

**POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)/POLİ(AKRİLİK ASİT) VE
POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)/POLİ(METAKRİLİK ASİT) İNTERPOLİMER
KOMPLEKSLERİNİN SULU ORTAMDA OLUŞUMU VE
KARAKTERİZASYONU**

**FORMATION AND CHARACTERIZATION OF INTERPOLYMER
COMPLEXES OF POLY(N-VINYLMIDAZOLE)/POLY(ACRYLIC ACID)
AND POLY(N-VINYLMIDAZOLE)/POLY(METHACRYLIC ACID) IN
AQUEOUS MEDIUM**

MOHAMMADREZA GHAFARLOU

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Kimya Anabilim Dalı İçin
Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **Kimya Anabilim Dalı 'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Üye :.....
Prof. Dr. Murat ŞEN

Üye :.....
Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Üye :.....
Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)/POLİ(AKRİLİK ASİT) VE POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)/POLİ(METAKRİLİK ASİT) İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN SULU ORTAMDA OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU

Mohammadreza Ghaffarlou

ÖZ

Poli(N-vinilimidazol)/poli(akrilik asit) ve poli(N-vinilimidazol)/poli(metakrilik asit) arasındaki interpolimer kompleks (IPC) oluşum reaksiyonlarını etkileyen faktörleri incelemek amacıyla bazik ve asidik koşullarda, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan poli(N-vinilimidazol) çözeltileri, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit) çözeltileri ile etkileştirilmiştir.

Tezin ilk kısmında IPC oluşum reaksiyonları pH, bulanıklık, viskozimetrik ve iletkenlik titrasyonlarının yanı sıra yüzey gerilimi ve floresans ölçümleri ile makroskobik ve mikroskobik düzeyde incelenmiştir.

Kompleks oluşumu poliasite polibaz eklenmesi ile takip edilmiştir. Sistemin pH'ının kompleksleşme sırasında önce arttığı görülmüştür. Titrasyon dönüm noktasında poliasitin ayrışmaya başlamasıyla (pKa değerinin üstünde) kompleksleşme azalmış ve poliasitin tamamen ayrışmasıyla kompleksleşme durmuş ve pH değişmemiştir.

Sistemin bulanıklığı kompleksleşme sırasında artmış ve titrasyon dönüm noktasında maksimum değere ulaştıktan sonra fazladan eklenen titrantın yarattığı seyreltme etkisi nedeniyle azalmıştır.

Sistemin viskozite değerinin kompleksleşmeyle düştüğü ve kompleksleşme sona erdiğinde değişmeden kaldığı gözlenmiştir. IPC oluşumu polimerlerin hidrodinamik hacminde büyük bir düşüşe yol açmış ve sistemin viskozite değerinde düşüşe neden olmuştur.

Kompleksleşmeyi mikroskobik düzeyde incelemek amacıyla iletkenlik titrasyonu yapılmıştır. Zayıf bir asidin zayıf bir bazla titrasyonunda dönüm noktasına kadar

iletkenlik azalır dönüm noktasından sonra ortama fazladan katılan zayıf baz iletkenliğe bir katkı getirmez ve bu yüzden iletkenlikteki azalma durur. Bu durum çalışılan her iki sistemle de gözlenmiştir.

Floresans deneylerinde hiçbir floresans aktif prop kullanılmamıştır. Ancak 500-540nm bