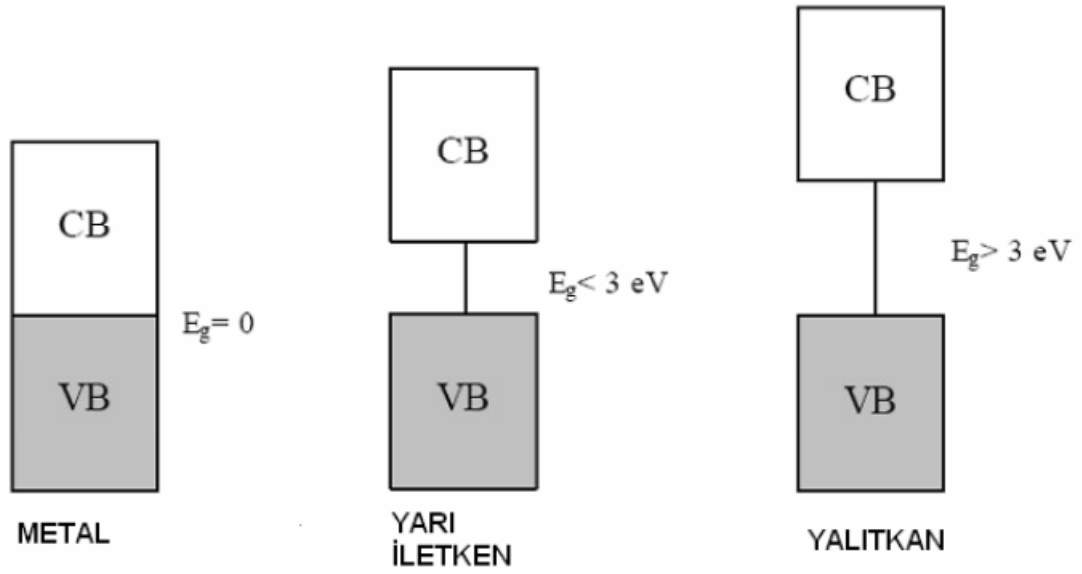
Elektriği elektronik yolla kendileri ileten PA, PANI, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak iletken, yalıtkan, yarı iletken ve polimerlerde elektronik iletkenlik mekanizması Band Kuramı ile açıklanabilmektedir.

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileŖiđin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Ŗekil 2.2 de görölmektedir.



Şekil 2.2 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda bağ bandı veya valens bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur ve buna iletkenlik bandı denir.



Şekil 2.3 Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların band eşik enerjileri arasındaki farkı gösteren diyagram [30]

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi (E_g) adı verilir (Şekil 2.3). Band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken olarak gruplandırılırlar. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.

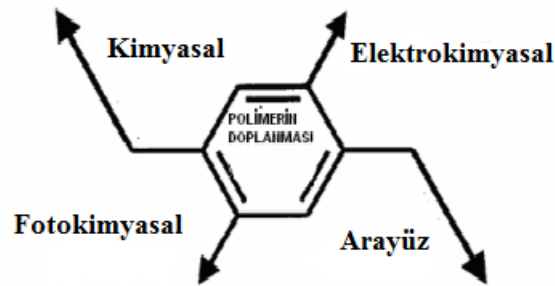
Bir maddede, bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak için ısı ve ışık yardımıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir.

Yarı iletkenlerde; yalıtkanlardan daha düşük olan band eşik enerjisinden dolayı ısı ve ışık etkisiyle oluşan serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrik bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı iletkenler denir.

İletkenlik oluşturma yollarından ikincisi ise; dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir [30]. Yarı iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronları yoktur. Ancak sıcaklık yeteri kadar artınca bazı elektronlar buldukları düzeylerden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar ve değerlik düzeylerindeki eski yerlerinde boşluk adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırlar. Böylece oluşan eşit sayıdaki hareketli elektron ile boşluk elektrik akımını iletirler.

Doping İşlemi

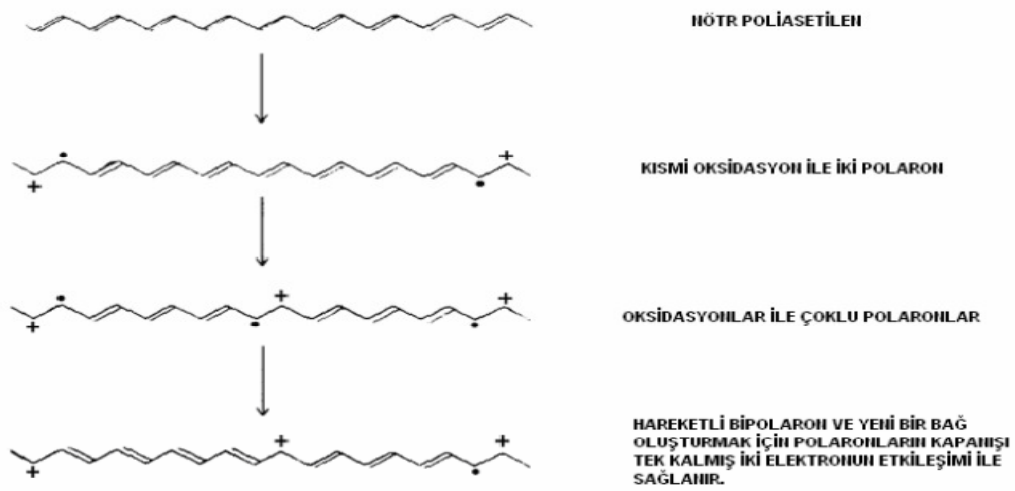
Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine doping (dop etme) denir. Kullanılan molekül ya da atoma ise dopant adı verilir. Shirakawa ve arkadaşları dop edilmemiş yarı iletken olan PA' i dop ederek iletkenliğini 107 ve 108 kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır [33]. Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı ve bunların hareket yetenekleriyle yakından ilişkilidir.



Şekil 2.4 Doping Mekanizmaları [30]

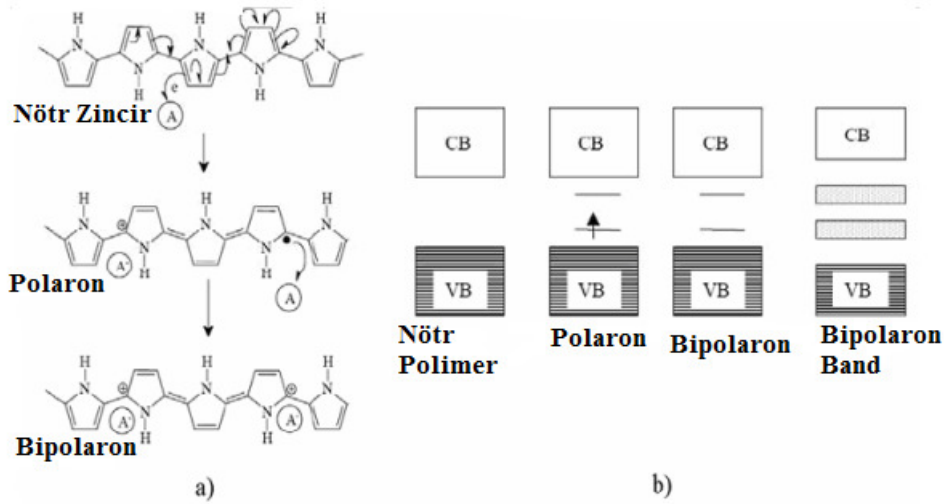
Düşük iletkenliğe sahip polimerler doplandıktan sonra hareketli yük taşıyıcılar sahip olurlar. Yük taşıyıcılar, pozitif, negatif yüklü ya da nötral olabilirler. Örneğin; elektron çekici bir grubun polimerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve

zincir üzerinde bir serbest elektron (radikal) ve pozitif yüke sahip radikal katyon (polaron) oluşur. Eğer radikal katyon, yüksek dopant konsantrasyonlarında anyonların yük perdelemesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon bağlama enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur. Polaron sayısı doping işlemi esnasında dopant miktarının arttırılmasıyla artacaktır. Polaronlar birbirleriyle etkileşerek +2 yüke sahip olan bipolaronları oluştururlar. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler.



Şekil 2.5 Poliasetilen için Polaron ve Bipolaron Yapıları [32]

Polaronların radikal elektronları π bağları oluşturdukları için, kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahip olmaktadır. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır.



Şekil 2.6 Polipiroldaki Yük Dağılımı ve Enerji Bandlarının Görünümü [34]

Polaron ve bipolaronlar polimerin yükseltgenmesi (ya da indirgenmesi) yani dop olmasıyla oluşur. Polimerden, yükseltgenerek elektron çıkarılması ile pozitif polaron ya da bipolaronlar, indirgenerek elektron eklenmesiyle negatif polaron ve bipolaronlar oluşur. Doping işleminde farklı spin ve yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir [35].

Atlama (Hoping) İşlemi

Zincirler arası yük transferi ve yük taşıyıcılarının bir molekülden diğerine geçmesine atlama olayı denilmektedir. Polimer zinciri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme ile oluşan yüklerin bir molekülden yakınındaki diğer moleküle geçişi atlama olayı ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- Zincir boyunca yük transferi
- Zincirler arası yük transferi
- Bloklar arası yük transferi.

Bu hareketlere bağlı olarak iletkenlik zincir içi ya da zincirler arası etkileşim durumuna göre tespit edilir.

Dop edilmiş PA' da da iletkenlik hopping mekanizmasıyla açıklanır. PA sistemindeki düzensizlik, zincirler arası geçişe olanak sağlar. Zincirler arası geçişin etkin taşıyıcı transferi ile daha kolay olduğu düşünülmektedir. Ancak PA'da sonlu bir zincir göz önüne alınırsa yüklü bir soliton diğer zincire atlayamaz. Bu atlama sonucunda bağ uzunluğunun tekrar düzenlenmesi için gerekli olan enerji oldukça fazladır ve soliton teorisi sonlu zincirler için uygun değildir. Fakat yapılan araştırmalardan bipolaronların sonlu zincir üzerinden diğer bir zincire atlayabilecekleri görülmüştür [32].

2.1.2.3 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. En fazla kullanılan yöntemler;

*Kimyasal Polimerizasyon ve

*Elektrokimyasal Polimerizasyondur.

Kimyasal Yöntem

Bu yöntemde monomer uygun bir çözücünde çözülerek yükseltgeme veya indirgeme yapabilen bir oksido-redüksiyon sistemi kullanılarak polimerleştirilir. Kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün, elde edilecek polimerin elektriksel iletkenliğini çok fazla etkilediği görülmüştür. PANI farklı tuzlar kullanılarak sentezlendiğinde elde edilen polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin farklı olduğu görülmüştür [36]. Poli(p-fenilen) sentezinde de dopant olarak $CuCl_2$ ve katalizör olarak $AlCl_3$ kullanıldığında elektriksel iletkenlik göstermemesine karşın dopant olarak AsF_5 veya Li kullanıldığında 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik gösterdiği görülmüştür [37]. Piro'lün $FeCl_3$ -metanol ortamında kimyasal polimerizasyonu ile yaklaşık 200 S/cm iletkenlik gösteren polimer sentezlenmiştir [38].

Bu yöntemin dezavantajları; yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmamasıdır.

Elektrokimyasal Yöntem

Bu polimerizasyon yönteminde, elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır ve kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin yükseltgenmiş veya indirgenmiş şekli olabilir [39].

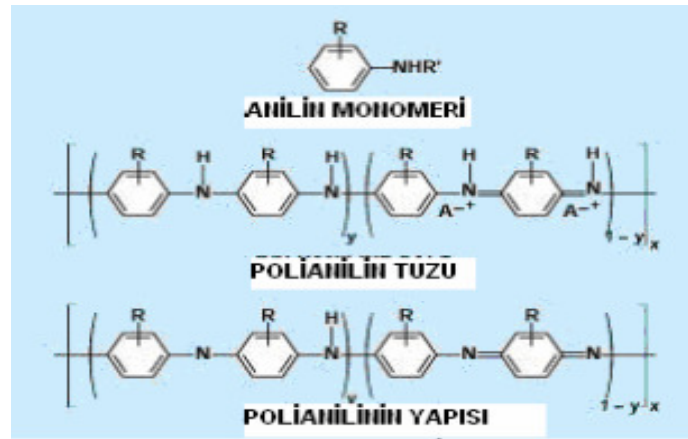
Elektrokimyasal polimer elde etme yöntemleri;

- Galvonastat
- Potansiyostat
- Potansiyel tarama teknikleridir.

İletken polimerlerin elde edilmesinde en fazla tercih edilen metot potansiyel tarama metodudur. Bu metotla genellikle sulu asidik çözeltide -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığında platin elektrot kullanılarak polimer sentezlenmektedir.

2.1.2.4 PANI ve Özellikleri

PANI, anilinin asidik ortamda kimyasal ya da elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilir. Mineral asitlerle doplanarak pozitif yük taşıyıcılara sahip olmuş formu olan PANI tuzunun iletkenliği, yük taşıyıcılar içermeyen baz formuna (Şekil 2.7) göre çok yüksektir.

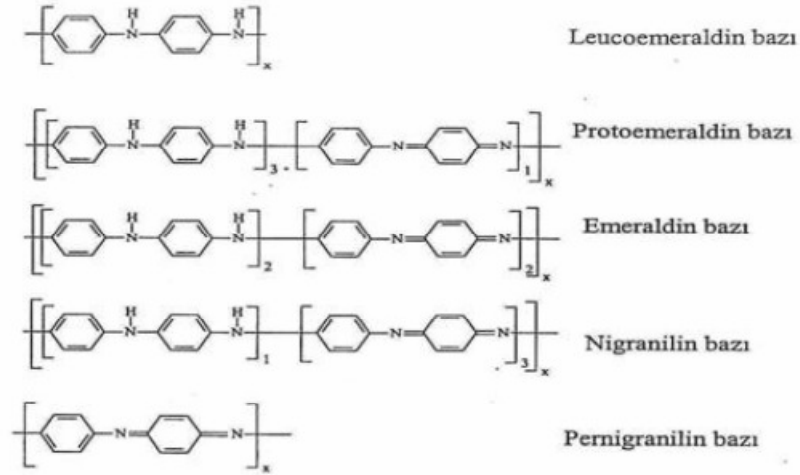


Şekil 2. 7 PANI' in monomerinin, tuzunun ve bazının kimyasal yapısı

PANI' nin kimyasal yapısı diğer iletken polimerlerden daha karmaşıktır. Mavi-yeşil- sarı renk dönüşümünü içeren redoks reaksiyonlarında üç yükseltgen durum oluşmaktadır:

1)Benzene benzer yapı, 2)Benzen ve kinona benzer yapıların karışımı, 3)Kinona benzer yapı.

PANI için temelde üç farklı oksidasyon basamağı vardır. Bunlar; leucoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin'dir. Bunların yanında protoemeraldin ve nigranilin denilen ara basamaklar da vardır Şekil 2.8 [40]. PANI' in tamamen yükseltgenmiş sekline 'pernigranilin', tamamen indirgenmiş şekline 'leucoemeraldin', yarı yarıya yükseltgenmiş sekline 'emeraldin' ve kısmen yükseltgenmiş şekline 'nigranilin' adı verilmektedir. Bunlardan yarı yarıya yükseltgenmiş formu olan emeraldin en yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan formudur. Emeraldin baz doplanarak iletkenliği yüz kat arttırılabilir.



Şekil 2. 8 Anilinin Yükseltgenme Ürünleri [40]

PANI' in iletkenliği;

- Ortamın nemine
- Ortamın sıcaklığına
- Polimerdeki su miktarına
- Kullanılan dopanta
- Monomer üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlıdır.

PANI' in kimyasal sentezinde genellikle tercih edilen yükseltgen amonyumpersülfat, asit ise hidroklorikasit veya sülfürik asittir. Anilinin yükseltgenme ile polimerleşmesi iki

elektron alışverişi ile gerçekleşen bir reaksiyondur. Eğer asitteki monomer çözeltisi ve tuzlar polimerleşme başlatılmadan önce ayrı ayrı soğutulursa en iyi polimer yapısı oluşmaktadır. PANI' in, mavi renkli doplu olmayan yapısı, PANI' in diğer şekillerini elde etmek için temel yapıdır. Amonyum persülfat gibi basit tuzlarla, metal iyonlarını (Ce, Fe, Mn, Co) içeren tuzlardan daha iyi kalitede polimer elde edilmektedir. Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmadan, anilin molekülünden bir elektron koparmaktır.

Anilinin elektropolimerleşme ile polimerinin elde edilmesi için ortamın asidik olması gerekmektedir. Çünkü anilin yalnızca asidik ortamlarda suda çözünmektedir ve elektriği iletmektedir. PANI elde edilmesinde en fazla tercih edilen metot potansiyel tarama metodudur.

Anilin/oksidant oranının PANI' in elektriksel iletkenliğine etkisi oldukça düşüktür. Ancak anilin/oksidant oranı düştükçe PANI' in verimi düşmektedir. Anilin/oksidant oranı k aşağıdaki formüle göre hesaplanır [41].

$$k = 2,5 n_{an} / n_{ox} ne \quad (2.1)$$

Burada n_{an} anilinin mol sayısı; n_{ox} oksidant maddenin mol sayısı; ne alınan verilen elektron sayısıdır.

Monomerin oksidanta oranı 0,5'ten küçük olduğunda mavi renkli ve düşük iletkenliğe sahip polimer oluşmaktadır. Bu, PANI' in emeraldin bazı olarak bilinir. Monomerin oksidanta oranı 0,5'ten büyük olduğunda iletkenliği daha yüksektir. Çünkü polimer zinciri kısmen yükseltgenmiş ve protonlanmıştır. Eğer oksidant konsantrasyonu monomer konsantrasyonundan daha büyük olursa oksidantın fazlasının bulunduğu ortamda polimer zinciri tamamen yükseltgenir ve PANI' in mor renkli iletken olmayan pernigranilin formu oluşur.

İletkenlik reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ters orantılı olarak değişmektedir. Sıcaklık arttıkça iletkenlik ve verim azalır. Düşük sıcaklıktaki polimerizasyonda, uzun konjugasyonlu ve yüksek iletkenliğe sahip filmler elde edilmektedir. Düşük sıcaklıkta hazırlanan PANI' in iyi iletkenlik göstermesinin sebebi hidroliz gibi yan reaksiyonların engellenmesidir. Polimerizasyon karışımında artan yan ürünler iletkenliğin düşmesine neden olur.

PANI in iletkenliği reaksiyon ortamının pH'ına da bağlıdır. pH 3' ten büyük olan zltiilerden elde edilen polimer iletken değildir. Ortamın pH' i arttıka iletkenlik azalmaktadır. PANI' in sentezi için ortamın asidik olması gerekir. Ayrıca pH azaldıkça polimerizasyon hızı da artmaktadır.

2.1.2.4.1 PANI'in Mekanik zellikleri

PANI' in mekanik özelliklerini etkileyen faktörler;

- a) Molekül yapısı
- b) apraz bağlanma
- c) Yoğunluk
- d) Kristallik
- e) Morfolojik yapısı

Son yapılan çalışmalar sonucunda PANI ile esnekliği iyi olan filmler elde etmek mümkün olmuştur. Esnek PANI filmler elde etmek için perklorat ve tetrafloroborat kullanılmaktadır. PANI' in redoks işlemi sırasında iyonların filmin içine ve dışına taşınması mekanik özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. PANI filmlerin indirgen durumda daha esnek yapıya sahip oldukları görülmüştür. Polimer yapısında kullanılan iyonların da polimer filminin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Düşük mol kütleli dopantlar kullanıldığı zaman çubuğa benzer yapı görülürken, yüksek mol kütleli dopantlar kullanıldığı zaman tanecikli yüzey yapısı gözlenmiştir. Düşük mol kütleli birimlerin uzaklaştırılması ile polimerin mekanik özelliklerinin iyileştirilebildiği görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda (-3 ile -5 °C) kimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerlerin kopma geriliminin yüksek sıcaklıklarda elde edilen polimerlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

2.1.2.4.2 PANI'in çözünürlük ve işlenebilirlik zellikleri

Yeşil renkli bir toz olarak bilinen PANI' in znrlğu üzerine çok az araştırma yapılmıştır. Polimer zinciri boyunca π -elektron dağılımından dolayı tamamen doplu iletken PANI makromolekl zlti ortamında katı ve serttir. Sübstitüe grupların

kullanılması zincirde π -konfigürasyonunu azaltarak zincirin esnekliğini arttırmaktadır. Sonuç olarak çözünürlükteki iyileşme elektriksel iletkenlikte azalmaya neden olmaktadır. Çözünebilir iletken polimerler elde etmek için polimerleşmeler anilin türevleri ile yapılmaktadır [41].

2.1.2.4.3 Sübstitüe PANI'ler

Poli (alkil anilin)' lerin sentezi ile bu sübstitüentlerin elektron verici özellikleri artmakta ve bu sebeple de yük taşıyıcıların kararlılıkları da artış göstermektedir [42]. Doplama sonucunda $1,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olan yeşil renkli poli (N-metil anilin)' in elde edilebilmiştir. Anilinle beraber sübstitüe anilinlerin kütlece 1:1 kopolimerleri sentezlenerek, iletkenlik $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 'e kadar yükseltilebilmiştir.

2.1.2.5 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

iletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmeleri, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri ve kolay işlenilebilirliklerinden dolayı çok geniş uygulama alanına sahiptirler [39].

iletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu polimerler, gönderilen radyo ya da kızılötesi dalgalar, vs. gibi bütün radyasyonları emdikleri için radarda görünmez cihazların yapımında kullanılan materyallerdir

Hem anyonik hem de katyonik olarak doplanabilen PA, doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak PA' nın kararlılığının havanın oksijeninden etkilenmesi ve katkılama sonucunda termal kararlılığının da azalmasından dolayı, PA pilleri çabuk bozunmaktadır. Yapılan çalışmalarda polipirol, politiyofen ve PANI, havada daha kararlı olduklarından doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak PA' a göre daha fazla tercih edildiği saptanmıştır. İletken polimerler kurşun-asit piller, çinko piller ve diğerlerinde anot ya da katot olarak davranabilirler. Bu alanda odak noktaları PANI ve polipirol ile çalışılan piller olmuştur. Poli(p-fenilen) ve politiyofen ile çalışılan piller de vardır. İletken polimerler hafif olmaları, ucuza mal edilmeleri, çok ince ya da çok esnek şekillere girebilmeleri, organik sıvı ve katı elektrolitlere uyumluluğu ve şarj

edilebilme özellikleri nedeniyle pillerde elektrot olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında polipirol, politiyofen ve PANI içeren devreler hafıza elemanı olarak da kullanılmaktadır.

PANI korozyona karşı korunmak için kullanılan iletken polimerlerden en önemlisidir. PANI' in hibrit organik ve inorganik filmlerinin, klorür içeren çözeltide çeliği korozyona karşı koruduğu bulunmuştur. Bir çelik tabakaya 20µm kalınlığında kaplanan PANI' in, oksijen ve suyun varlığında Fe₂(CO)₃ tabakası oluşumunu katalizlediği görülmüştür [43].

İletken polimerlerin diğer bir uygulama alanı ise nem sensörü, gaz sensörü ve radyasyon dedektörü üretimidir [44]. Elektriksel iletkenlik, metal-polimer etkileşimi ve optik absorpsiyon, gaz moleküllerinin varlığından etkilenmektedir. Bu sonuçlardan yararlanılarak CO, NH₃, HCl ve HCN gibi gazlara karşı sensörler geliştirilmiştir.

Yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek elektriksel iletkenliği ve düşük monomer maliyeti sebebiyle de polipirol ve türevleri biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyosensör uygulamalarında belli bir türe karşı seçici davranan enzim vb. moleküllerin monomer ile eşzamanlı polimerleştirilmesi işleminde biyolojik türlerin etkinliğinin mümkün olduğunca korunması için düşük gerilimler tercih edilmektedir. Bu işlem için en uygun iletken polimer polipirol olarak tespit edilmiştir. Çünkü pirol sulu ortamda düşük gerilimlerde polimerleşebilmektedir.

Yapılan çalışmalarla sulu çözeltideki amonyağın tayini için polipirol ile modifiye edilmiş elektrotlar geliştirilmiştir. Polipirol kaplanmış Cu ve Pt elektrotlar kullanılarak aminoasitlerin puls amperometrik tayinleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen cevaplardan polipirolün, Cu ve Pt elektrotların kararlılığını ve seçiciliğini artırdığı görülmüştür [45].

İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı da "akıllı pencereler" in üretimi olmuştur. Belirli bir kalınlığın altında üretilen iletken polimerlerde, polimere uygulanan gerilime göre malzeme renk değiştirebilmekte; dolayısıyla camın ışık geçirgenliği güneşe göre ayarlanabilmektedir. Yani cam, aldığı gerilimle saydam olabildiği gibi, siyahlaşmakta, renklenmekte, böylece bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin yazın, güneş ışığı altında kararan akıllı pencerelerde kullanımına olanak sağlamaktadır [46].

Ayrıca iletken polimerler membran teknolojisinde de önemli kullanım alanlarına sahiptirler. İletken polimerler kullanılarak hazırlanan kompozit membranlar arasında

iyon değiştirici membranlar yeryüzü sularında nitrat iyonlarının, tuz çözeltisinden tek değerlikli katyonların ve atık çözeltilerinden bazı iyonların verimli bir şekilde uzaklaştırılması gibi birçok ayırma ve saflaştırma işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır.

2.1.3 İyonik Polimerler

Polimer iskeletindeki ya da asılı olarak bulunan iyonik gruplar, makromoleküllerin sınıflandırılmasında oldukça önem taşımaktadır. Polimerler iyon içeriğine göre polielektrolitler ve polizwitteriyonlar olarak iki gruba ayrılabilirler. Polielektrolitler sadece katyonik veya anyonik grupları içerirken, polizwitteriyonlar katyonik ve anyonik grupların her ikisini bulundurlar.

2.1.3.1 Polielektrolitler

İyonik polimerlerden, yapısında sadece pozitif ya da sadece negatif yükler bulunduran polimerlere polielektrolit denir [47]. Bazen homopolielektrolit olarak da adlandırılırlar. Polielektrolitler ortamın pH'ına bağlı olarak yüklü veya yüksüz hale getirilebilir. Ortamın pH'ına göre bu elektrolitler amaca uygun olarak metal iyonları ile iyon koordinasyon bağıyla ya da çeşitli makromoleküllerle elektrostatik etkileşimle bağlanıp suda çözünen ya da çözünmeyen polikomplekslerin oluşumunu sağlarlar. Katı halde yalıtkan olduğu yani elektriği iletmediği halde, sulu çözeltilerinde iyonik yolla elektriği ilettebilirler. Yani elektrolit özelliğine sahiptirler.

Polielektrolitlerin karakteristik bir özelliği düşük konsantrasyonlarda deiyonize suda geniş bir hidrodinamik hacme ulaşabilmesidir. Bu olaya polimer zinciri boyunca yer alan yüklü gruplar arasındaki Coulomb itme kuvveti neden olur ve zincirin çubuğa benzer bir konformasyonda bulunmasını sağlar. Elektrolit eklenmesiyle ya da pH değişimiyle, Coulomb itme kuvvetleri perdelenir. Bunun sonucunda zincirin hidrodinamik hacmi azalır ve entropik olarak daha uygun konformasyona geğer. Buna polielektrolit etkisi denir.

Prensipte herhangi bir kimyasal yapının polimer zincirine uygun sayıda iyonik grup kovalent olarak bağlayıp yapıyı uygun bir pH'da suda çözünen hale getirerek bir

polielektrolit elde edilebilir. Polielektrolitler genelde bir katılma veya kondenzasyon polimerleşme reaksiyonlarıyla elde edilebilirler. Ayrıca polielektrolit yapıdaki pektin gibi anyonik polisakkaritler ve çok sayıda proteinler doğadan edinilebilir. Nişasta ve selüloz gibi noniyonik doğal polimerler kimyasal modifikasyonla polielektrolite dönüştürülebilir. Polifosfatlar ve polisilikatlar da inorganik polielektrolitler olarak sayılabilir.

2.1.3.2 Polizwitteriyonlar

Polizwitteriyonlarda, yükler hem farklı monomer birimlerinin aslı yan zincirlerinde hem de aynı monomer biriminde ya da bazı poliesterler, polifosfazenler ve polibetainlerde olduğu gibi yüklerin biri ya da her ikisi polimer omurgası boyunca yerleşebilir [48, 49]. Zwitteriyonik poliamfolitler ve polibetainler arasındaki ayırım literatürde her zaman net değildir. Genellikle, polibetain, aynı monomer biriminde hem anyonik hem katyonik gruplara sahip olduğunda, poliamfolit ise yüklü grupların farklı monomer birimlerinde bulunması durumunda kullanılır. Sentetik yöntemlerle elde edilebilen poliamfolitler aynı zamanda protein yapısında, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Poliamfolitlerin izoelektrik noktalarında molekül üzerindeki net yük toplamı sıfıra eşittir. Poliamfolitlerin ve polizwitteriyonların çözelti davranışları genellikle polielektrolitlerinkinin tersidir. Küçük mol kütleli elektrolit eklendiğinde, polielektrolit çözeltilerinin viskozitesi azalırken, poliamfolit çözeltilerinin viskozitesi artar. Polielektrolitlerin aksine poliamfolitlerin yapı özellikleri anyonik ve katyonik monomer birimleri arasındaki Coulomb çekme kuvvetleri tarafından yönlendirilmektedir. Anyonik veya katyonik gruplardan birisi yeteri kadar fazla olduğunda ($\geq 10-15$ mol%), yüklü grupların itme gücü, polielektrolitlerin tipik davranışlarında olduğu gibi zincir konformasyonunda gerilmelere neden olur. Anyonik ve katyonik grupların molar oranı birbirine yaklaşmaya başladıkça Coulomb etkileşimleri globular konformasyona neden olur ve bu nedenle birçok durumda deiyonize suda çözünmezler. Elektrolit eklenmesiyle ya da pH'nın değiştirilmesiyle zıt yükler arasındaki çekim kuvvetleri perdelendiği için polimer zinciri daha geniş bir konformasyonu tercih eder ve çözelti viskozitesi artar. Bu davranış çoğunlukla "antipolielektrolit etkisi" olarak adlandırılmaktadır. Bu davranışı açıklamak üzere çeşitli teoriler ortaya atılmıştır.

Poliyamfolitler iyon değiştirici, içme suyundan eser metallerin (Hg, Cd, Cu ve Ni) ayrılması, toprak arıtılması, kâğıt güçlendirilmesi, şampuanların ve saç kremlerinin kıvamlarının ayarlanması, vs... gibi geniş uygulama alanına sahiptirler [50].

2.2 Kolloidal özeltiler

2.2.1 Giriş

Kükürdün, kilin, sabunun suda dağılması gibi homojen bir ortamda çözünmeyen bir maddenin tanecikler halinde dağılmasından kolloidal çözeltiler meydana gelir [51]. Süt, kan serumu, bir zammın sudaki çözeltileri ve polimerlerin kendilerine uygun çözücülerdeki çözeltileri kolloidal çözeltilerdir. Genel olarak kolloidal taneciklerin büyüklüklerinin 1 nm ile 1 µm arasında olduğu varsayılmaktadır. Kolloidal bir çözeltiye dispers sistem de denilebilir. Bu homojen bir ortamda değişik boyutlarda taneciklerin dağılmış olduklarını gösterir. Kolloidal dispers sistemler, genel olarak dağılan fazın (dispers phase) sürekli faz (continuous phase) veya dispersiyon ortamı içinde dağılması ile oluşan sistemlerdir. Dispers faz, dispersiyon ortamı içinde dağılır. Dağılan faz iç fazı, devamlı faz ise dış fazı oluşturur.

Dispers sistemler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Dispers faz ile dispersiyon ortamının fiziksel durumuna göre sınıflandırılmaları izelge 2.2'de görölmektedir. Dispers faz ve dispersiyon ortamı katı, sıvı ve gaz olabilir.

Diğer bir sınıflandırma ise, dispers fazın partikül büyüklüklerine göre dir:

1) Moleküler Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1,0 nm'den küçük olup, elektron mikroskopunda dahi görünmeyen sistemlerdir. Partiküller yarıgeçirgen membranlardan geçebilirler. Genel olarak, suda çözünen potasyum ve klorür iyonları hızla difüze olurlar.

2) Kolloidal Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1 nm ile 1 µm arasında değişen ve elektron mikroskopunda görünen sistemlerdir. Yarıgeirgen membranlardan geçemezler, ancak filtre kağıdından geçebilirler. Genellikle yavaş difüze olurlar. Örneğin kolloidal gümüş solları, sulu bir faz içinde yüzey etkin madde miselleri ve sulu lateksler gibi.

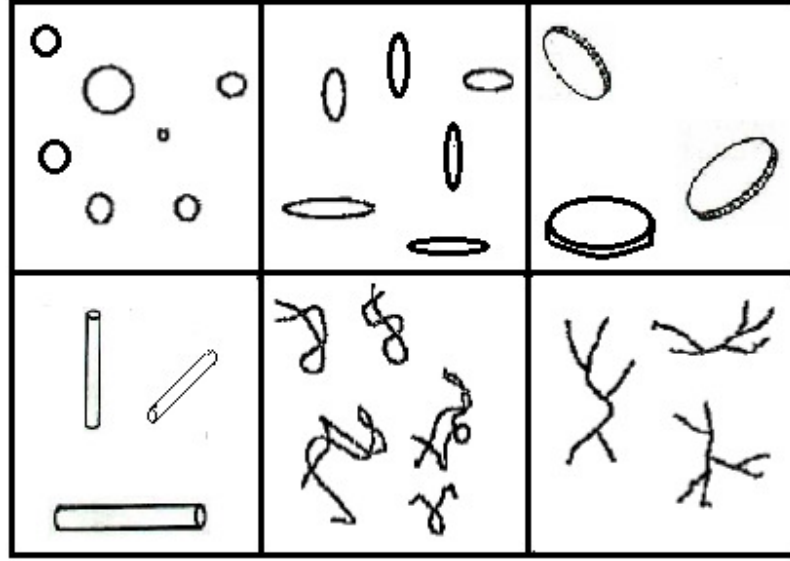
3) Kaba (Coarse) Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1 µm'den büyük olan kolloidal sistemlerdir. Işık mikroskopunda çok net olarak görülebilirler. Normal filtre kağıdından ve yarı geçirgen membranlardan geçemezler.

Çizelge 2. 2 Bazı tipik kolloidal sistemler [51]

Örnek	Sınıf	Dispers Faz	Dispersiyon Ortamı
Dispers Sistemler			
Sis, duman, aerosol spreylar	Sıvı aerosoller	Sıvı	Gaz
Endüstriyel dumanlar	Katı aerosoller	Katı	Gaz
Süt, yağ, mayonez, asfalt, kremler	Emülsiyonlar	Sıvı	Sıvı
İnorganik kolloidler (altın, gümüş iyodür, sülfür, metalik hidroksitler vb.), boyalar	Soller ya da kolloidal süspansiyonlar	Katı	Sıvı
Kil çamurlar, diş macunu, çamurlar, polimer lateksler	Macun	Katı	Sıvı
Opal, inci renkli, cam, pigmentli plastik	Katı süspansiyon ya da dispersiyon	Katı	Katı
Köpükler	Köpük	Gaz	Sıvı
Lületaşı, genişlemiş plastikler	Katı köpük	Gaz	Katı

2.2.2 Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri

Bir dispers sistemin partiküllerinin büyüklüğü ve şekli en önemli özellikleridir. Her iki özellik ürünün görünüşüne, çökme hızına, tekrar dağılılabirliğine ve dolayısıyla fiziksel stabilitesine etki eder. Daha önce de belirtildiği gibi, kolloidlerin partikül büyüklükleri 1–10 nm arasında olabildiği gibi, mikrometre boyutunda da olabilir. Kolloidal dispersiyonların renkleri, partikül büyüklükleri ile ilgilidir. Altın solünde dispersiyonun rengi, partiküller küçük iken kırmızı, partiküllerin büyüklüğü artınca mavi renk alır. Kolloidal partiküllerin şekilleri, küre şeklinde olabildiği gibi, küçük elips, iğneler, çubuklar şeklinde veya gevşek bağlı iplikler şeklinde de olabilir.



Şekil 2. 9 Kolloidal partiküllerin şekilleri

Partiküllerin şekil farklılıkları, kolloidal dağılımların fiziksel stabilitelelerinde sorun yaratır. Şekil farklılıkları agregasyon (topaklanma) oluşumuna neden olur. Süspansiyonların saklanmaları sırasında, süspansiyon olan partiküllerin şeklinin, çökme hızına ve dolayısı ile tekrar süspansiyon olmasına ve stabilitesine önemli etkileri olabilir. Özellikle küresel ve küresel partikülleri içeren süspansiyonların yoğunluklarının partikül büyüklüğünden etkilendiği gösterilmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımının geniş sınırlar içinde olması, yüksek yoğunlukta bir süspansiyonun; dar sınırlar içerisinde olması ise, düşük yoğunlukta bir süspansiyonun oluşmasına neden olur. Dispers fazı oluşturan partiküllerin şekinden kolloidal partiküllerin viskozitesi de etkilenir. Küresel partiküllerden oluşan dispersiyonların viskozitesi düşüktür. Partikül şekli ile viskozite arasındaki ilişki partiküllerin ortam sıvısı ile etkileşmesine bağlıdır. Kolloidlerin partikül şekillerinin değişmesi ile çökme hızı, osmotik basınç ve akış gibi özellikleri de etkilenir. Kolloidal sistemlerin partikül büyüklüğü ve şekli dışında, partiküllerin yüzey özellikleri, partikül-partikül ve partikül-çözücü etkileşmeleri de stabilitelelerinin değerlendirilmesinde oldukça önemlidir.

2.2.3 Kolloidal Sistemlerin Tipleri

Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki ilgi veya etkileşmeye göre kolloidal sistemler liyofilik, liyofobik ve assosiasyon kolloidler olmak üzere üç grupta incelenebilir.

2.2.3.1 Liyofilik Kolloidler

Bu tip kolloidler dispersiyon ortamını severler ve kolayca kolloidal dağılımlar veya solları oluştururlar. Eğer dispersiyon ortamı su ise, bu sistemlere *hidrofilik kolloid-hidrosol* denir. Liyofilik kolloidal dağılımların çeşitli özellikleri, dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki solvasyon ile sonuçlanan çekme kuvvetlerine dayanır. *Solvasyon*, dispers faz moleküllerine çözücü moleküllerinin bağlanmasıdır. Hidrofilik kolloidlerde, suyun dispersiyon ortamı olduğu durumlarda bu terim, *hidratasyon* adını alır. Liyofilik kolloidlerin çoğu organik moleküllerdir. Örneğin jelatin, arap zamkı, insulin, albumin, kauçuk ve polistiren gibi. Bunlardan insülin, albumin, jelatin ve arap zamkı sulu dispersiyon ortamında liyofilik kolloidler oluştururlar. Kauçuk ve polistiren ise organik çözücülerde liyofilik kolloidleri oluştururlar. Bunlar *lipofilik kolloidler* olarak adlandırılırlar. Lipofilik maddelerin yağa afiniteleri vardır. Yağı severler. Yağlar temel olarak hidrokarbonları içermektedir ve düşük dielektrik sabitleri vardır. Örneğin mineral yağ, benzen, karbon, bitkisel yağlar (pamuk yağı, fındık yağı) gibi. Liyofilik dispersiyonlarda, dispers faz ile dispersiyon ortamı arasında etkileşme yüksek olduğu için, kendiliğinden oluşur. Termodinamik açıdan dayanıklı ve geri dönüşümlüdürler.

Dispersiyon ortamı dispers fazdan ayrıldığında, kolayca eski haline gelebilir. Ortamda elektrolit bulunduğu zaman bile dispersiyonları dayanıklıdır. Dispersiyon ortamının viskozitesi dispers faza bağlı olarak artar. Yüksek konsantrasyonlarda sol, jelle dönüşür.

2.2.3.2 Liyofobik kolloidler

Dispersiyon ortamı ile dispers faz arasındaki etkileşme çok azdır veya hiç yoktur. Dispersiyon ortamını sevmezler. Lipofilik materyaller genellikle hidrofobiktirler. Yani suyu sevmezler. Dispers faz inorganik bileşiklerden oluşur. Örneğin kükürt, gümüş klorür ve altın gibi. Termodinamik olarak dayanıklı olmayıp, geri dönüşümsüzdür. Dispers fazların dispersiyon ortamından ayrıldığı zaman tekrar eski hallerine gelmeleri zordur. Ortamda, çok düşük konsantrasyonda bile elektrolit bulunduğu zaman stabil değildirler. Dispers fazın konsantrasyonu arttıkça dispersiyon ortamının viskozitesi artmaz. Liyofilik kolloidlerin aksine hazırlanmaları kolay değildir. Özel hazırlama teknikleri bulunmaktadır. Genel olarak, küçük partiküllerin kolloidal büyüklüğe

getirilmeleri veya kaba partiküllerin boyutlarının küçültülmesi ile hazırlanabilirler. Bu işlemler için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

2.2.3.2.1 Dispersiyon yöntemi

Bu yöntem, kaba boyuttaki partiküllerin veya agregatların değişik tekniklerle küçültülmesi esasına dayanmaktadır. Bu amaç için kullanılan başlıca teknikler ve aletler aşağıda verilmiştir:

a) Mekanik Parçalama: Bir sıvı yardımı ile ve toplu değirmenler kullanılarak kaba dispersiyonlar küçültülür. Emülsiyonlar için homojenizatörler kullanılır. İnert ve suda çözünebilir seyreltici bir madde yardımı ile kuru öğütme işleminde kolloidal dağılımlar hazırlanabilir.

b) Ultrasonik Jeneratörler: Yüksek enerji ile (20000 dak/dev.) çalışan jeneratörler kullanılarak çok küçük damlacıklı emülsiyonlar hazırlanabilir. Emülsiyon oluşumu ultrasonik dalgalarla olur. Bu yöntemin bir üstünlüğü ise, işlem sırasında ürünü bulaştırabilecek hiçbir yabancı maddenin girmeyişidir. Mekanik parçalama işleminde dispers faz partikülleri parçalanabilir ve bunun sonucunda faz ayrışması, koagülasyon, koalesans gibi olaylar görülebilir. Bunu önlemek için dispersiyon işlemi sırasında veya kısa bir süre sonra stabilize edici ajanlar ilave edilmelidir. Soya yağı emülsiyonlarını stabilize etmek için lesitin kullanılabilir.

c) Peptizasyon: Kolloidal dispersiyonların hazırlanması için kullanılan diğer bir yöntemdir. Agregatların daha küçük agregatlara veya kolloidal boyutlara getirilme işlemi olarak tanımlanmıştır. Peptizasyon, deflokülasyon ile eş anlamlıdır. Bu işlem, flokülasyon ajanları (elektrolitler) veya deflokülasyon ajanları/peptizasyon ajanlarının (yüzey etkin maddeler ve suda çözünebilir polimerler) ilavesi ile sağlanabilir.

2.2.3.2.2 Kondensasyon Yöntemi

Küçük partiküllerin kolloidal büyüklüğe getirilme işlemidir. Kükürt hidrosolleri, kondensasyon ve agregasyon yöntemleri ile hazırlanabilir. Süpersatürasyon (aşırı doyumluk) ve kimyasal reaksiyonlar ile liyofobik kolloidler hazırlanabilir.

a) *Süpersatürasyon*: Stabilize edici ajanların ilavesi ile partiküller aglomere olur ve çöker. Bu işlem süpersatürasyon işlemidir. Sıcaklığın düşürülmesi veya ikinci bir çözücünün ilavesi sonucu çözünürlüğün azaltılması ile kolloidal partiküllerin elde edilmesidir. Örneğin, kükürt solü, kükürdün alkol veya asetonadaki doygun bir çözeltisinin suya yavaş yavaş ilave edilmesi ve daha sonra alkol ve asetonun uçurulması ile hazırlanabilir.

b) *Kimyasal Reaksiyonlar*: Hidroliz, oksidasyon ve çift dekompozisyon gibi kimyasal reaksiyon işlemleri ile de liyofobik kolloidlerin hazırlanmaları mümkündür.

2.2.3.3 Asosiasyon Kolloidleri

Bu tip kolloidlerde dispers faz organik moleküllerin agregatları şeklindedir. Moleküllerinde hem hidrofilik, hem de hidrofobik gruplar bulunmaktadır. Amfifilik moleküller olarak da adlandırılırlar. Partiküller çok küçük olup, sulu ve yağlı çözeltilerde birleşerek, assosiasyon miseller oluştururlar. Oluşan miseller kolloidal partikül olarak çok büyük oldukları için bunlara *assosiasyon kolloidleri* de denir. Molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları dispersiyon ortamının sulu veya organik oluşuna göre solvate olabilir. Sulu çözeltilerine elektrolit ilavesi ile kritik misel konsantrasyonu düşer. Yüksek konsantrasyonda elektrolit ilave edildiğinde salting out (tuzla çöktürme) denilen dışarı atılma olayı görülür. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, kolloidal agregatlar kendiliğinden oluşmaktadır. Konsantrasyon arttıkça kolloidal dağılımın viskozitesi de artar.

2.3 Zeta Potansiyel

Zeta potansiyel, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değeridir. Su veya bir çözelti içindeki katı madde yüzeyinin elektriksel yük kazanması, potansiyeli belirleyen iyonlar sayesinde olur [52]. Katı madde kırılıp suya konulduğunda katı madde yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler nedeniyle çözeltideki iyonlar katı madde yüzeyine adsorblanır ve böylece yüzey bir elektrik yükü kazandığı için yüzeyin elektriksel potansiyelinin olduğu söylenir. Coulomb kanununa göre katı yüzeyi zıt yüklü iyonları çeker ve yüzey civarında iyon konsantrasyonu artar. Çözelti içerisindeki zıt

işaretli denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka oluştururlar ve katı yüzeyin elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar.

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon ve elektronlar) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler dikkate alınmalıdır [53].

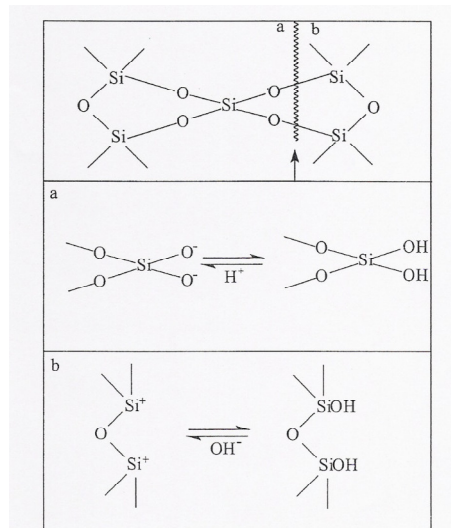
Zeta potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı taneye, bu tanelerin dağıtıldığı ortama ve bu ortamın pH'sına bağlıdır [54]. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu noktaya, sıfır yük noktası (izoelektrik nokta) denilmektedir. Kolloidal taneler üzerindeki elektrik yükünün varlığı elektroosmoz ve elektroforez olaylarıyla gösterilmektedir. Elektroforez, uygulanan bir elektrik alanın etkisiyle, yüklü kolloidal tanelerin hareketidir. Tane yükü, sıvı fazdaki yük ile dengelendiği için kolloidal karışımların net bir elektrik yükü olmadığı kabul edilmektedir. Sonuç olarak katı tane ile sıvı ara yüzeyinde "elektriksel çift tabaka" oluşmaktadır. Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar ara yüzeye elektrostatik olarak toplanırken, sistemde bir konsantrasyon farkı oluşur. Buna bağlı olarak da iyonlar tane yüzeyini terk ederek konsantrasyonun daha düşük olduğu bölgeye yayılır. Bu şekilde gerçekleşen sistem dengesinde tane yüzeyinde zıt yüklü iyonların konsantrasyonu fazla olup, katı-sıvı ara yüzeyinden itibaren tedrici olarak azalır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişimi, tane yüzeyindeki değişime göre daha az olmaktadır. Potansiyeldeki bu tedrici azalma "zeta potansiyel" olarak tanımlanmakta ve disperse sistemin kararlılığını göstermektedir [55].

2.3.1 Elektriksel Çift Tabaka

Yüzey asitliği, adsorpsiyon gibi yüzey reaksiyonları ile yakından ilgilidir ve hidroksil içeren katıların önemli bir özelliğidir. Çift tabakanın yapısı, yük yoğunlukları, sıfır yük noktası (izoelektrik nokta), çift tabakanın diferansiyel kapasitesi ve ara yüzey gerilimi gibi bilgiler, çift tabaka özelliklerine dayanarak elde edilebilir. Elektriksel çift tabaka modeli, yüklü bir kolloidin çevresindeki iyonik atmosferi anlamak ve elektriksel itme

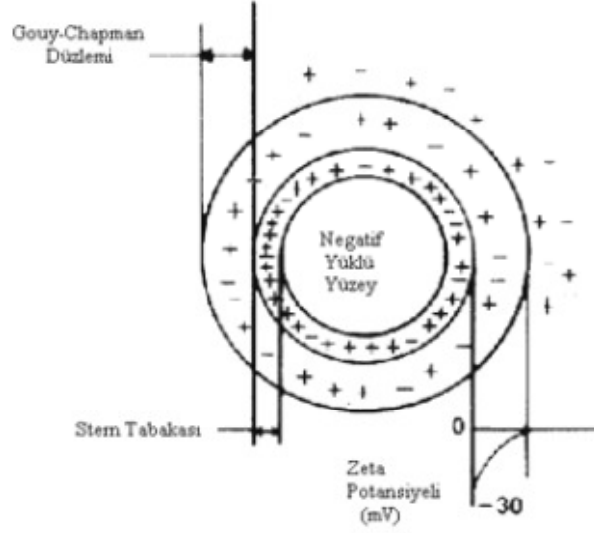
kuvvetlerinin nasıl meydana geldiğini açıklamak için kullanılır. Elektriksel çift tabaka iki bölgeden ibarettir: Sabit tabaka ve diffuzlenmiş tabaka. Bu iki kısım arasında “kayma düzlemi” veya “kayma yüzeyi” bulunur. Dışarıdan uygulanan elektriksel veya mekanik kuvvetler, sabit tabaka ve difuz tabakasının relatif hareketine sebep olur. Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve içinde bulunduğu su çeşitli iyonları içeren bir çözelti halini alır (Şekil 2.10). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyiyle zıt işaretli iyonlar, mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarından artarken, bazılarınınki ise azalır.

Genel olarak ara yüzeydeki yük dağılımının tanımlanması Gouy ve Chapman tarafından geliştirilen model esasına göre kurulmuş, Stern ve Graham tarafından geliştirilmiştir. Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar, mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütesinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığında bir mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar.



Şekil 2.10 Sulu çözeltide bulunan bir mineral üzerinde, elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma

Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olur buna yaygın olarak Gouy Tabakası denilmekle beraber Difüz, Gouy-Chapman veya Shear Tabakası da denilmektedir. Gouy Tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Uzun mesafelerde azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir.



Şekil 2.11 Zeta Potansiyelinin Oluşumu ve Elektriksel Çift Tabaka (<http://www.zeta-reader.com/images/graph01.gif>) [56]

Elektriksel çift tabaka modeli adsorpsiyon, yüzey asitliği gibi yüzey olaylar ile yakından ilgilidir (Şekil 2.11). Hidroksil içeren katılar için önemlidir. Çift tabaka yapısı, yük yoğunluğu, sıfır yük noktası, çift tabakanın diferansiyel kapasitesi ve ara yüzey gerilimi çift tabakanın özelliklerinden bulunabilen değerlerdir.

2.3.2 Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri

Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan dört temel yöntem vardır. Bunlar;

- Elektroforez yöntemi
- Elektroozmoz yöntemi
- Akım Potansiyeli yöntemi
- Sedimentasyon (Çökeltme) Potansiyeli yöntemleridir.

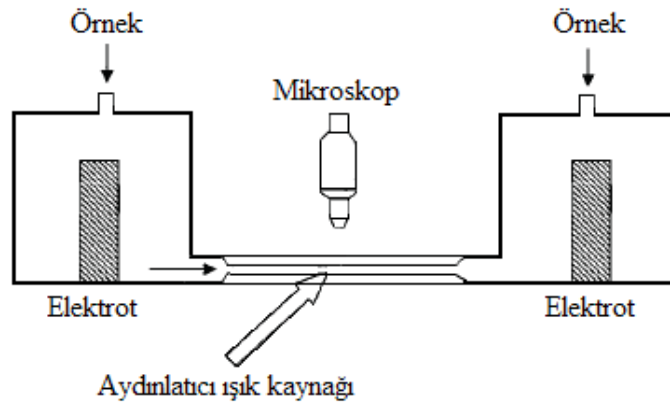
2.3.2.1 Elektroforez

Uygulanan elektrik alanının etkisi altında bir çözeltilerdeki yüklü yüzeye sahip taneciklerin adsorplanmış iyonlarla birlikte hareketine elektroforez denir. Bir elektroforez hücresi giriş ve çıkış musluğu bulunan bir yatay cam tüpten ve her iki ucunda bulunan birer elektrottan oluşur. Platin siyah elektrotlar 10^{-3} ile 10^{-2} mol.dm⁻³ aralığındaki tuz konsantrasyonlarında kullanılır ya da Ag/AgCl ya da Cu/CuSO₄ gibi uygun reversibl elektrotlar da gaz devrini önlemek için kullanılmalıdır. Şekil 2.12’de mikroelektroforez hücresi düzlemi gösterilmiştir. Partikülün mobilitesi hücredeki “sabit düzlem”de incelenir, burada hücrenin yüklü yüzeyinden kaynaklanan sıvı elektro-osmotik akışı sıvı geri dönüş akışı ile dengelenmektedir. Silindirik bir hücre için, sabit düzlem tam yeri genişlik/derinlik oranına bağlıdır.

Elektroforetik mobilite bir partikül sabit bir mesafede harekete başladığı andan itibaren hesaplanır. Zeta potansiyel, ζ (kayma düzlemindeki potansiyel), küresel partiküller için Smulochowsky eşitliği kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\mu_e = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (2.2)$$

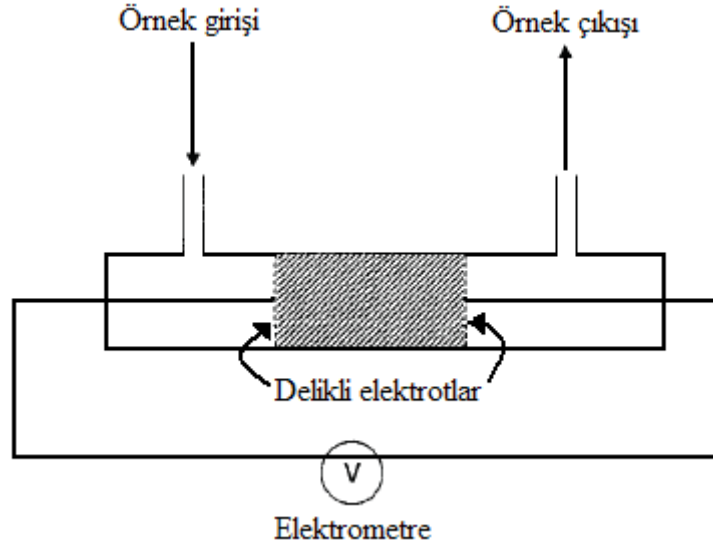
μ_e uygulanan belirli bir potansiyel altındaki mobilite, ε elektrolit ortamının elektriksel geçirgenliği ve η ortamın viskozitesidir. Elektroforetik ölçüm temelli cihazlar ince partiküllerin zeta potansiyellerinin belirlenmesinde daha uygundur.



Şekil 2.12 Mikroelektroforez hücresi dikey düzleminin şeması

2.3.2.2 Akış Potansiyeli

Bir gözenekli tıkaçın kapilerindeki sıvı elektriksel çift tabakanın hareketli kısmı tarafından verilen bir net yükü taşır. Sıvı kapilerin ya da tıkaçın içinden aktığında bir akış akımına ve dolayısıyla bir potansiyel farkına yol açar. Akış potansiyellerini çalışmak için uygun bir aparat Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 13 Akış potansiyeli ölçümü için kullanılan bir aparatın şeması

Akış potansiyeli elektrometreler yerine mikrometreler kullanılarak ölçülebilir. Elektrot polarizasyonunu en aza indirmek için, alternatif akış akımı pistonlu bir pompa tarafından tıkaçın içinden sıvının zorlanır.

E , kapilerin genelinde gelişmiş potansiyel farkı, p uygulanan basınç farkıysa, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E = \frac{\epsilon p \zeta}{\eta K_0} \quad (2.3)$$

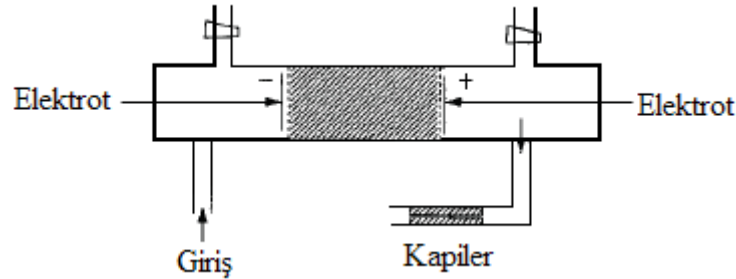
Burada a kapilerin yarıçapı, l uzunluğu, ϵ ortamın elektriksel geçirgenliği, ζ zeta potansiyel, η ortamın viskozitesi ve K_0 elektrolit çözeltisinin iletkenliğidir.

2.3.2.3 Elektro-osmoz

Bu teknik elektrik alan uygulanan sabit yüklü bir yüzeyde, sıvının hareketini içerir. Deneysel olarak, zeta potansiyeli Şekil 2.14’deki gibi bir aparat vasıtasıyla ölçülebilir.

Potansiyel farkı elektrotlar tarafından sağlanır şematik olarak gösterildiği gibi tüp boyunca sıvı taşınması kapiler içindeki bir hava kabarcığıyla izlenmektedir.

25 °C deki su için, yüzey potansiyeli (ψ_0) 100 mV ise 1500 V/cm bir alan üretmek için gerekli olan hız 1 cm/s dir.



Şekil 2. 14 Elektroosmoz ölçümlerinde kullanılan kapiler metodunun şeması

2.3.2.4 Sedimentasyon Potansiyeli

Yüklü partiküller yerçekimi etkisiyle çökerken durağan akışkana göre hareket ettikleri sırada bir elektrik alanının oluşmasına dayanır. Bu tekniğin, bazı limitleri olduğundan zeta potansiyel belirlemede en az kullanılan tekniktir.

2.3.3 Zeta Potansiyelin Hesaplanması

Bir sıvı içerisinde dağılmış olan parçacıklar genellikle yüzeylerinde bir yük taşırlar. Eğer sıvıya bir elektrik alan uygulanırsa bu yüklü parçacıklar uygulanan alanın pozitif ya da negatif kutbuna doğru hareket ederler. Onların seçtiği yön taşıdıkları yükün işaretini net bir şekilde gösterir ve geçiş hızları da taşıdıkları yükün büyüklüğü ile orantılıdır. Böylece belirli bir elektrik alanın etkisi altında ölçülen parçacık hızı ve yönü kullanılarak mobilite (μ_e) ve zeta potansiyeli (ζ) hesaplanabilir.

Mobilitenin hesaplanması basit ve doğrudan olmasına rağmen zeta potansiyelinin değerinin bulunması seçilen teorik modele göre zorluklar içerir. Farklı çözelti şartlarında iki farklı örnek için aynı mobilite ölçülürken zeta potansiyeli tamamen farklı olabilir. Çünkü zeta potansiyeli itme kuvvetlerinin direk ölçümüdür.

Zeta potansiyeli ve mobilite arasındaki ilişki seçilen teorik modele bağlıdır. Belirli zeta potansiyeline sahip standart bir madde olmadığı gibi, mobileden bağımsız bir zeta

potansiyeli hesabı da yoktur. İki klasik limitle sonuçlanan iki klasik model vardır. Bunlar Smoluchowsky ve Hückel eşitlikleridir. Her iki model birbirine κa değeri limitleriyle zıttır.

$$\text{Hückel limiti} \quad \mu_e = (2\varepsilon\zeta)/(3\eta) \quad \kappa a \ll 1 \quad (2.4)$$

$$\text{Smoluchowsky limiti} \quad \mu_e = \varepsilon\zeta/\eta \quad \kappa a \gg 1 \quad (2.5)$$

Bu eşitliklerdeki ε ortamın elektrik geçirgenliği, η parçacığın dağılmış olduğu sıvının viskozitesidir. a kinetik birimin çapı olarak tanımlanır ve iyonlarla hareket eden tabakanın çapı olarak da bilinir. κ değeri ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\kappa^2 = \frac{F^2 \sum C_i Z_i^2}{\varepsilon RT} \quad (2.6)$$

Burada C_i ve Z_i iyonunun konsantrasyonu ve değerliğini, F Faraday sabitini, R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı gösterir. Hayli polar sıvılarda ve suda dispers olmuş pek çok parçacık için Hückel limitini sağlamak neredeyse mümkün değilken, Smoluchowsky limitinin de tamamen sağlandığı düşünülemez. 100-1000 nm arasındaki boyutlara sahip koloidal parçacıklar için κa değeri, 10^{-3} M potasyum klorür içinde, 10 ile 100 arasında değişir. κa değerini 1'den büyük tutma şartı sulu çözeltilere tuz eklenerek daha kolay sağlandığından Smoluchowsky eşitliği daha çok kullanılır. Doğru zeta potansiyeli ölçümleri için özellikle ölçümlerin 10^{-3} - 10^{-2} M'lık KCl ya da NaCl çözeltileri içinde yapılması tavsiye edilir.

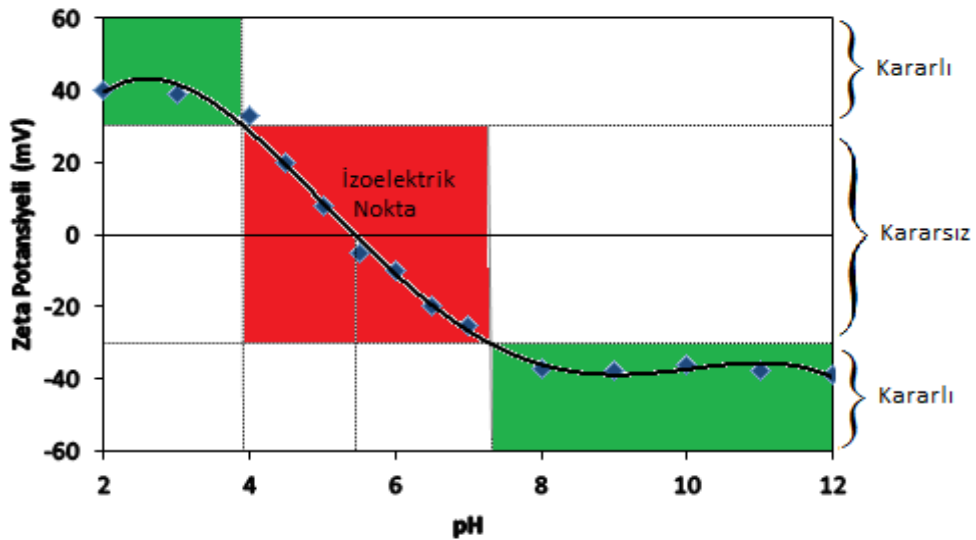
2.3.4 Zeta Potansiyeli Etkileyen Faktörler

2.3.4.1 pH

Sulu ortamda örneğin pH'si zeta potansiyelini etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Çözeltinin pH değeri belirli olmadığı durumlardaki zeta potansiyel değeri neredeyse anlamsız bir sayıdır. Süspansiyondaki bir partikülün zeta potansiyelinin negatif olduğunu düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yük kazanma eğilimine girerler. Eğer bu süspansiyona asit eklenirse yük nötralize edilerek yüksüz bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi pozitif

yüklenmeye neden olacaktır. Böylece pH'ye karşı zeta potansiyeli grafiğindeki eğri yüksek pH'lerde negatif düşük pH'lerde pozitif olacaktır. Grafikteki bir nokta sıfır zeta potansiyelinden geçebilir. Bu nokta izoelektrik nokta olarak isimlendirilir ve pratikte çok önemlidir. Bu nokta kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır.

Tipik bir pH'ye karşı zeta potansiyeli grafiği Şekil 2.15'da verilmiştir. Bu örnekte, örneğin izoelektrik noktası yaklaşık pH 5,5'dedir. Buna ilave olarak, grafik pH'nin 4'den küçük ve 7,5'den büyük olduğu değerlerde örneğin daha kararlı olduğunu tahmin etmekte kullanılabilir. Dispersiyonun kararlılığının düşük olduğu bölgeler, zeta potansiyelinin +30 ve -30mV arasında olduğu yani bu örnek için pH'nin 4 ve 7,5 arasında olduğu koşullardır [53].



Şekil 2. 15 Dispersiyonun izoelektrik noktasını ve kararlı olduğu bölgeleri gösteren pH'ye karşı zeta potansiyel grafiği

2.3.4.2 İyonların Etkisi

Çift tabakanın kalınlığı (κ^{-1}) çözeltideki iyonların konsantrasyonuna bağlıdır ve ortamın iyonik şiddetinden hesaplanabilir. Yüksek iyonik şiddette, daha çok sıkıştırılmış çift tabaka oluşur. İyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkiler. Al^{3+} gibi üç değerlikli bir iyon Na^+ gibi tek değerlikli bir iyon ile karşılaştırıldığında, çift tabakayı daha çok sıkıştırır.

İnorganik iyonlar iki yoldan biriyle yüklü yüzeye etkileşime girebilir: i) izoelektrik nokta üzerinde etkiye sahip olmayan spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu, ii) izoelektrik noktası değerinde değişikliğe yol açacak spesifik iyon adsorpsiyonu. Düşük konsantrasyonlarda partikül yüzeyine iyonların spesifik adsorpsiyonu, partikül dispersiyonunun zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bazı durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu ters yüzey yüküne yol açabilir.

2.3.4.3 Formülasyon Bileşeninin Konsantrasyonu

Formülasyon bileşeninin konsantrasyonunun zeta potansiyeline etkisi, maksimum kararlı bir ürün formüle etmede yardımcı olmak için bilgi verebilir. Bir örneğin zeta potansiyeli üzerine bilinen kirleticilerin etkisi, örneğin flokülasyona karşı ürün oluşturulmasında güçlü bir araç olabilir.

2.3.5 Zeta Potansiyelin Uygulama Alanları

Zeta potansiyel, parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyeli olup seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kimya, kozmetik, eczacılık, tıp gibi çok değişik alanlarda kullanılır [57]. Bu nedenle zeta potansiyel değerleri birçok sektörün Ürün Geliştirme ve Araştırma-Geliştirme birimlerinde, doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik sektöründe slip döküm yöntemiyle çamur hazırlama işlemlerinde süspansiyonun akışkanlık özelliklerinin ve dispersiyonunun kontrolünde (koagülasyonunun önlenmesinde) kullanılır.

Sol-Jel prosesi ile kaplama işlemlerinde çözelti hazırlama aşamasında yine homojen bir dağılım ve yapı elde edilebilmesi için katı partiküllerin en iyi disperse olduğu şartların (pH, elektrolit tipi ve miktarının tespiti vb) tespit edilmesinde yine zeta potansiyel çalışması yapılmaktadır.

Kaplama teknolojisinde genelde boya süspansiyonları ya sterik yada elektrostatik (yani zeta potansiyel ile) olarak stabilize edilmektedir. Örneğin bir metal yüzeye boya kaplama işlemi elektroforez yöntemiyle yapılabilir. Bu yöntem literatürde “elektroforetik depolanma” diye de adlandırılmaktadır. Pigment negatif yüke metal ise pozitif yüke sahip olup nanoboyutlu pigment taneleriyle istenilen kalınlıkta ve

homojenlikte kaplama yapmak mümkün olabilmektedir. Bu yöntemle özel amaçlı (örneğin paslanmaz boya) kaplama işlemi de yapmak mümkündür.

Kauçuk kaplama işlerinde elektroforez yöntemi kullanılmaktadır. Negatif sol parçacıklardan oluşan lateks, anot tarafından çekilerek anotta bulunan herhangi bir maddenin üzerinde toplanır. Yüksek kalitede lastik eldivenler bu metotla üretilmektedir. Madencilikte özellikle flotasyonla cevher zenginleştirme işleminde mineral için uygun sürfaktan seçiminde ve prosesin kontrolünde her zaman zeta potansiyel verilerinden faydalanılmaktadır. Boya imalatında boyayı oluşturan temel madde olan nanoboyutlu katı parçacıkların (pigmentlerin) çok iyi şekilde disperse edilmesi gerekir. Bu ise pigmentlerin maksimum zeta potansiyeli ile sağlanır.

Eczacılıkta, ilaç (tablet) hazırlama işleminde ilk aşamada ilaç kompozisyonu süspansiyon haline getirildikten sonra diğer aşamalara geçilmektedir. Nanoboyutlu ilaç parçacıklarının tablet içerisinde homojen dağılımın sağlanması için yine zeta potansiyel veriler önemli rol oynamaktadır.

Fiber teknolojisinde, pamuk, naylon, poliester, polietilen, yün vb esaslı fiberlerin boyanabilirliği ve ıslanabilirliği konularında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Boyanın anyonik, katyonik olmasına bağlı olarak, pamuk yüzeyine yapıştıktan sonra pamuk lifinin zeta potansiyelinde meydana gelen değişime göre pamuk ipliğinin boya molekülleri ile etkileşiminin ne derece kuvvetli olduğu yorumlanabilmektedir.

Kağıt endüstrisinde, kağıt süspansiyonları (pülpleri) bir koloidal sistemdir ve pülpün destabilizasyonu proses için çok önemlidir. Kağıt hammaddesi olan pülpdeki selüloz fiberlerin zeta potansiyeli üzerine pülp işleme teknolojisi, ağartma işlemi, pülpdeki diğer safsızlıklar ve selülozun elde edildiği ağaç tipinin önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Örneğin, ağartma ve rafinasyon işleminin derecesinin artmasıyla selülozun zeta potansiyelinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca kağıt atıksularının arıtılmasında özellikle kil esaslı dolgu maddelerinin (filler) yapısının göz önüne alınması gerektiği ve bunların zeta potansiyeline göre uygun koagülant ve/veya flokülant seçilmesi gerekmektedir.

Kozmetik endüstrisinde, krem gibi emülsiyon tip kozmetik ürünlerin iki türü vardır: Su içinde yağ ve yağ içinde su emülsiyonlarıdır. Bazı kozmetik ürünler de disperse halde üretilirler. Dolayısıyla bu dispersiyonun zaman içerisinde bozulmasına yol açan floklaşma ve çökelme gibi bir kısım istenmeyen durumların önlenmesi formülasyon işleminin esasını oluşturmaktadır. Bu sebeple yağ-su ara yüzey özelliklerinin (elektriksel yapısı, potansiyeli, yüzey gerilimi vb) kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu kontrollerde zeta potansiyel verileri önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla emülsiyon damlalarının zeta potansiyeli ölçülerek emülsiyon stabilitesinin bilimsel izahatına katkı sağlanmaktadır.

2.4 Dinamik Işık Saçılması

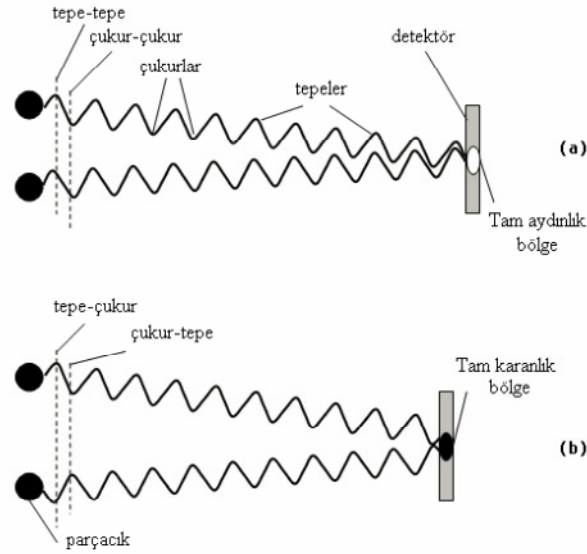
Bir çözelti içinde çözünmüş halde bulunan parçacıkların boyutunu ölçmek için kullanılan tekniklerden bir tanesi dinamik ışık saçılmasıdır [58]. Bu tekniğe farklı isimler verilmiştir ancak hepsi de aynı yöntemi ifade etmektedir:

- Dinamik Işık Saçılması (Dynamic Light Scattering - DLS)
- Foton Korelasyon Spektroskopisi (Photon Correlation Spectroscopy - PCS)
- Yarı Elastik Işık Saçılması (Quasi-Elastic Light Scattering - QELS)

DLS tekniğinde, parçacıklarda Brownian hareketi sonucu görülen hız değişimleri dolaylı olarak ölçülür ve bu bilgiden boyut hesaplanır. Brownian hareketi, bir sıvı ortam içindeki parçacıkların, çevredeki diğer parçacıkların bombardımanı (sürekli çarpışmaları) sonucu yaptıkları rastgele harekettir [59]. DLS tekniğinin kullanılabilmesi için Brownian hareketinin varlığı şarttır ve Brownian hareketin olmadığı sistemlerde DLS tekniği kullanılamaz.

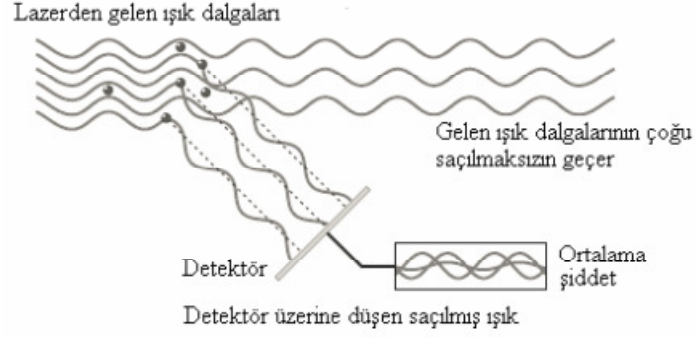
DLS tekniğinde, numune üzerine lazer ışığı gönderilir ve numune içindeki parçacıklardan saçılan ışık bir detektör üzerine düşürülür. Farklı yönlerde saçılan ışığın girişim yapması sonucu detektör üzerinde bir girişim deseni ortaya çıkar. Girişim, iki ya da daha fazla dalganın bir noktada üst üste gelmesi sonucu, dalgaların birleşerek tek bir dalga gibi davranması olayıdır [60]. Girişim sonucu dalgalar birbirini kuvvetlendirebilir ki buna yapıcı girişim denir veya birbirlerini zayıflatabilirler ki bu duruma da yıkıcı girişim denir. İki ışık dalgasının yapıcı girişime uğradığı nokta daha aydınlık olur; yıkıcı

girişim olan nokta ise daha karanlık olur. Şekil 2.16'da sadece iki parçacıktan saçılan ışınların bir detektör üzerine düşmesi ve burada aydınlık veya karanlık bölgelerin oluşması gösterilmiştir; Şekil 2.16(a)'daki dalgaların tepeleri ve çukurları ayrı ayrı birbirlerinin karşısında yer almakta ve böylece yapıcı girişim oluşmaktadır. Yapıcı girişim sonucu detektörün o bölgesi aydınlık görülür. Şekil 2.16 (b)'deki dalgalarda ise tepelerin karşısında çukurlar, çukurların karşısında tepeler yer almaktadır. Sonuçta yıkıcı girişim meydana gelir ve detektörün o bölgesi karanlık görülür. Şekildeki bölgeler tam aydınlık ve tam karanlık olarak gösterilmiştir. Ama çoğu zaman dalgalar girişim yaptığında ne birbirlerini tam olarak kuvvetlendirirler ne de tam olarak sönümlerler, sonuçta da tam aydınlık ve tam karanlık bölgeler yerine aradaki tonlar oluşur.



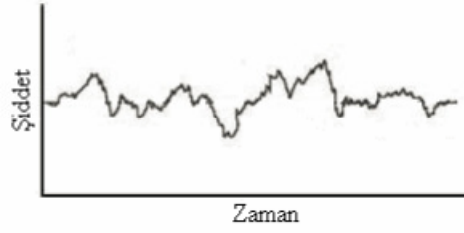
Şekil 2.16 İki parçacıktan saçılan ışınların, detektör yüzeyinde yaptıkları girişim görülmektedir. (a) yapıcı girişim sonucu aydınlık bölge, (b) yıkıcı girişim sonucu karanlık bölge.

Şekil 2.17'de çok sayıda parçacıktan saçılan ışınların oluşturduğu bir desen görülmektedir. Bir lazer kaynağından gelen ışık, çözelti içindeki parçacıklardan saçılmaya uğrarken gelen ışık dalgalarının çoğu saçılmadan geçse de bir kısmı parçacıklardan saçılarak detektör üzerine düşer.



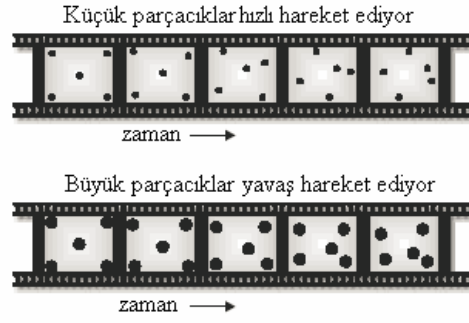
Şekil 2.17 Bir lazer kaynağından gelen ışık dalgalarının çözelti içindeki parçacıklardan saçılması.

Işığın şiddeti, detektör üzerinde belli bir anda belli bir değerdedir. Parçacıklar Brownian hareketi sonucu sürekli hareket ettiklerinden, saçılan ışık da sürekli değişir. Saçılan ışığın değişmesiyle girişim sonucu detektör üzerindeki ışık şiddeti de sürekli değişir. Bu nedenle detektörün algıladığı ışık şiddetinin zamana bağlı bir grafiği çizilirse, ışık şiddetinin zamanla değiştiği görülür (Şekil 2.18).



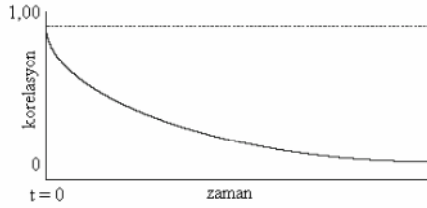
Şekil 2.18 Detektörün ölçtüğü ışık şiddetinin zamana bağlı grafiği.

Brownian hareketi nedeniyle hareket etmekte olan parçacıklar için şöyle bir kural vardır: Daha küçük parçacıklar, daha büyük olanlarına kıyasla daha hızlı hareket ederler. Örneğin eşit zaman aralıklarıyla bakıldığında, bir çözeltideki daha küçük parçacıklar daha büyük olanlara kıyasla daha hızlı hareket ettiklerinden daha çok yer değiştirirler (Şekil 2.19).



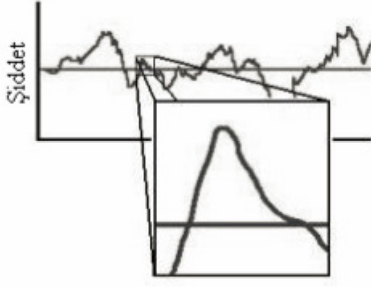
Şekil 2.19 Eşit zaman aralıklarıyla bakıldığında, bir çözeltideki daha küçük parçacıklar daha büyük olanlara kıyasla daha hızlı hareket ettiklerinden daha çok yer değiştirirler.

Şekil 2.19'daki komşu iki karedeki görüntüler birbirine ne kadar benziyorsa, aralarındaki korelasyon (uyum) o kadar yüksek demektir. Korelasyonun zamana bağlı bir grafiği çizilirse, $t=0$ anında korelasyon 1 olacaktır ve zaman geçtikçe azalarak bir süre sonra sıfıra gidecektir (Şekil 2.20). Parçacıklar için korelasyonun tamamen bozulması (yani sıfırlanması) için gerekli süre mili saniyeler mertebesindedir.



Şekil 2.20 İki görüntü tamamen aynıken korelasyon tam 1'dir, zaman geçtikçe azalır ve milisaniyeler sonra sıfıra iner. Dolayısıyla görüntüler arasında hiçbir benzerlik kalmaz.

DLS tekniğinde, parçacıkların Brownian hareketinden dolayı yaptıkları hareketi ölçmek için saçılan ışığın detektörde algılanan ışık şiddetinin değişmesine bakılır. Parçacıklar ne kadar küçükse saçılan ışığın şiddetinde görülen değişimler de o kadar hızlı olur. Şiddet-zaman grafiğine büyük ölçekte bakıldığında, bir rastgelelik olduğu gözlenir. Fakat küçük zaman aralıklarında bakıldığında, değişimin düzgün ve sürekli olduğu görülür. Yani, parçacıklar ilk konumlarına göre çok az yer değiştirmişlerdir ve bir parçacığın başlangıç anındaki konumu geriye gidilerek bulunabilir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Saçılan ışığın şiddetinin zamana bağlı grafiğinde büyük ölçekte bakıldığında rastgelelik görülürken, küçük zaman aralıkları için değişim düzgün ve sürekli.

DLS tekniğinde, ışık saçılmasıyla oluşan ışık şiddetinin zamanla değişmesi ölçülerek ham veri elde edilir. Bu ham verilerin analiziyle difüzyon katsayısı bulunur ve viskozite ölçümleriyle hidrodinamik çapı Stokes-Einstein eşitliğinden hesaplanır.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (2.7)$$

Burada, k, Boltzmann sabiti ($1,38054 \times 10^{-16}$ erg/derece); T, Kelvin sıcaklığı; η , çözücünün viskozitesi; D, difüzyon katsayısı ve R_h küresel partiküllerin hidrodinamik çapıdır.

Işık saçılımı türbidite (T) ile tanımlanır.

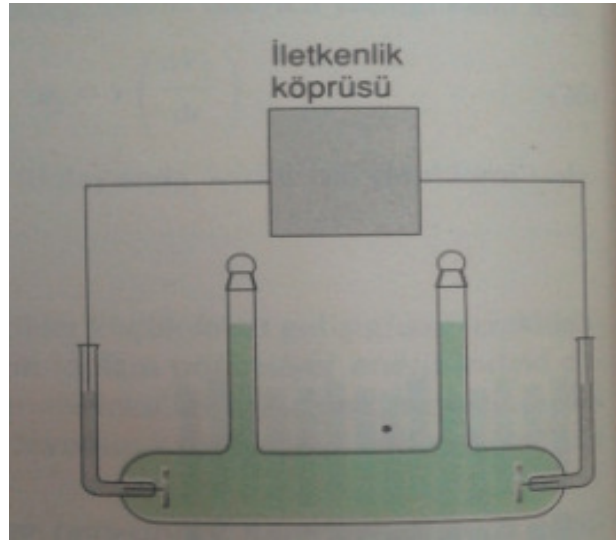
Türbidite, 1 cm çözeltiden geçen ışığın saçılması nedeniyle, şiddetindeki fraksiyonel azalmadır. Türbidite veya bulanıklık partiküllerin büyüklüğüne ve konsantrasyonuna bağlıdır. Aynı zamanda türbidite, dispers fazın verilen bir konsantrasyonda liyofilik kolloidin molekül ağırlığı ile orantılıdır.

2.5 Çözeltilerin Elektrik İletkenliği

Moleküler hareketin tabiatının daha derinlemesine araştırabilmesi, serbest iyonlar içeren ve elektrolit olarak adlandırılan çözeltilere daldırılan iki elektrot arasına bir potansiyel farkı uygulanarak çözelti içinden sürüklenebilen iyonların hareketi incelenerek sağlanabilir.[61]

2.5.1 İletkenlik ve Öziletkenlik

İyonların hareketini incelemek için kullanılan temel ölçme, çözeltinin elektriksel direnci (R) üzerinden yapılır. Elektrikle ilgili standart bilgi veren metinlerde de açıklandığı gibi, direncin ölçülmesinde kullanılan standart teknik, bir direnç köprüsünün bir kolunu bir iletkenlik hücresi ile birleştirmek ve denge noktasını bulmaktır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Bir elektrolit çözeltisinin öz iletkenliğini ölçmede kullanılan iletkenlik hücresi

Bir çözeltinin iletkenliği (G), R direncinin tersidir : $G=1/ R$. Direnç birimi ohm (Ω) ile ifade edildiğinde, iletkenlik birimi Ω^{-1} olarak ifade edilir. İletkenlik birimi olarak genellikle siemens (S) kullanılmaktadır ve $1 S=1 \Omega^{-1}$ dir. Numunenin elektrik iletimi / uzunluğu ile azalır ve A kesiti ile artar. Bu sebeple iletkenliği ;

$$G = \frac{kA}{l} \quad (2.7)$$

olarak yazabiliriz. Burada k öz iletkenliktir. Elektrik iletimi siemens ve boyutlar metre olarak alınırsa öz iletkenlik, k 'nın SI birimi metre başına siemens ($S m^{-1}$) olur.

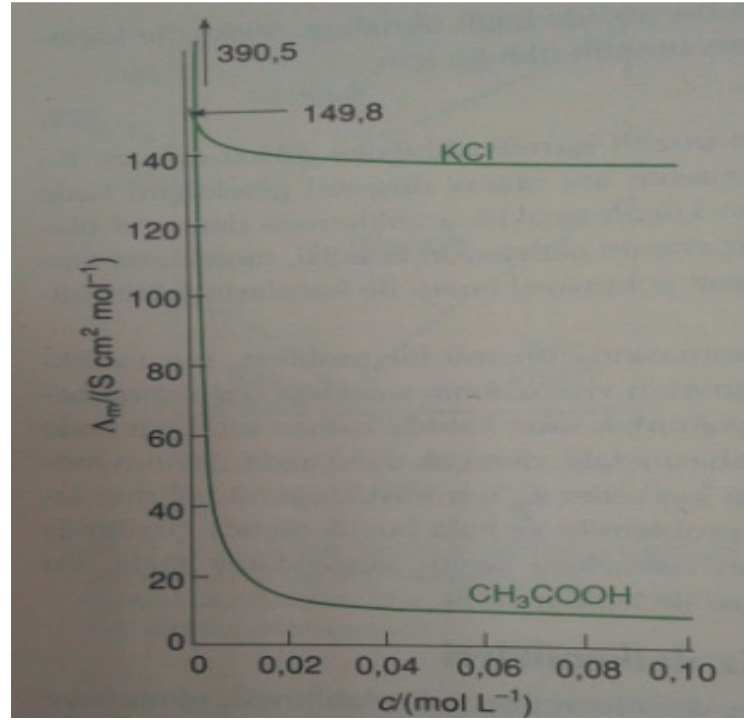
Bir çözeltinin öz iletkenliği mevcut iyonların sayısına bağlıdır ve molar öz iletkenlik (Λ_m)

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} \quad (2.8)$$

olarak tanımlanır. Burada c ilave edilen elektrolitin molar konsantrasyonudur. Molar iletkenliğin SI birimi mol başına siemens metrekaredir ($\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$) ve tipik değerleri $10 \text{ mSm}^2\text{mol}^{-1}$ (burada $1\text{mS}=10^{-3}\text{S}$) civarındadır.

k elektrolitin konsantrasyonu ile doğru orantılı olsaydı, elektrolitin molar öz iletkenliği konsantrasyondan bağımsız olurdu. Bununla beraber, uygulamada molar öz iletkenliğin konsantrasyonla değiştiği görülmüştür. Bu değişimin bir sebebi, çözültide iyonların sayısının elektrolitin konsantrasyonu ile doğru orantılı olmayışdır.

Molar öz iletkenliklerin konsantrasyona bağlılığı, iki sınıf elektrolitin varlığını içerir. Bir kuvvetli elektrolitin özelliği, onun konsantrasyonu yükselirken molar öz iletkenliğinin çok az düşmesidir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Molar öz iletkenliklerinin konsantrasyonla değişimi: a) Tipik bir kuvvetli elektrolitin (KCl sudaki çözeltisi) ve b) Tipik bir zayıf elektrolitin (CH_3COOH sudaki çözeltisi)

Bir zayıf elektrolitin özelliği ise molar öz iletkenliği sıfıra yakın konsantrasyonlarda normal iken konsantrasyon yükseldikçe hızlı bir şekilde düşmesidir. Elektrolitlerin sınıflandırılması, çözünen kadar kullanılan çözücüye de bağlıdır.

2.5.2 Kuvvetli Elektrolitler

Kuvvetli elektrolitler çözültide hemen hemen tamamen iyonlaşan maddelerdir; iyonik katılar ve kuvvetli asitler kuvvetli elektrolitlerdir. Onların tamamen iyonlaşmasının bir sonucu olarak çözültideki iyonların konsantrasyonu çözünen kuvvetli elektrolitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

2.5.3 Zayıf Elektrolitler

Zayıf elektrolitler çözültide tamamen iyonlaşmazlar, CH_3COOH ve NH_3 gibi zayıf Bronstead asit ve bazları zayıf elektrolitlerdir. Öz iletkenlik, çözültideki iyonların sayısında ve bu nedenle de elektrolitin iyonlaşma derecesine (α) bağlıdır. İyonlaşma derecesi (α); Bir çözültinin belli bir konsantrasyonda ve belli bir sıcaklıkta iyonlaşan moleküllerin iyonlaşmamışlara oranıdır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan PSDA, sodyum difenilamino-4-sulfonatın, amonyum persulfat ile kimyasal oksidasyon yöntemiyle elde edilen polimerinin amonyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Çözeltilerin pH lerini ayarlamak için, hidroklorik asit (HCl, Merck, %37), sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich) kullanılmış; zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü ölçümlerinde analitik saflıkta potasyum klorür (KCl, Merck), sodyum klorür (NaCl, Merck), sodyum asetat (NaCOOCH₃, Merck), Potasyum karbonat (K₂CO₃, Merck) ve kalsiyum klorür (CaCl₂, Sigma-Aldrich) kullanıldı. Bütün çözeltiler, millipore dan geçirilmiş deiyonize su ile hazırlandı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Partikül Büyüklüğü ve Zeta Potansiyel Ölçer

Çalışmada PSDA agregatların büyüklüklerinin ölçümleri dinamik ışık saçılması yöntemiyle, Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer cihazı ile yapıldı. PSDA agregatların zeta potansiyellerinin ölçümleri Brookhaven ZetaPALS Zeta Analyzer cihazı ile yapıldı. Bu iki cihaz tek bir cihaz olarak birleştirilmiş haldedir (Şekil 3.1). Zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü ölçümü sırasında pH ölçümü için Thermo Scientific ORION 5 Star pH Metre kullanıldı.



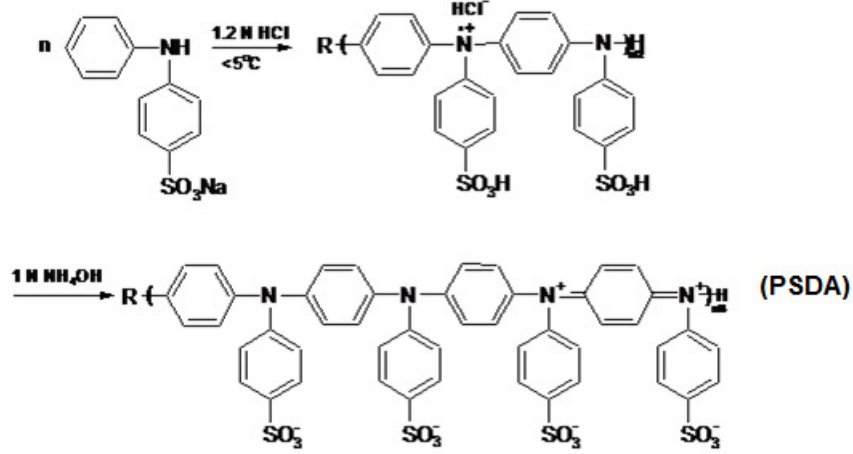
Şekil 3. 1 Kullanılan partikül büyüklüğü ve zeta potansiyel ölçer

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

PSDA agregatlarının yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX System ve ZEISS EVO MA 10 kullanıldı. STEM ölçümlerinde örnekler karbon kaplı bakır gridlerin üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutuldu. PSDA iletken olduğu için, örneklerin üzerine herhangi bir iletken madde kaplanmadı.

3.3 Deneysel Yöntemler

Sentezlenen PSDA, sodyum difenilamino-4-sulfonatın amonyum persulfat ile kimyasal oksidasyon yöntemiyle elde edilen asidik polimerin amonyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilmesi sonucunda elde edildi. Sentez süresi boyunca reaksiyon ortamından azot gazı geçirildi. Şekil 3.2'de polimerin sentez aşamaları verildi.



Şekil 3. 2 PSDA polimerinin sentez aşamaları

3.3.1 Partikül Büyüklüğü Ölçümleri

PSDA polimerinin farklı konsantrasyonlarda, farklı pH'lerde ve farklı tuzlarla partikül büyüklükleri 25°C 'de ölçüldü. Ortalama partikül büyüklüğü ve dağılımlarını incelemek için, polimerin iki kere destillenmiş su ile koloidal çözeltileri hazırlandı. Ölçümler sırasında dispersiyonun homojen ve berrak olmasına ve hava kabarcığı olmamasına dikkat edildi.

Hazırlanan çözeltilerin HCl ve NaOH çözeltisi ile pH değerleri değiştirilerek 25°C 'de hidrodinamik yarıçapları (R_h) ölçüldü. Bütün ölçümlerde 660 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanıldı.

3.3.2 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Bu çalışmada PSDA polimerinin geniş bir pH aralığında, çeşitli konsantrasyonlarda NaCl, KCl, CaCl_2 , K_2CO_3 ve NaCOOCH_3 çözeltilerindeki zeta potansiyelleri ve iletkenlikleri 25°C 'de ölçüldü. Bütün ölçümlerde 660 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanıldı. Çözeltilerin pH değerleri, HCl, NaOH veya KOH ile ayarlandı. Zeta potansiyel hesaplamalarında Smoluchowsky eşitliği kullanıldı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 PSDA Çözeltilerine Tuz Cinsinin Etkisi

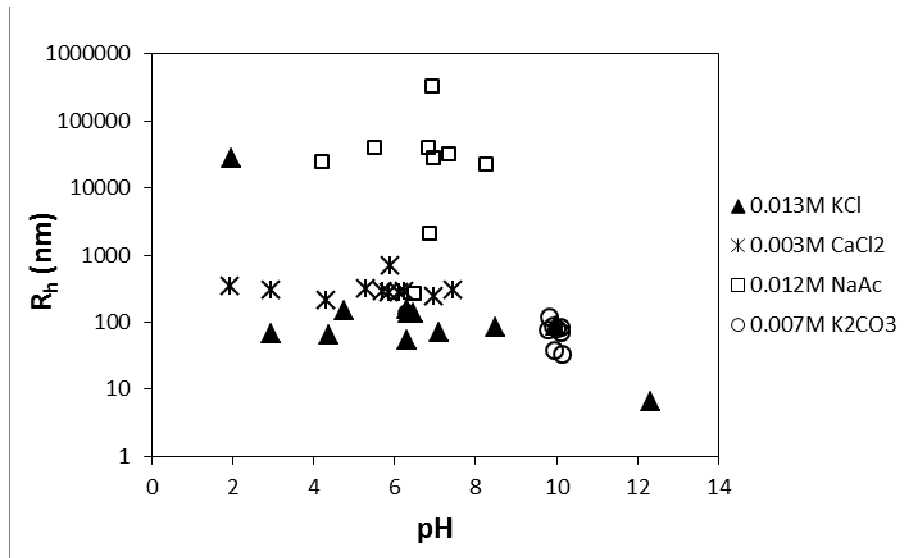
Asit ya da baz eklenmeden, sadece PSDA' nın suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltinin hemen hemen nötral olduğu görüldü (pH 6.3). Sulu çözeltilerine eklenen tuzun cinsinin etkisini görmek amacıyla PSDA' nın sulu çözeltilerine iyonik şiddetleri aynı olacak şekilde KCl, CaCl₂, NaCOOCH₃ ve K₂CO₃ tuzları ilave edildi. Bu çözeltilerin pH si asit (HCl) ve baz (KOH) ilavesi ile değiştirilerek oluşturulan yeni çözeltilerin hidrodinamik yarıçapları, zeta potansiyelleri ve iyonik iletkenlikleri ölçüldü. pH değişimi sırasında tuz miktarı değiştirilmedi. Tuz içeren çözeltilere asit ilavesi ile pH de meydana gelen düşmenin hesaplanandan daha az ölçüldüğü görüldü. Bu, ortama eklenen protonların PSDA tarafından tutulduğunu ya da indirgenliğini göstermektedir. Ortama baz ilave edildiğinde de pH' nin hesaplanan değere kadar artmadığı görüldü. Bu sonuç da ortamdaki serbest hidroksil iyonlarının polimer tarafından tutulduğunu ya da oksitlendiğini göstermektedir. PSDA' nın elektroaktif bir polimer olduğu ve pil yapımında kullanılma potansiyelinin olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.1. Hidrodinamik Yarıçap (R_h)

Nötral (pH 6.3) PSDA çözeltilerine, aynı iyonik şiddete sahip olacak şekilde KCl, CaCl₂, NaCOOCH₃ veya K₂CO₃ katıldıktan sonra asit veya baz ilave edilmesi sırasında ortamda oluşan agregatların partikül büyüklüğünde (R_h) meydana gelen değişim, dinamik ışık saçılması yöntemiyle ölçülmüş ve Şekil 4.1 de verilmiştir.

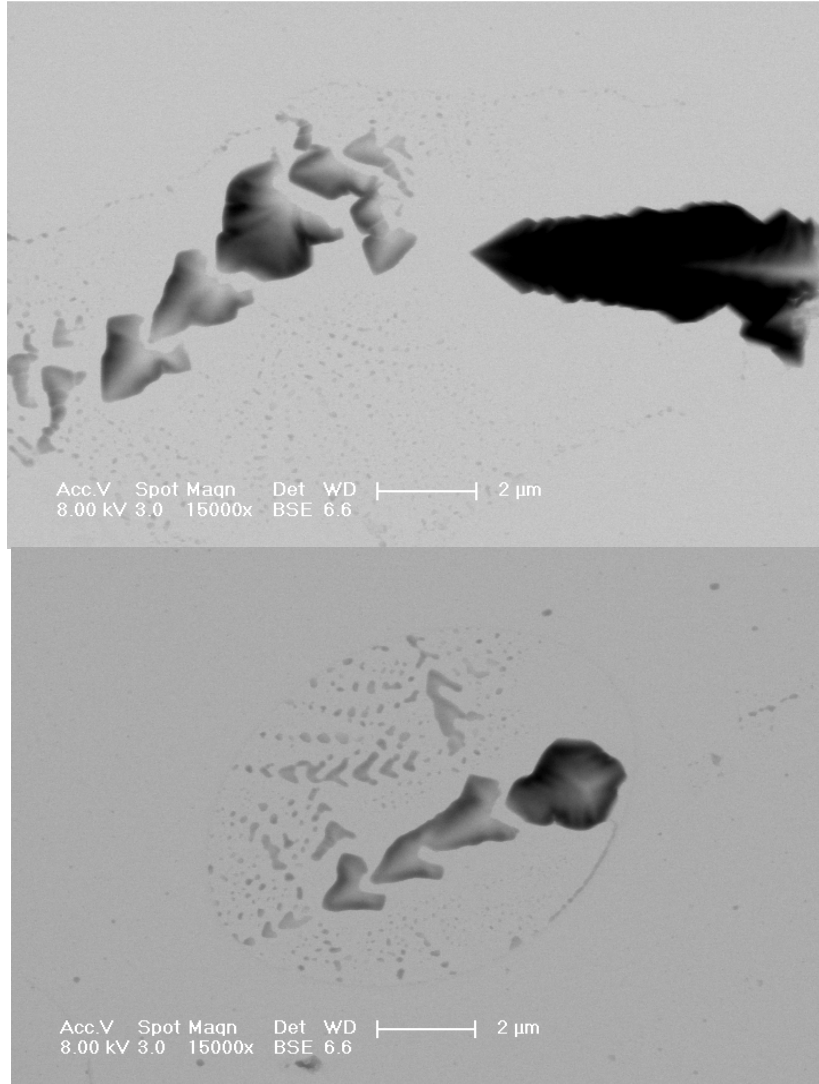
PSDA' nın, pH 2 ve pH 12 deki değerler hariç tutulduğunda, K^+ ve Cl^- iyonlarının varlığında yaklaşık 100 nm büyüklüğünde agregatlar oluşturduğu görülmektedir. Çok asidik çözeltilerde (pH 2) hidrodinamik yarıçap 20 μm olarak ölçülmüştür. KCl içeren çözeltilerde pH 12 e ulaştığında hidrodinamik yarıçap 7 nm olarak ölçüldüğü için, ortamdaki agregatların çok bazik ortamda (pH 12) parçalandığı söylenebilir. PSDA, Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarının varlığında, pH 2 - 8 aralığında yaklaşık 300 nm büyüklüğünde agregatlar oluşturmaktadır. Ca^{2+} iyonunun molar konsantrasyonu daha az olmasına rağmen, +2 yükü sayesinde iki ayrı zincire iyonik kuvvetlerle bağlanma özelliğine sahiptir. Bu yüzden, kalsiyum iyonlarının farklı polimer zincirlerindeki negatif yüklü sülfon gruplarına bağlanmak suretiyle, bu polimer zincirlerininin daha büyük agregatlar oluşturmaya yol açmış olmalıdır.

Diğer tuzların varlığında ise PSDA çözeltilerine asit ilavesiyle pH 2' e getirilememiştir. Bu durum tuzların zayıf asit kuvvetli baz tuzu olması nedeniyle ortaya çıkmıştır. Çünkü çözelti ortamına eklenen protonlar zayıf asit anyonunu nötralleştirerek nötral asit molekülleri oluşturmaktadır.



Şekil 4.1 PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, $CaCl_2$, CH_3COONa ve K_2CO_3 içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile hidrodinamik yarıçapının değişimi

NaCOOCH_3 içeren PSDA çözeltilerinde asit ya da baz eklenmeden pH 6.8 olarak ölçülmüş ve bu koşullarda oluşan agregatların boyutlarının 2 000 nm civarında olduğu görülmüştür. Asit ilavesiyle hidrodinamik yarıçap önce 200 nm' e düşmüş sonra asit ilavesine devam edildiğinde 20 000-30 000 nm' e kadar yükselmiştir. Baz ilavesiyle hidrodinamik yarıçap çok fazla artarak 20 000-100 000 nm civarına çıkmıştır. Çözeltinin pH' si, eklenen asit veya bazdan beklenen değerlerde değil, nötrale daha yakın değerlerdedir. Örneğin çözeltiliye eklenen asit ile pH 2 olması gerekirken, 4.2 olarak, eklenen baz ile pH 12 olması beklenirken 8.3 olarak ölçülmektedir. Daha az asit ve baz ilavesiyle pH 7 civarında kalmaktadır. Bu nedenle alınan ölçümlerin tampon sistem oluşturularak pH 7 olan sabit bir pH de alındığı kabul edilebilir.



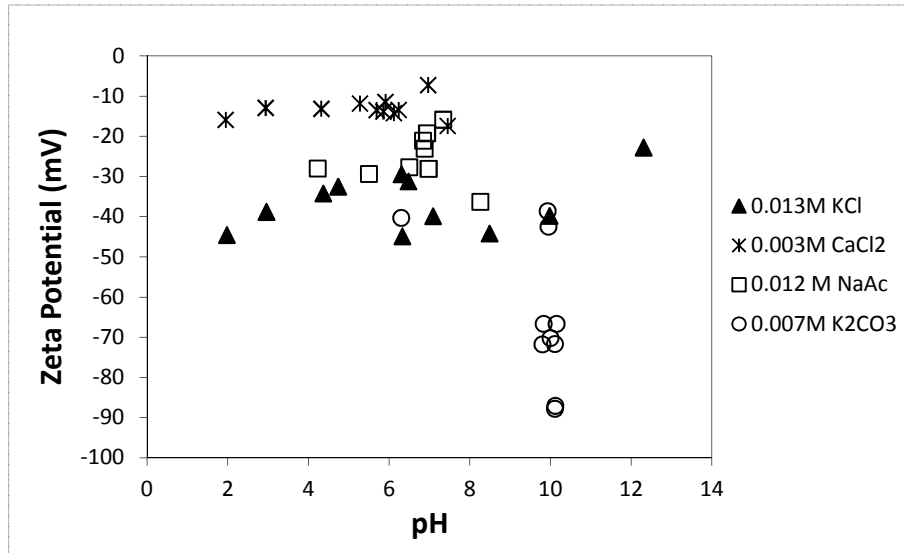
Şekil 4.2. 0.1M NaCOOCH_3 içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 7)

Dinamik yarıçap ölçümleri ile sabit pH de, asit ya da baz ilavesiyle partiküllerin büyüdüğü tespit edilmesine rağmen oluşan partiküllerin şekilleri hakkında da bir fikir edinebilmek için NaCOOCH_3 içeren PSDA çözeltilerine baz eklenerek pH 7 de SEM görüntüleri alındı ve Şekil 4.2 de verildi. Oluşan yaprak şeklindeki ya da diken şeklindeki agregatların, bir uçlarının sivri olduğu, bir eksene göre simetrik oldukları, ardarda dizilmeye meyilli oldukları görülmektedir. Kuruyan damlacık şeklindeki alttaki görüntüde, bu dizilimin, agregatların sivri uçları damlanın dış yüzeyine dönük olacak şekilde yerleştiğini göstermektedir. Bu durum, ilk partikülün damlanın yüzeyinde, yüzey gerilimi ya da buharlaşan suyun çekim kuvveti nedeniyle oluştuğunu sonra diğer partiküllerin bunların yönlendirmesiyle oluştuğunu düşündürmektedir. Bu deneylerin sonucu olarak, PSDA çözeltilerinden NaCOOCH_3 tuzu eklenerek, 1-2 μm büyüklüğünde, kendiliğinden düzenlenmiş yaprak şeklinde partiküller elde edilebileceği görülmektedir. K_2CO_3 içeren PSDA çözeltilerinin pH si asit ya da baz ilave edilmeden 10 olarak ölçülmüştür. Yine zayıf asit kuvvetli baz tuzu olan K_2CO_3 suda çözüldüğünde kuvvetli bazik bir çözelti vermektedir. Asit ilavesi ile pH 2 olması beklenirken çözeltinin pH 6.3 olarak, pH 3 olması beklenirken pH 10 olarak ölçülmektedir. Bu, PSDA+ K_2CO_3 sisteminin pH 10 için iyi bir tampon çözelti olduğunu göstermektedir. Bu değişim sırasında hidrodinamik yarıçap pek fazla değişmeyip 80 nm civarında kalmakta, en düşük pH de (pH 6.3) 140 nm e çıkmaktadır (Şekil 4.1).

4.1.2. Zeta Potansiyel

Nötral (pH 6.3) PSDA çözeltilerine, aynı iyonik şiddete sahip olacak şekilde KCl, CaCl_2 , NaCOOCH_3 veya K_2CO_3 katıldıktan sonra asit veya baz ilave edilmesi sırasında ortamda oluşan agregatların zeta potansiyellerinde meydana gelen değişim, Şekil 4.3 de verilmiştir. KCl içeren çözeltilerde -30 mV olan başlangıçtaki zeta potansiyel değeri, asit ilavesiyle düşerek -45 mV a düşmüştür. Bu kadar fazla negatif zeta potansiyel değerleri partiküllerin birleşerek daha büyük agregatlar oluşturmaya engel olmaktadır. pH düştükçe, zeta potansiyeli pozitif doğru artmayıp daha negatif değerlere düştüğü için, Şekil 4.1' deki pH 2' de ölçülen yüksek hidrodinamik yarıçap da göz önünde bulundurulduğunda, PSDA agregatlarının birleşerek, negatif yüklü büyük agregatlar oluşturduğu anlaşılmaktadır. Baz ilavesiyle önce pH 9 da -40 mV a düşmüş sonra

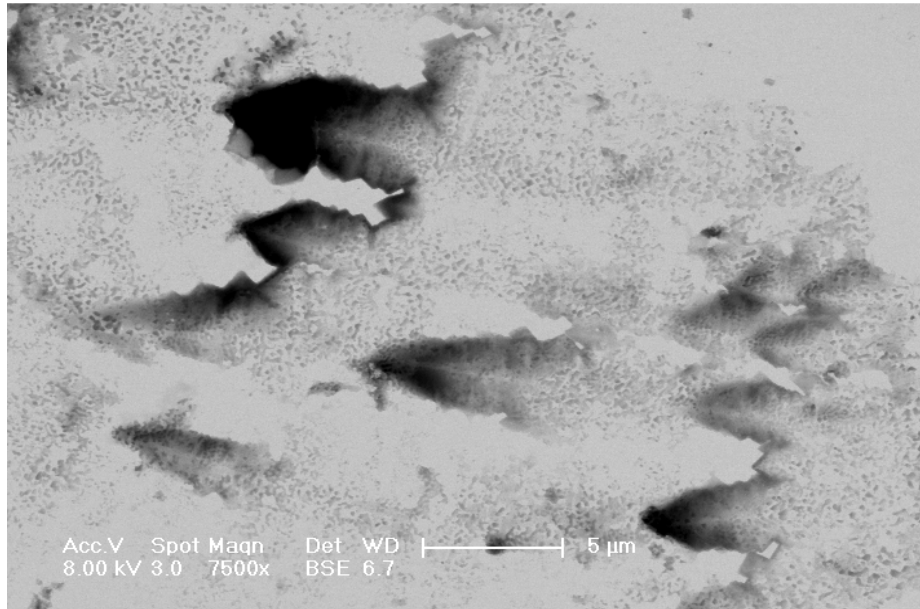
artarak pH 12 de -20 mV civarına çıkmıştır. Partiküllerin hidrodinamik yarıçapları da göz önünde bulundurulduğunda, ortamdaki tuzdan ve eklenen bazdan gelen K⁺ iyonlarının polimerik agregatlar üzerindeki yüklerin etkileşimini perdelediği görülmektedir. CaCl₂ içeren çözeltilerde asit ilavesiyle zeta potansiyel değerleri -10 mV ila -20 mV arasında kalarak pek değişmemektedir. +2 yüklü kalsiyum iyonlarının, molaritesi daha düşük olsa bile, PSDA'nın üzerindeki negatif yükleri +1 değerlikli iyonlara göre daha iyi nötralleştirdiği ve farklı zincirlerdeki negatif yüklere bağlanarak daha büyük fakat daha az negatif yüklü, yani kararsız ve çökmeye yatkın agregatlar oluşmasına olanak sağladığı söylenebilir. Buradan, PSDA'nın +2 yüklü iyonların bulunduğu ortamda kararlı miseller oluşturamayacağı ve çözeltide kalamayıp çöken ürünler vereceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, CaCl₂, CH₃COONa ve K₂CO₃ içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile zeta potansiyelinin değişimi

NaCOOCH₃ içeren çözeltilerin zeta potansiyellerinin asit ve baz ilavesi ile -20 mV dan -30 mV a düştüğü, yani yüzey yükünün negatife doğru değiştiği görülmüştür. Bu değişim pH 6.8-7 civarında sabit kalmasıyla eşzamanlı olarak olmaktadır. Şekil 4.2 göz önüne alındığında, asit ya da baz ilavesi ile agregatların düzenlenlendiğini bu düzenlenme sırasında negatif yüklü grupların agregatların dışına yöneldiğini fakat yapraksı şekillerin iç tarafında pozitif yüklerin de olması gerektiğini düşündürmektedir.

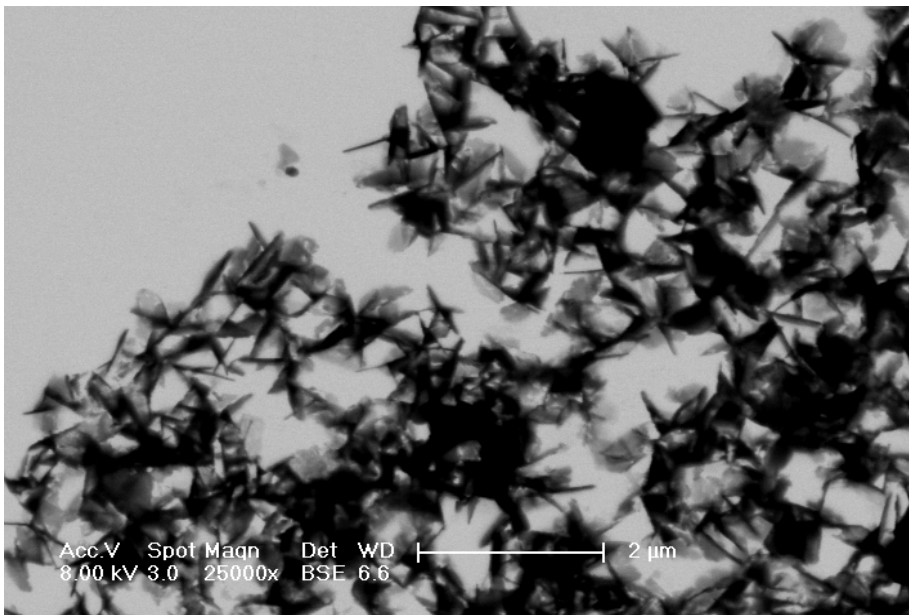
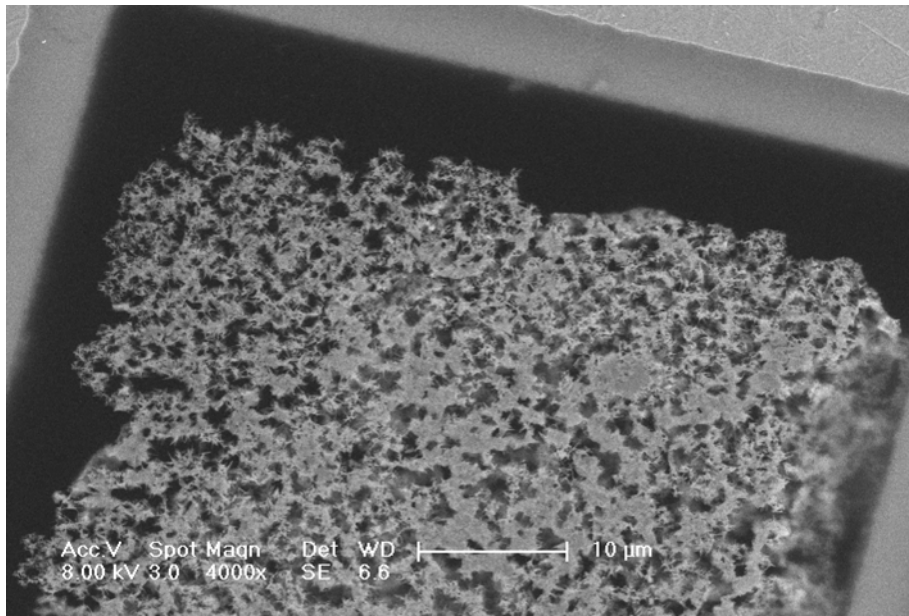
K_2CO_3 içeren PSDA çözeltilerinin asit ya da baz ilave edilmeden önce pH 10 olarak ölçülen asitliği asit eklenmesi ile de baz eklenmesi ile de pek değişmemiş, fakat zeta potansiyel değerleri -90 mV a kadar ulaşmıştır. Bu agregatların partikül büyüklükleri değişmediği ve 80 nm civarında kaldığı için, dağılmış koloidal partiküller oluşturduğu düşünüldü. Bu partiküllerin ulaşılabilen en düşük asitlik olan pH 6.3 teki çözeltisinden (zeta potansiyeli -40 mV) SEM görüntüleri alındı (Şekil 4.4). Şekilden, çözeltideki 100 nm büyüklüğündeki agregatların, zeta potansiyelleri yüksek olduğu için kururken birleşerek daha büyük agregatlar oluşturamadığı, ancak yine de birbirlerini çekerek, uçları sivri, bir eksene göre simetrik olan ve rastgele değil, birbirlerine göre paralel dizilmiş konik partikül toplulukları oluşturabildikleri görülmektedir.



Şekil 4.4 0.01M K_2CO_3 içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 6.3)

K_2CO_3 içeren PSDA çözeltisine daha fazla asit ilavesi çözeltide çökme meydana getirmiştir. Çökmeden kalan süzüntüden alınan örneklerin pH 2 olan çözeltilerinden alınan SEM görüntülerinden, (Şekil 4.5), partiküller arasındaki çekim kuvvetlerinin çok yüksek olduğu, bir gridin yüzeyine dökülen örneğin, çekim kuvvetlerinin etkisiyle, nasıl hacmini küçültmeye çalıştığı açıkça görülmektedir. Bu büzülen kütlelerin uç kısımlarından alınan görüntülerde, oluşan partiküllerin ince kanatlı sinekler gibi görüldüğü, ama birbirlerine paralel bir dizilimde olmadıkları, rastgele ya da birbirlerine dik vaziyette durdukları görülmektedir. Bu da partiküllerin aynı işarete sahip bölgeler

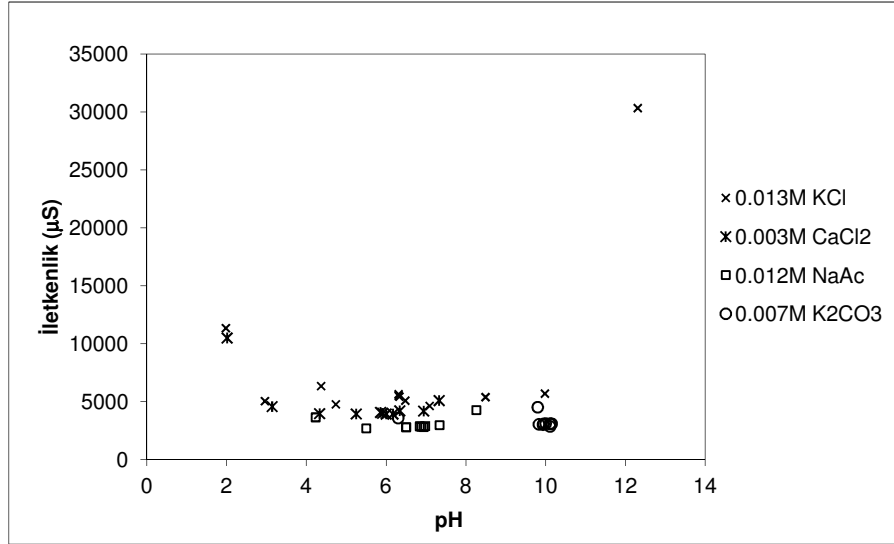
de taşıdığını ve bunların birbirini ittiğini düşündürmektedir. Ancak madde büzüldüğüne göre, farklı işarete sahip yüklerin de bulunduğu ve birbirini çektiği açıktır. Şekil 4.5 in alt kısmında, tül ya da sinek kanadı gibi görünen kısımların, pozitif yüklenmiş ve bu nedenle birbirini iten zincirlerin oluşturduğu morfoloji olduğu düşünülmektedir. Asit ilavesiyle negatif yüklü sülfon gruplarının protonlanarak nötralleşmesi ve ana zincirdeki amin grubunun da proton alarak, pozitif yüklü tersiyer amin grubu haline gelmesi sonucunda ana zincir üzerindeki quaternize azot gruplarının pozitif yüklerinin birbirini itmesi nedeniyle, PSDA zincirlerinin bu tül gibi çok ince morfolojiyi oluşturacak şekilde yerleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5 0.01 M K_2CO_3 içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 2)

4.1.3. İyonik İletkenlik

Yukarıdaki çözeltilerin iyonik iletkenliğindeki değişimler Şekil 4.6 de verildi. KCl içeren çözeltilerde pH 12 deki çok yüksek iletkenlik hariç tutulursa çözeltilerin elektrik iletkenlikleri birbirine yakındır ve asit ya da baz eklenmesi ile fazla değişmemektedir. Bu, asit ya da baz eklenmesi ile ortamdaki iyon konsantrasyonunun değişmediğini gösterir. Ortama yeni iyonlar girdiği halde iyonik iletkenliğin değişmemesi, bu iyonların polimer tarafından tutulduğunu ya da indirgenerek/yükseltgenerek nötralleştiğini gösterir. KCl varlığında, pH 2 de, agregatların boyutları büyüdüğü (Şekil 4.1), zeta potansiyeli -45 mV a düştüğü (Şekil 4.3) ve çözeltinin iyonik iletkenliği arttığı (Şekil 4.6) için, PSDA'nın negatif yükle yüklenmiş büyük agregatlar oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 4.6 PSDA'nın aynı iyonik şiddete sahip KCl, CaCl₂, CH₃COONa ve K₂CO₃ içeren sulu çözeltilerine HCl ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile çözelti iletkenliğinin değişimi

Şekil 4.6 dan, NaCOOCH₃ içeren PSDA çözeltilerine asit ya da baz ilavesi ile çözelti iletkenliğinin özellikle pH 5.5-7.5 arasında hiç değişmediği, bunun dışındaki pH lerde çok az arttığı görülmektedir. Bu, ortama katılan proton veya hidroksil iyonlarının çözelti ortamında kalmayıp, polimerin yapısına bağlandığını gösterir. Ancak, zeta potansiyel değerlerine bakıldığında, protonun polimerin yapısına bağlandığını söylemek güçtür. Çünkü eğer proton PSDA agregatlarına bağlansaydı, pH düştükçe zeta potansiyelin

artması yani daha az negatif değerlere doğru gitmesi gerekirdi, oysa Şekil 4.3 den görüldüğü gibi, pH düştükçe zeta potansiyel daha negatif değerlere doğru gitmektedir. Çözelti iletkenliğinin pH ile değişmemesi, eklenen proton ya da hidroksil iyonlarının indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları ile nötralleştiğini düşündürmektedir. Bu, PSDA'nın akülerde elektrot elektrot olarak kullanılabilme potansiyelinin olduğuna işaret etmektedir.

K_2CO_3 içeren PSDA çözeltilerinin de asit ve baz ilavesiyle iyonik iletkenliklerinin ve pH değerlerinin değişmemesi, PSDA'nın hem asidik hem de bazik ortamlarda kullanılacak elektroaktif bir polimer olduğunu göstermektedir.

Yukarıdaki deneyler topluca değerlendirildiğinde, nötral PSDA çözeltilerindeki 100 nm büyüklüğündeki agregatların, $NaCOOCH_3$ içerenler hariç diğer tuzları içerenlerde asit ve baz eklenmesi ile hidrodinamik yarıçaplarının ve iyonik iletkenliklerinin değişmediği tespit edilmiştir. KCl içeren PSDA çözeltilerine asit eklenmesi ile çok asidik çözeltilerde (pH 2), PSDA agregatlarının boyutlarının çok büyümesinin ve çözeltinin iyonik iletkenliğinin de artmasının PSDA agregatlarının negatif yüklenerek daha geniş bir hacme yayılmasının sonucunda ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. KCl içeren PSDA çözeltilerine baz eklenmesi ile agregatların hidrodinamik yarıçaplarının çok küçülmesi ve aynı zamanda çözelti iletkenliğinin çok artması, çok bazik ortamlarda agregatların dağıldığı şeklinde yorumlanmıştır. $NaCOOCH_3$ içeren çözeltilerde, asit ve baz ilavesiyle agregatların hidrodinamik yarıçaplarının çok fazla artmasının, çözelti iyonik iletkenliğinin ve zeta potansiyelinin pek değişmemesinin çözeltide oluşan Şekil 4.2 de verilen, kendiliğinden organize olmuş yaprak şeklindeki partiküllerin sonucu ortaya çıktığı anlaşılmıştır. K_2CO_3 içeren çözeltilerde, asit ve baz ilavesi ile hidrodinamik yarıçapların, çözeltinin iyonik iletkenliğinin değişmemesi fakat buna karşın zeta potansiyelin çok düşük değerlere (-90 mV) ulaşması sonucunda 80-100 nm boyutundaki PSDA agregatlarının bir araya gelerek daha büyük agregatlar meydana getiremediği (hepsi negatif yüklü olduğu için), ancak yine de birtakım kuvvetlerin etkisiyle gevşek, kendiliğinden organize olmuş partikül toplulukları halinde (Şekil 4.4) bulunabildiği görülmüştür. Bu çözeltilere aşırı asit eklenmesinin çökmeye neden olduğu, süzüntüdeki partiküllerin de pH 2 de birbirlerini kuvvetle çekerek büzülmeyle çalıştıkları görülmüştür (Şekil 4.5). Ayrıca deneylerden, PSDA'nın asidik ortamda da

bazik ortamda da elektroaktif bir madde olduğu ve geniş bir pH aralığında pil yapımında kullanılabilir uygun bir polimer olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu sonuçlardan, nötral PSDA zeltilerine farklı tuzlar katıldığında, farklı agregatlar oluşturulabileceği, bu agregatların geniş bir pH aralığında kararlı olabileceği, ancak çok yüksek pH değerlerinde dağılabileceği anlaşılmaktadır.

4.2. PSDA zeltilerine Tuz Konsantrasyonunun Etkisi

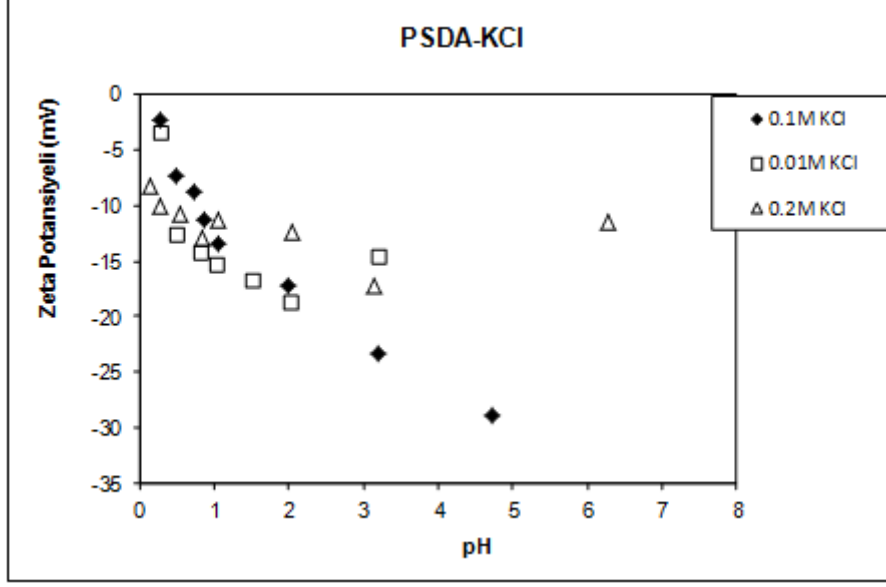
Nötral PSDA zeltilerine asit ya da baz ilavesi ile polimer agregatlarının büyüklükleri fazla değişmediği için, tuz konsantrasyonunun etkisi, önce aşırı asit ilavesi ile agregatların dağıtılması sonra sadece baz ilavesiyle pH nin değiştirilmesi suretiyle incelendi. PSDA çok asidik (HCl) ortamda bir gece bekletildi. Daha sonra bu zeltiye istenilen konsantrasyonda olacak şekilde tuz ilave edildi. Bu zeltiye seyreltik baz (KOH veya NaOH) zeltisinden ilave edilerek ortamdaki agregatların hidrodinamik yarıçapı, zeta potansiyeli ve zeltinin iletkenliği lld.

4.2.1. KCl Konsantrasyonunun Etkisi

Nötral PSDA zeltilerine, 1 M HCl eklendikten sonra, 0.01 M, 0.1 M ve 0.2 M KCl içererek şekilde tuz ilave edilmiş, sonra seyreltik KOH zeltisi ilave edilerek pH arttırılmıştır. Daha yüksek tuz konsantrasyonlarında kme meydana geldiği için çalışılan en yüksek KCl konsantrasyonu 0.2 M olmuştur.

4.2.1.1. Zeta Potansiyel

Çalışılan tüm konsantrasyonlarda, pH ile zeta potansiyelin, çok asidik zeltelerde sıfıra yakın olan negatif değerlerden, daha negatif değerlere doğru değiştiği, bu değişimin en fazla 0.1 M KCl içeren zeltelerde olduğu ve daha derişik olan 0.2 M KCl zeltisinde düşük pH lerde daha negatif zeta potansiyel değerleri lldğ görüldü (şekil 4.7).

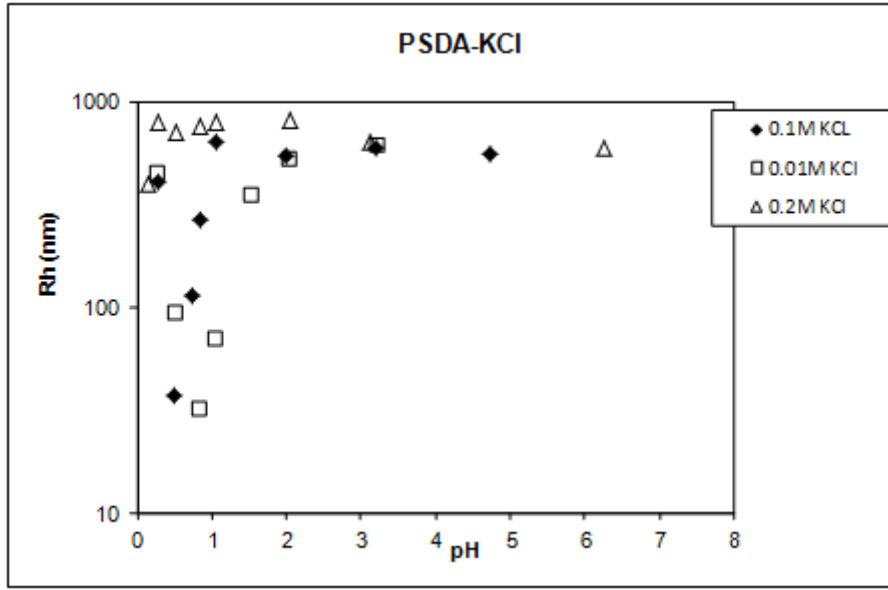


Şekil 4.7 Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi

pH arttıkça, 0.1 M KCl içeren çözeltinin zeta potansiyel değeri, daha düzgün bir şekilde düşmüş ve pH 5 e kadar tedrici olarak -30 mV a ulaşmış, diğer konsantrasyonlarda bu kadar fazla düşmemiştir. Özellikle 0,2 M KCl iç eren çözeltinin zeta potansiyelinin pH 6.5 de -10 mV civarına yükselmesi, çözeltideki agregatların birleşerek çökmeye yakın olduğunu göstermektedir. 0.01 M KCl konsantrasyonunun da agregatların yüzey yükünü azalttığı ve optimum konsantrasyonun 0.1 M KCl olduğu görülmektedir.

4.2.1.2. Hidrodinamik Yarıçap

Şekil 4.8 de verilen hidrodinamik yarıçap değişimlerinden, PSDA agregatlarının çok asidik ortamlarda bütün tuz konsantrasyonlarında, hidrodinamik yarıçaplarının 250-300 nm civarında olduğu fakat düşük tuz konsantrasyonlarında (0.1 M ve 0.01 M), pH 0.5 ila 1 civarlarında 20 nm civarına düştüğü, yüksek tuz konsantrasyonunda hiç düşmeden 800 nm civarına yükseldiği görüldü. Buradan, düşük KCl konsantrasyonlarında pH 0.5-1 civarında agregatların dağıldığı, oysa yüksek tuz konsantrasyonunun agregatların

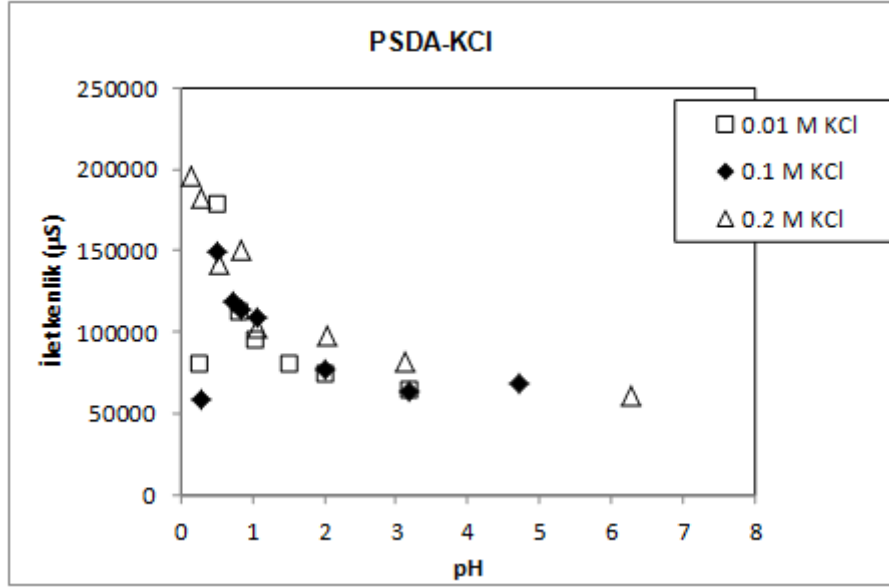


Şekil 4.8 Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi

dağılmasına engel olduğu anlaşılmaktadır. pH arttıkça, yüksek tuz konsantrasyonunda agregatların büyüklüğü artan pH ile pek değişmezken, 0.01 M KCl çözeltisinde nispeten daha geniş bir pH aralığında, 0.1 M KCl çözeltisinde ise çok dar bir pH aralığında hızla 800 nm civarına yükselmiş ve pH 2 den sonra değişmeden devam etmiştir. Bu boyut değiştirmesi sırasında partiküllerin zeta potansiyellerinde buna karşılık gelen bir değişim olmamış ve zeta potansiyelleri artan pH ile düzgün bir şekilde azalmaya devam etmiştir.

4.2.1.3. İyonik İletkenlik

Aynı çözeltilerin iletkenliklerinin 0.01 M ve 0.1 M KCl çözeltilerinde pH ile değişimi, hidrodinamik yarıçaptaki değişimin ters yönündedir (Şekil 4.9). Yani hidrodinamik yarıçap yükselince iletkenlik azalmakta, hidrodinamik yarıçap düşünce iletkenlik artmaktadır. Bu da, agregatların PSDA zincirleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ile oluştuğunu ve agregatların dağılması ile ortamdaki serbest iyon miktarının arttığını göstermektedir. 0.2 M KCl çözeltisinin iletkenliği de hidrodinamik yarıçapındaki değişimin ters yönünde, pH artışı ile üstel olarak azalmaktadır.



Şekil 4.9 Çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliğinin artan pH ile değişimi

Bu sonuçlar, PSDA'nın 0.01 M ve 0.1 M KCl çözeltilerinde sırasıyla pH 1 ve pH 0.5 de dağılan sonra artan pH ile yeniden oluşan agregatlar verdiğini ve bu nedenle çok asidik ortamlarda pH duyarlı malzemeler yapmak için uygun olduğunu ve düşük pH lere dayanıklı ilaç ve genlerin yüklenip taşınabileceği ilaç salımı ve gen transferi işlemlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

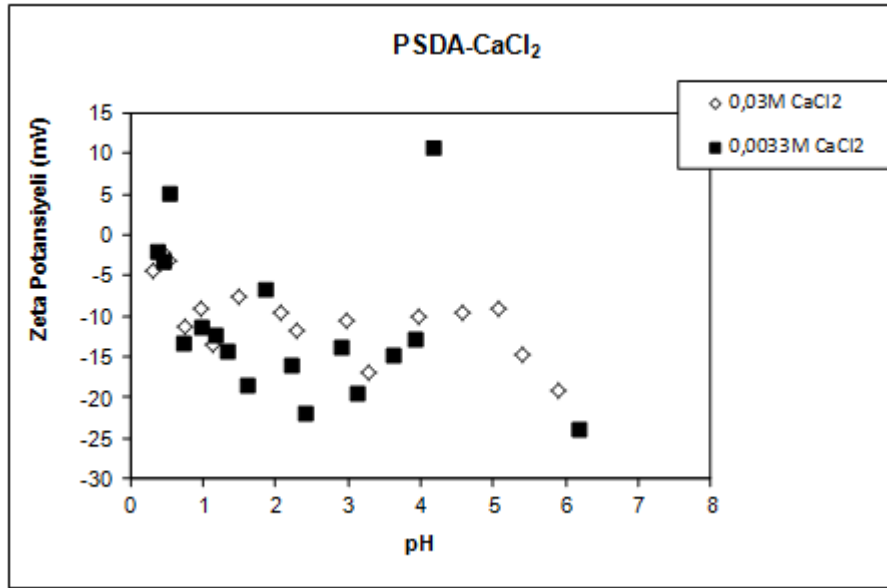
4.2.2. CaCl₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Kalsiyum klorür konsantrasyonunun etkisi KCl çözeltilerinden 0.01 M ve 0.1 M KCl ile aynı iyonik şiddette olacak şekilde iki ayrı konsantrasyonda incelendi. 0.2 M KCl ile aynı iyonik şiddete sahip olan CaCl₂ içeren çözeltide çökme meydana geldiği için çalışılmadı.

4.2.2.1. Zeta Potansiyel

PSDA'nın 0.0033 M CaCl₂ içeren çözeltilerinde çok asidik bölgede (pH 0.3) sıfıra yakın negatif zeta potansiyel değerleri verdiği sonra çok az bir pH artışı ile (pH 0.7) zeta potansiyelin + 5 mV olduğu, pH'nin daha da artması ile hızla negatif değerlere düştüğü,

pH 2.5 de -22 mV değeri ile minimum gösterdiği, sonra yine arttığı fakat daha sonra azalarak pH 6 da -25 mV a ulaştığı görülmüştür(Şekil 4.10). 10 katı daha derişik CaCl₂

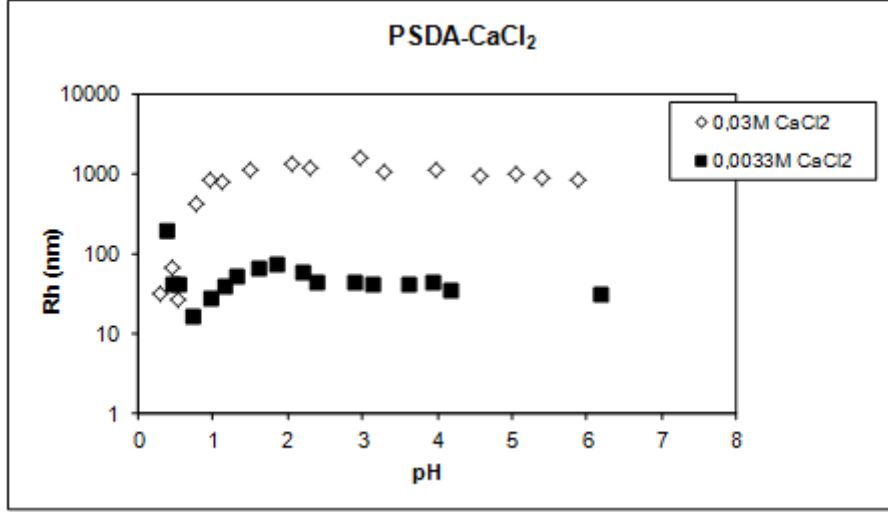


Şekil 4.10 çeşitli konsantrasyonlarda CaCl₂ içeren sulu PSDA zeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi

içeren çözeltelerde çok düşük pH değerlerinde zeta potansiyel pozitif olmamasına rağmen sifıra yakın negatif değerleri ölçüldü. Zeta potansiyelin pH ile değişimi daha seyreltik zeltidekine benzemesine rağmen genellikle ondan biraz daha yüksek değerlere sahiptir.

4.2.2.2. Hidrodinamik Yarıçap

0.0033 M CaCl₂ içeren çözeltideki agregatların çok düşük pH değerlerinde 150 nm olan hidrodinamik yarıçapı, bazik çözelti ilave edildikçe azalmış ve pH 0.7 de en düşük değeri olan civarındaki 20 nm' e düştükten sonra, çözeltinin asitliği azaldıkça artarak pH 2 civarında 80 nm e ulaşmış, sonra pH artışı ile biraz azalarak aşağı yukarı aynı değerde (35-40 nm) devam etmiştir (Şekil 4.11). Daha derişik tuz konsantrasyonu olan 0.03 M



Şekil 4.11 Çeşitli konsantrasyonlarda CaCl₂ içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi

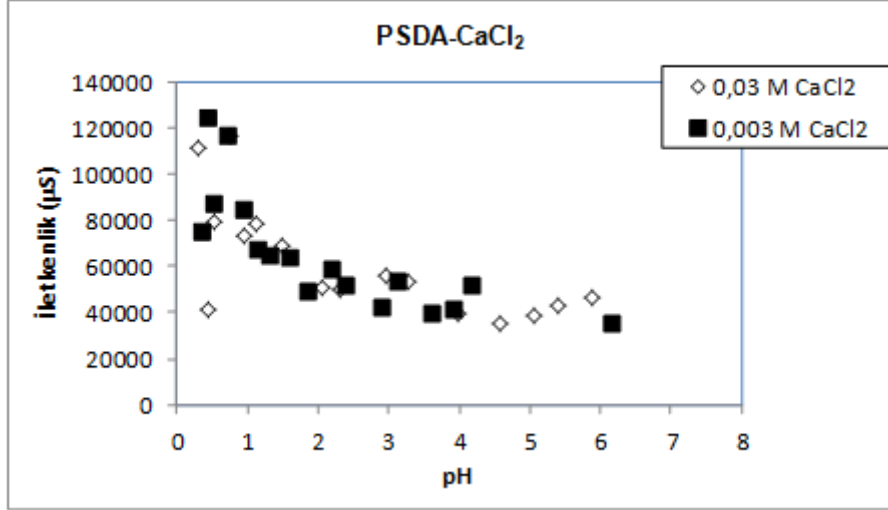
CaCl₂ içeren çözeltilerde çok düşük pH değerlerinde 30 nm olan hidrodinamik yarıçap pH artışı ile giderek artmış ve pH 1.5 da 1000 nm büyüklüğe ulaşmış sonra pH artışı ile değişmemiş aşağı yukarı sabit kalarak devam etmiştir. Çok asidik koşullarda derişik çözeltide, seyreltik olanlara oranla daha küçük agregatlar oluşmasına rağmen pH artışı ile derişik çözeltilerde çok daha büyük agregatlar oluşmuştur. KCl içeren çözeltilerde tuz konsantrasyonunun pH 2 den sonra partikül büyüklüğüne etkisi olmadığı halde CaCl₂ içeren çözeltilerde tuz konsantrasyonunun partikül büyüklüğüne etkisi çok fazladır. İstenen partikül büyüklüğünü elde etmek için + 2 yüklü tuz katyonlarının konsantrasyonlarının duyarlı bir şekilde ayarlanmasının gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, kalsiyum iyonlarının + 2 yükü nedeniyle farklı polimer zincirlerini birbirine iyonik bağladığının bir göstergesidir.

Bu sonuçlara göre, seyreltik CaCl₂ çözeltilerinde, pH 0.3 civarında sulfon gruplarının protonlarla nötralleştikten sonra ana zincirdeki aromatik tert-amin gruplarının da quarternize olduğu ve ana zincirde ortaya çıkan bu pozitif yüklerin birbirini itmesi sonucunda, zincirin daha geniş bir hacim işgal ettiği anlaşılmaktadır. Fakat on kat daha fazla tuz içeren, 0.03 M CaCl₂ çözeltisinde çok asidik ortamda kalsiyum ve klor iyonlarının bu etkileşimi perdelediği görülmektedir. pH 2 den daha yüksek pH lerde, tuz konsantrasyonu partikül büyüklüklerini çok fazla etkilediği halde Şekil 4.10 dan

görüldüğü gibi bu partiküllerin zeta potansiyellerini yani yüzey yüklerini çok fazla etkilememektedir.

4.2.2.3. İyonik İletkenlik

Şekil 4.12 de verilen iyonik iletkenlik ölçümlerinden çok düşük pH değerlerinde ($pH < 1$) pH ile iyonik iletkenlik değişiminin, hidrodinamik yarıçap değişimi ile ters yönde olduğu görülmektedir. Yani hidrodinamik yarıçap artarken iyonik iletkenlik azalmakta ve hidrodinamik yarıçap azalırken iyonik iletkenlik artmaktadır. pH 1 'den sonra ise her iki tuz konsantrasyonu için de aynı pH değerlerinde yaklaşık aynı iyonik iletkenlik görülmektedir. Çok düşük pH değerlerinde hidrodinamik yarıçap ile iyonik iletkenliğin tersine değişmesi, oluşan agregatların PSDA'nın yapısındaki pozitif ve negatif yüklerin elektrostatik çekim kuvvetiyle oluştuğunu göstermektedir. pH > 3 olduğunda iyonik iletkenlik değişmemektedir. Bu, ortamdaki yüksek proton konsantrasyonunun PSDA'nın konformasyonunda önemli değişimlere neden olduğunu göstermektedir. Daha derişik tuz konsantrasyonlarında daha yüksek hidrodinamik yarıçaplar ölçüldüğü halde, iyonik iletkenlik değerleri seyreltik tuz çözeltisi ile aynı kalmaktadır. Derişik çözeltideki tuz iyonları daha fazla olduğu için derişik çözeltideki PSDA agregatlarının negatif yüklü iyonları diğer çözeltidekine göre daha az olmalıdır. $CaCl_2$ çözeltilerinde yapılan ölçümlere dayanarak, PSDA'nın çok düşük pH değerlerinde açılan, pH'nin biraz artması ile dağılan ve daha da artması ile tekrar oluşan agregatlar verdiğini, bu agregatların büyüklüklerinin $CaCl_2$ konsantrasyonu ile ayarlanabileceğini, çok düşük pH değerlerinde PSDA'nın yapısında pozitif yük miktarının arttığını, pH artışı yapısında negatif yük miktarının arttığını ve bu nedenle, çok asidik ortamlarda bozunmayan ilaç salımında ve gen transferinde kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.12 Çeşitli konsantrasyonlarda CaCl₂ içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliklerinin artan pH ile değişimi

4.2.3. NaCl Konsantrasyonunun Etkisi

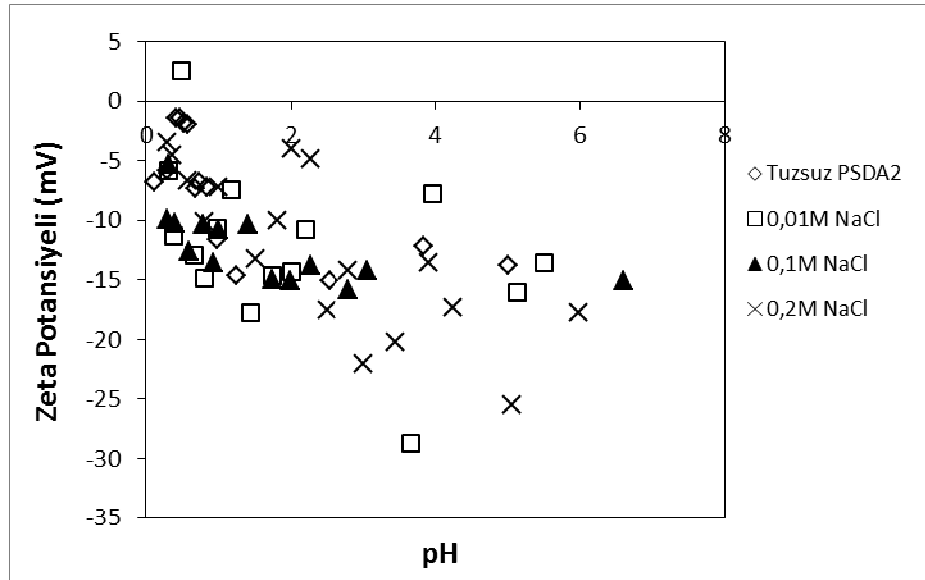
Canlıların vücut sıvısında en fazla bulunan tuz olan NaCl konsantrasyonu ile PSDA çözeltilerinin zeta potansiyel, hidrodinamik yarıçap ve iyonik iletkenlik değişimleri incelendi. KCl için seçilen konsantrasyonlar seçildi ve 0.01 M; 0.1 M ve 0.2 M NaCl içeren çözeltilerde çalışıldı. PSDA çözeltilerinde, daha yüksek tuz konsantrasyonlarında çökme gözlemlendiği için 0.2 M NaCl den daha yüksek konsantrasyonlar çalışılmadı.

PSDA çözeltisine çok derişik HCl ilave edilerek 1 gece bekletildi (pH<0.3). Sonra istenilen konsantrasyonda olacak kadar tuz ilave edildi. Seyreltik NaOH çözeltisi eklemek suretiyle pH arttırıldı. Tuz içermeyen PSDA çözeltilerinin pH ile zeta potansiyel, hidrodinamik yarıçap ve iyonik iletkenliklerinin pH ile değişimi de çalışılarak tuz içeren çözeltiler ile karşılaştırıldı.

4.2.3.1. Zeta Potansiyel

Zeta potansiyelin pH ile değişimi Şekil 4.13 de verilmiştir. Düşük pH değerlerinde biraz daha sifıra yakın olmasına rağmen ölçülen zeta potansiyel değerlerinin daima negatif olduğu görülmektedir. Bu da çok düşük pH lerde bile ortamdaki protonların polimerdeki negatif yükü tamamen nötralleştirip, polimer zincirlerinin net yükünü

pozitif hale getiremediğini göstermektedir. Polimerin oluşturduğu agregatların yüzeylerindeki net yük negatif kalmaktadır. Ancak pH 0.3 de, 0.01 M ve 0.1 M NaCl içeren çözeltilerde çok küçük pozitif değerler okunabilmektedir. pH 2 den sonra ortamdaki NaCl miktarının artışı ile orantılı olarak zeta potansiyel değerlerinde düzgün bir değişim gözlenememiştir. Ancak kabaca, NaCl miktarının arttırılması ile zeta potansiyel değerlerinin daha istikrarsız bir değişim gösterdiği söylenebilir.

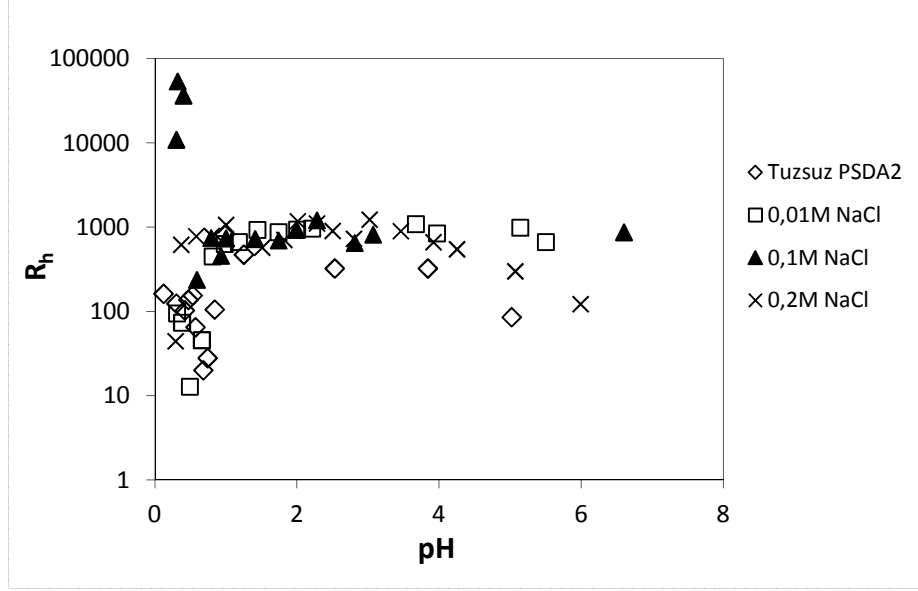


Şekil 4.13 Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin zeta potansiyellerinin artan pH ile değişimi

4.2.3.2. Hidrodinamik Yarıçap

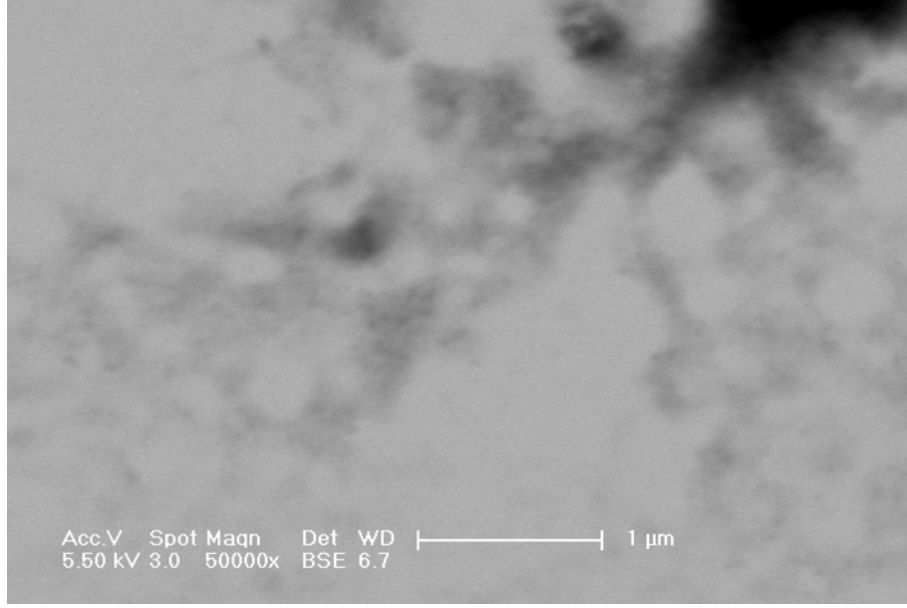
Hidrodinamik yarıçapın pH ile değişimi hiçbir tuz içermeyen PSDA örnekleri ile birlikte Şekil 4.14 de verildi. Tuzsuz PSDA çözeltilerinde pH 0.1 civarında 150 nm olan hidrodinamik yarıçapın, pH 0.8 e doğru 10 nm e azaldığı (yani agregatların çok büzüldüğü ya da dağıldığı), burada bir minimum yaptıktan sonra, pH 1.5 civarına kadar hızla artarak 700 nm e ulaştığı, sonra pH artışıyla düşük bir hızla azalarak pH 5 civarında 100 nm civarına indiği görülmektedir. 0.01 M NaCl içeren tuzlu çözeltide de hidrodinamik yarıçap benzer bir davranış izlemekte ancak minimuma biraz daha düşük pH de (0.5) ulaşmakta ve pH 5 civarında hidrodinamik yarıçap çok daha yüksek değerlere (~1000 nm) sahip olmaktadır. Bu, NaCl ün pH 3-5 arasında, PSDA agregatlarının daha büyük agregatlar oluşturmasına neden olduğunu

göstermektedir. Bir başka deyişle NaCl iyonları PSDA molekülleri üzerindeki pozitif ve negatif yüklerin birbirini çekme kuvvetini azaltmakta yani perdeleme etkisinde bulunmaktadır.



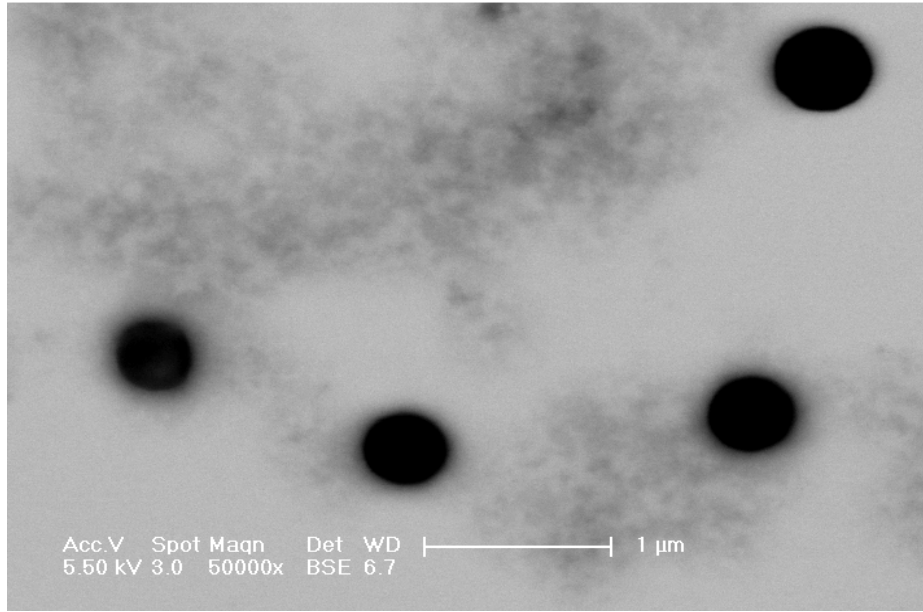
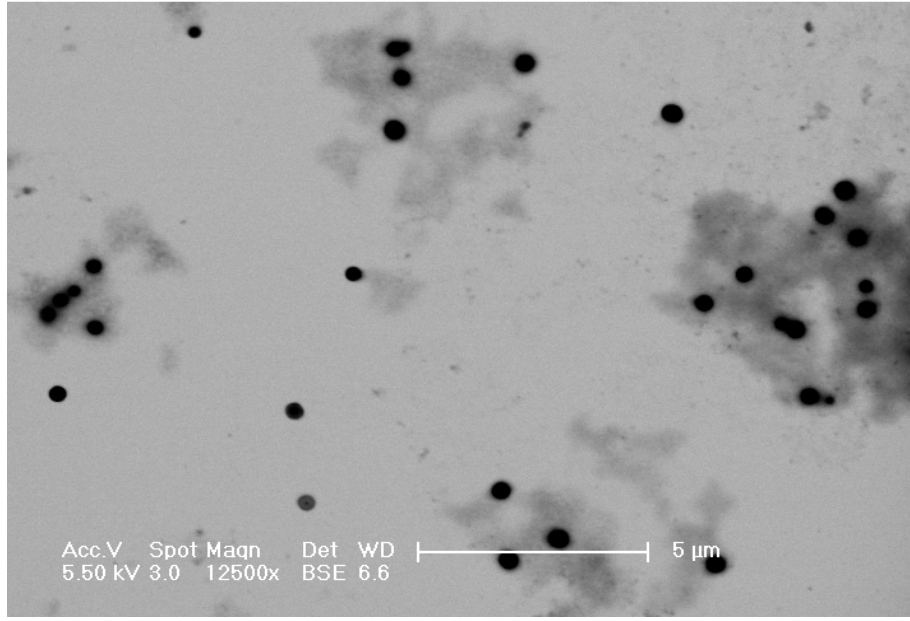
Şekil 4.14 Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının artan pH ile değişimi

0.01 M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatların SEM görüntülerinden, pH 0.3 te, agregatların dağıldığı ve düzenlenmiş şekiller oluşturamadığı (Şekil 4.15) fakat pH nin 2.3 e çıkarılması ile düzenli, sıkı yapılı küresel şekiller oluşturabildiği (Şekil 4.16) görülmektedir. Oluşan partiküllerinin şeklinin küresel olması, partikülleri oluşturan moleküllerin iyonik yüklerinin birbirini nötralleştirdiğine ve moleküllerin kohezif kuvvetlerinin etkin olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.15. 0,01M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH:0,3)

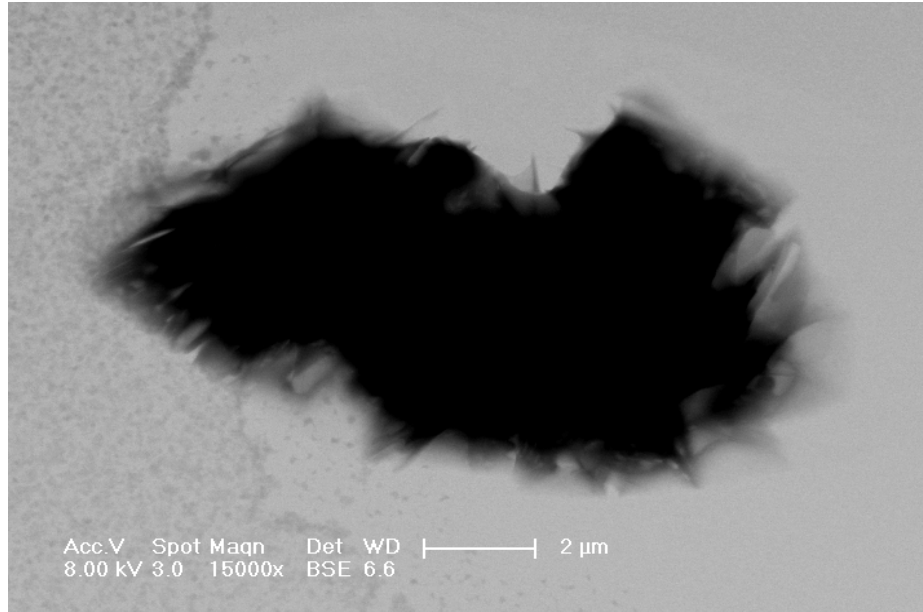
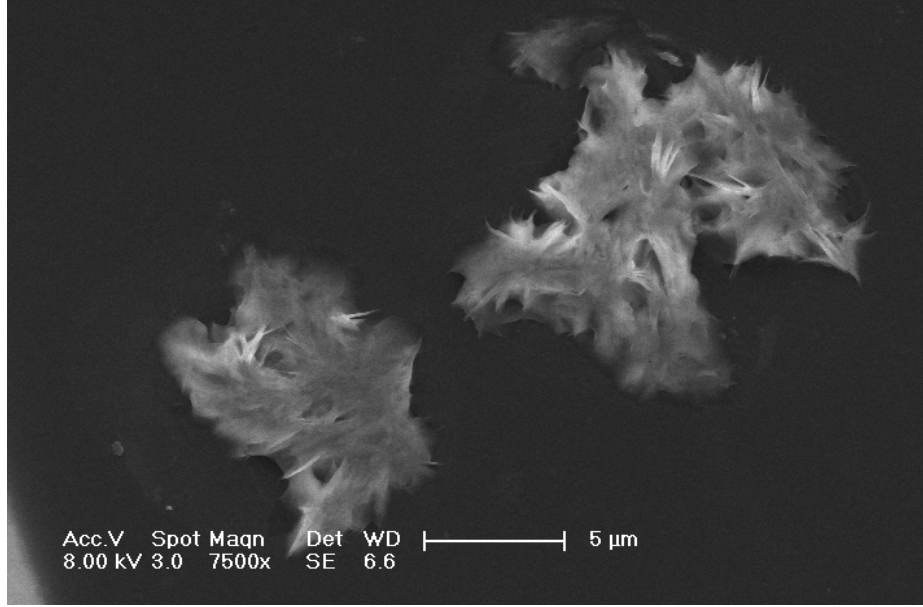
Ortama ilave edilen baz ile hidroksil iyonları artmakta, bunlar protonlar ile nötralleşmekte ve PSDA'nın yapısındaki aromatik quaterner amin grupları artı yüklerini kaybettikleri için zincirler büzülmeğe ve hidrodinamik yarıçap küçülmektedir (Şekil 4.14). Daha fazla hidroksil grubunun ortama girmesiyle, sulfonil gruplarını nötralleştiren protonlar da nötralleşmekte ve sulfonil grupları yeniden negatif yüklü hale gelerek birbirini itmekte, hidrodinamik yarıçap yeniden artmaya başlamaktadır. Bu sırada zincirler bu negatif yüklerin birbirini itmesi ile yeniden düzenlenmekte ve kendiliğinden organize olan supramoleküler yapılar oluşturmaktadır. Çok asidik bölgede, ana zincir üzerindeki pozitif yükler birbirini ittiği için zincirin düzenli şekiller oluşturması güç olmakta, oysa pH 3 den sonra, yan gruplarda bulunan sulfonil grupları birbirini ittiği için, ana zincir, bu itme kuvvetlerinin etkisiyle, uygun konformasyonları alarak, düzenli morfolojiler oluşturabilmektedir. Ancak SEM görüntüleri, kurutulmuş filmlerden alındığı için tam olarak çözeltideki agregatların şekillerini yansıtmayabilir. Bu görüntülerin, katı maddelerin konsantrasyonları arttıkça ortaya çıkması mümkündür. Buna rağmen çözeltideki PSDA zincirlerinin düzenlenmesine etki eden kuvvetlerin hangi tuz ile nasıl değiştirilebileceği hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.16. 0,01M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 2,3)

0.1 M NaCl içeren çözeltilerde, çok düşük pH lerde ortamda çok miktarda bulunan artı yüklü protonlar, polimerin yapısındaki negatif yüklü sulfonil gruplarını nötralleştirmekte ve ana zincirde bulunan aromatik tert-amin grubunu quaternize ederek pozitif yüklemektedir. Ana zincir üzerinde bulunan bu pozitif yükler ise birbirini iterek zincirin uzamasına ve daha geniş bir hacme yayılmasına neden olmaktadır.

Bunun sonucunda hidrodinamik yarıçap artmaktadır (Şekil 4.14). 0.1 M NaCl içeren bu çözeltilerde hidrodinamik yarıçap çok düşük pH lerde (0.3) çok yüksek değerlerde (~50000 nm) ölçülmüştür. Buna göre, çok asidik ortamda NaCl'ün iyonları, sulfonil yan



Şekil 4.17. 0.1M NaCl içeren PSDA çözeltilerinde oluşan agregatlar (pH 0.3) (Işık yukarıdaki şekilde üstten, aşağıdaki şekilde alttan verilmiştir) gruplarının etkisini perdelemekte fakat ana zincir üzerindeki quaterner amin grubunun etkisini perdeleyememektedir. Bu bölgeden alınan örneklerin SEM görüntülerinde

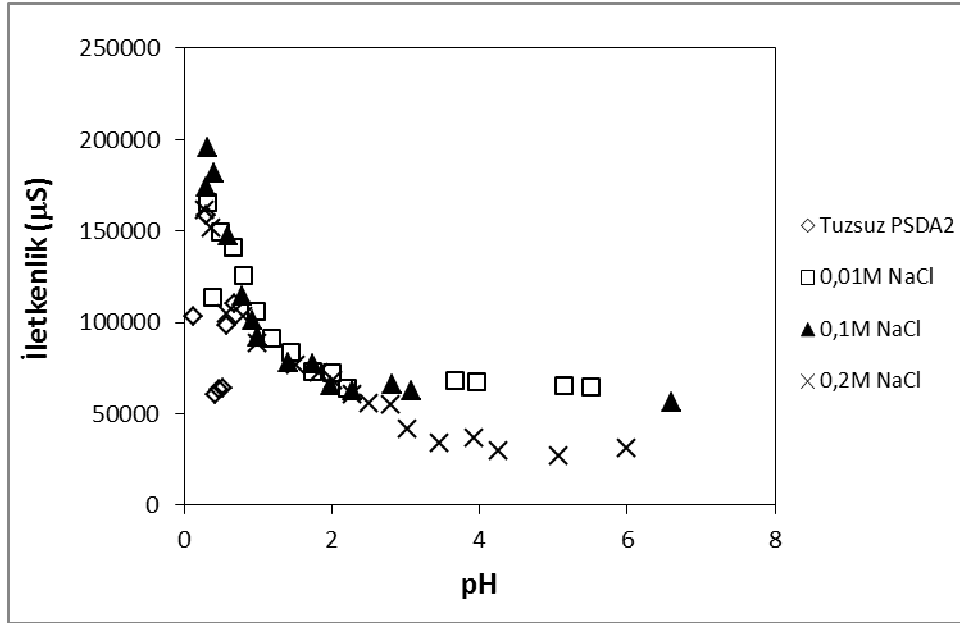
düzgün olmayan, adeta inorganik elyaf tutamları şeklinde, uçlarında tül gibi yapıların olduğu, çok büyük agregatlar görüldü (Şekil 4.17). pH nin biraz yükselmesi ile (0.6) hidrodinamik yarıçap hızla düşmekte (200 nm) fakat pH nin biraz daha arttırılması (0.7) ile tekrar yükselmekte (750 nm) sonra pH artışı ile daha az yükselerek pH 2-6 aralığında 900 nm olarak ölçülmektedir. NaCl' ün, her bir pH de çözünerek ortamda iyonlarına ayrılmış halde bulunduğu düşünülürse, PSDA üzerindeki yüklerin değişmesine ve dolayısıyla çekme ve itme kuvvetlerinin ortaya çıkmasına neden olan olay, pH değişimi yani ortamda kalan proton iyonlarının konsantrasyonu olmalıdır. Bu konsantrasyonunun çok az değişmesi, PSDA' nın negatif ya da pozitif yük konsantrasyonunu değiştirmekte ve bu yükler arasında çekme ve itme kuvvetlerinin oluşmasına neden olmaktadır.

0.2 M NaCl çözeltisindeki düşük pH değerlerinde (0.3) hidrodinamik yarıçap, yüksek değil 40 nm civarında ölçülmüştür (Şekil 4.14). Bu, yüksek tuz konsantrasyonunun ana zincir üzerindeki quaterner amin gruplarındaki pozitif yüklerin birbirini itme kuvvetini perdelediğini ve zincirin açılmadığını gösterir. Artan pH ile sulfonil gruplarını nötralleştiren protonlar nötralleşerek ayrıldığı için negatif yüklenen sulfonil grupları birbirini iterek zincir yeniden düzenlenmekte ve bu arada hidrodinamik yarıçap pH 0.4 de 700 nm e ulaşmakta, pH 4 e kadar bu civarlarda bulunurken baz ilavesiyle daha da azalmakta ve pH 6 a kadar 100 nm e düşmektedir. Buna göre, 0.01 M ve 0.1 M NaCl ana zincirdeki itme kuvvetlerini çok iyi perdeleyemezken, 0.2 M NaCl ün ana zincirdeki çekme ve itme kuvvetlerini çok iyi perdelediği söylenebilir.

4.2.3.3. İyonik İletkenlik

Aynı çözeltilerin çözelti iletkenliklerinin değişimi Şekil 4.18 de verilmiştir. Bütün çözeltilerde, düşük pH değerlerinde çok yüksek iyonik iletkenlikler ölçülmüş, pH nin artması ile nötralleşme gerçekleştiği için iletkenlik üstel bir şekilde azalmıştır. 0.2 M NaCl içeren çözeltide, ortamda en fazla iyon konsantrasyonunun olması, dolayısıyla en yüksek iyonik iletkenlik ölçülmesi beklenirken, bu çözeltide pH 3 ten sonra en düşük iyonik iletkenlik ölçülmüştür. Bu durum, ortamdaki iyonik türlerin yüksek tuz konsantrasyonu ile azaldığı, Şekil 4.14 deki hidrodinamik yarıçap da gözönünde bulundurulduğunda, tuz etkisiyle agregatların, daha düşük tuz konsantrasyonlarına

göre küçüldüğü, ancak tuzsuz polimerdekilere göre biraz daha büyük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18. Çeşitli konsantrasyonlarda NaCl içeren sulu PSDA çözeltilerinin iletkenliklerinin artan pH ile değişimi

NaCl konsantrasyonunun çok asidik bölgelerde PSDA zincirlerinin yüzey elektrik yükünü ve dolayısıyla zincir konformasyonunu ve oluşan agregatların büyüklüğünü etkilediği görülmektedir. pH arttıkça net yüzey yükleri daha negatif olmakta, agregatlar önce dağılmakta sonra tekrar oluşmaktadır. Çok düşük pH değerlerinde tuz konsantrasyonunun etkisi daha belirgin iken, yüksek pH değerlerinde ölçülen özelliklere tuz konsantrasyonunun belirgin bir etkisi görülmemiştir.

Sonuç olarak, PSDA'nın sulu çözeltilerinde oluşturduğu agregatların, özellikle çok düşük pH'lerde ortamdaki tuzun cinsinden ve konsantrasyonundan etkilendiği, fakat yüksek pH'lerde tuz konsantrasyonunun agregatların yüzey yüklerine ve büyüklüklerine çok etkisinin olmadığı görülmektedir. +2 yüklü katyonlarda tuz konsantrasyonu artışı ile partikül büyüklüğünün çok arttığı görülmüştür. Bu sonuçlara bakarak, PSDA'nın, çok asidik ortamlarda çok dar aralıklarda pH'e duyarlı elemanların yapımında kullanılabileceği söylenebilir. Bu duyarlılık ortama katılan tuzlarla özellikle divalent katyonlarla çok ince olarak ayarlanabilir. Ayrıca PSDA'dan çok asidik ortamda

pozitif yüklere sahip ve genişlemiş olan, pH nin biraz arttırılması ile dağılan (ya da küçülen), pH' nin daha da arttırılması ile negatif yüklü ve daha büyük olan agregatlar üretilip ilaç salımında ve gen transferinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski ve M., Tsintavis, C. (1990) Polyaniline: A historical survey, synthetic metals, 36: 139-182.
- [2] Cihaner, A. (2004). "Electrochemical synthesis of crowned conducting polymers: Nature of radical cations In Polymerization and Mechanism of Conductivity, Philosophy in chem.edu.", June 2004.
- [3] Wen,L. ve Kocherginsky, N.M., (1999). "Doping-Dependent ion Selectivity of Polyaniline Membranes", Synthetic Metals, 106: 19-27.
- [4] Türkaslan, B.E., (2006). İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [5] Ballav,N. ve Biswas,M., (2006). "Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃", Materials Letters, 60: 514-517.
- [6] Khanna, P.K., Kulkarni, M.V., Singh, N. ve Lonkar, S.P., (2006). "Synthesis of HCl Doped Polyaniline-CdS Nanocomposite by Use of Organometallic Cadmium Precursor", Materials Chemistry and Physics, 95: 24-28.
- [7] Waware,U.S. ve Umare, S.S. (2005). "Chemical Synthesis, Spectral Characterization and Electrical Properties of Poly(aniline-co-m-chloroaniline)", Reactive & Functional Polymers, 65: 343-350.
- [8] Khanal, A., Yusa, S. ve Nakashima, K., (2008). "Nanoaggregates of ABC –type triple hydrophilic block copolymers by binding of cationic surfactant" Colloids and Surface A:Physicochem. Eng. Aspects, 320: 146-155.
- [9] Tartakovsky, A., Drutis, M.D. ve O.Carnali, J., (2003). The adsorption of cationic and amphoteric copolymers on glass surfaces:zeta potential measurements, adsorption isotherm determination, and FT-Raman characterization, Journal of Colloid and Interface Science, 263: 408-419.
- [10] Mattsumoto, H., Koyama, Y. ve Tanioka, A., (2003). Pore-surface characterization of amphoteric charged membranes by means of zeta potential measurements Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspect, 222: 165-173.
- [11] Zhu, J.H., Zhang, B., Fang, W.W. ve Yu, H., (2005). Characterization of amphoteric multilayered thin films by means of zeta potential measurements Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 43: 1-6.

- [12] Sehgal, A. ve A. P. Seery, T., (1999). Anomalous Dynamic Light Scattering from Solutions of Light Absorbing Polymers, *Macromolecules*, 32: 7807-7814.
- [13] Kim, G. ve Libera, M., (1998). Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films, *Macromolecules*, 31: 2569-2577.
- [14] McAloney, R.A., Sinyor, M., Dudnik, V. ve Goh, M.C., (2001). Atomic Force Microscopy Studies of Salt Effects on Polyelectrolyte Multilayer Film Morphology *Langmuir*, 17: 6655-6663.
- [15] Ernst, M., Bismarck, A., Springer, J. ve Jekel, M., (2000). "Zeta potetial and rejection rates of polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions", *Journal of Membrane Science*, 165: 251-259.
- [16] Kudaibergenov, S., Jaeger, W. ve Laschewsky, A., (2006). "Polymeric Betaines:Synthesis, Characterization and Application" *Adv. Polym. Sci.*, 201: 157-224.
- [17] Al-Muallem, H.A., (2012). Polyzwitterion-to-Polyampholyte Transition Using pH-Responsive Cycloterpolymers of Diallyldimethylammonium Chloride, (N,N-Diallylammonio)methanecarboxylate and Sulfur Dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 125: 1959-1969.
- [18] Harada-Shiba, M., Yamauchi, K., Harada, A., Takamisawa, I., Shimokado, K. ve Kataoka, K., (2002). Polyion complex micelles as vectors in gene therapy-pharmacokinetics and in vivo gene transfer, *Gene Therapy*, 9: 407-414.
- [19] Harada, A. ve Kataoka, K., (1996). Formation of Polyion Complex Micelles in an Aqueous Milieu from a Pair of Oppositely-Charged Block Copolymers with Poly(ethylene glycol) Segments, *Macromolecules*, 28: 5294-5299.
- [20] Kataoka, K., Togawa, H., Harada, A., Yasugi, K., Matsumoto, T. ve Katayose, S., (1996). Spontaneous Formation of Polyion Complex Micelles with Narrow Distribution from Antisense Oligonucleotide and Cationic Block Copolymer in Physiological Saline, *Macromolecules*, 29: 8556-8557.
- [21] Che, Y., Tan, Y., Cao, J., Xin, H. ve Xu, G., (2011). Synthesis and properties of hydrophobically modified acrylamide-based polysulfobetaines, *Polym. Bull*, 66: 17-35.
- [22] Çavuş, S. ve Gürdağ, G., (2007). Synthesis and swelling behavior of pH and temperaturesensitive poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-2-acrylamide-2-methylpropane-1-sulfonic acid]hydrogels, *Polymer Bulletin*, 58: 235-242.
- [23] Narita, A., Shibayama, W., Tamada, M. ve Ohno, H., (2006). Thermally stable ion conductive polymer composites containing imide-anion-type zwitterions, *Polymer Bulletin*, 57, 115-120.
- [24] Lee, E. ve Kim, B., (2011). Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel microparticles as a biological on-off switch, *Polym. Bull.*, 67, 67-76.

- [25] Yun, J ve Kim., H., (2012). Dual-responsive release behavior of pH –sensitive PVA/PAAc hydrogels containing temperature-sensitive PVA/PNIPAAm microcapsules, *Polym. Bull.*, 68: 1109-1119.
- [26] Maryt, P. ve Bendejacq, D.D., (2008). Interactions between Sulfobetaine-Based Polyzwitterions and Polyelectrolytes, *J. Phys. Chem. B.*, 112: 2299-2310.
- [27] Pujol-Fortin, M.L., Galin, M. ve Galin, J.C., (1991). Poly(ammonium alkoxydicyanoethenolates) as New Hydrophobic and Highly Dipolar Poly(zwitterions), 2.Mechanistic Aspects of Polymerization, *Macromolecules*, 24: 6443-6451.
- [28] Sun, J., MacFarlaneLee, D.R., Byrne, N. ve Forsyth, M., (2006). Zwitterion effect in polyelectrolyte gels based on lithium methacrylate-N,N-dimethyl acrylamide copolymer, *Electrochimica Acta*, 51: 4033-4038.
- [29] Mazumder, M.A.J., Umar, Y. ve Ali, A.Sk., (2004). Synthesis and solution properties of a new poly(electrolyt-zwitterion), *Polymer*, 45: 125-132.
- [30] Saçak, M., (2004). *Polimer Kimyası*, 2.Baskı, Gazi Kitapevi.
- [31] Baysal, B., (1994). *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basın İşliği, Ankara.
- [32] Diaz, A.F., Bargon, J., (1986). In *Handbook of Conducting Polymers 1*, Skotheim, T.A. (Eds.), Marcel Dekker: Newyork.
- [33] Shirakawa, H., Louise, E., MacDiarmid, A.G., Chiang, K.C. ve Heeger, A.J. (1977). “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers Halogen Derivates of Polyacetylene, (CH)_x ”, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580.
- [34] McQuade, D.T., Pullen, A.E. ve Swager, T.M. (2000). *Chem. Rev.*, 100, 2537.
- [35] Kittel, C. (1986). *Polarons Introduction Solid State Physics*, 6th Edition, 193-214.
- [36] Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., ve Smith, P. (1989). “Influence of Chemical Polimerization Conditions on the Properties of Polyaniline”, *Polymer*, 30: 2305-2311.
- [37] Toshima, N., and Hara, S. (1995). “Direct Synthesis of Conducting Polymers from Monomers, Prog.”, *Polymer Science*, 20: 155-183.
- [38] Machide, S., Miyata, S., ve Techagumpuch, A. (1989). “Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypirole”, *Synthetic Metals*, 31: 311-318.
- [39] Inzelt, G. (2008) *Conducting Polymers*, Springer, Berlin
- [40] S Ramakrishnan (1997) *Conducting Polymers: From a Laboratory Curiosity to the Market Place Resonance*, 2, 48-58.
- [41] Yılmaz, M. (2008). Çözünür Polianilin, Poli (N-etilanilin), Poli (N-metilanilin) Sentezi.
- [42] Jaymand, M. (2013). “Recent progress in chemical modification of polyaniline”, *Progress in Polymers Science*, 38: 1287-1306.

- [43] Ufana Riaza, Chikezie Nwaohab, S.M. Ashrafa, Deore, B., Shiigi, H., ve Nagaoka, T., (2014). "Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers", *Progress in Organic Coatings*, 77: 743-756.
- [44] Murat Ates (2013) A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers, *Materials Science and Engineering C* 33: 1853–1859.
- [45] Deore, B., Shiigi, H., ve Nagaoka, T., (2002). "Pulsed Amperometric Detection of Underivatized Amino Acids Using Polypyrrole Modified Copper Electrode in Acidic Solution", *Talanta*, 58: 1203-1211.
- [46] Baetens, R., Petter Jelle, B. ve Gustavsen, A. (2010). "Properties, requirements and possibilities of smart Windows for dynamic day light and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review", *Solar Energy Materials&SolarCells* 94: 87–105.
- [47] Dautzenberg, H., Jaeger, W. ve Kötzt, J. (1994). *Polyelectrolytes: Formation Characterization and Application*, Hanser Publishers, Munich.
- [48] Higgs, P.G. ve Joanny, J.F., (1991). "Theory of Polyampholyte Solutions", *J.Chem.Phys.*, 94: 2, 1543.
- [49] Merle, Y., (1987). "Synthetic Polyampholytes, 5. Influence of nearest neighbor interactions on potentiometric Curves", *J. Phys. Chem.*, 91: 3092-3098.
- [50] Lowe, B.A. ve McCormick, C.L., (2002). "Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers", *Chemical Reviews*, 102: 4177-4189.
- [51] Erkut, H. Ve Tüzün, Ş., (1984). *Kolloid Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [52] *Zeta Potential an Introduction in 30 Minutes*, Zetasizer Nano Series Technical Note, Malvern, United Kingdom.
- [53] Brookhaven Instruments Corporation, (2003). *Zeta Potential analyzer Instruction Manual*, New York.
- [54] Moudgil, B.M., Singh, K.P. ve Adler, J.J., (2001). *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Chapter 10, *Surface Chemistry in Dispersion, Flocculation and Flotation*, John Wiley and Sons, London.
- [55] Adamson, A.W and Gast, A.P. (1997) "Physical Chemistry of Surfaces" Sixth ed. John Wileys and Sons, N.Y. USA, 169-225.
- [56] Brookhaven Instruments, <http://www.zeta-reader.com/images/graph01.gif>, 21 Kasım 2013.
- [57] Ersoy, Çelik, M.S., ve Ersoy, B., (2004). *Mineral Nanoparticles: Electrokinetics*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York.
- [58] Dalgakıran, E., (2006). *Poliakrilik asidin Bovine Serum Albumin ile Etkileşiminin Dinamik ve Elektroforetik Işık Saçılması Yöntemleri ile Araştırılması*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [59] Malvern Instruments (2004). Zetasizer Nano Series User Manuel, Worcestershire, United Kingdom.
- [60] Hecht, E. (1999) Optik, Çev. Edt: Armağan, N., Can, N., Akademi Yayın Hizmetleri, ISBN: 975-6885-02-5.
- [61] Atkins, P.W, Çev. Edt: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E. (2005) Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Damla İrem YAMAN (TOKAT)
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.08.1985 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : idyaman@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Kabataş Erkek Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-Devam Ediyor	SGS	Kalite Güvence Asistanı

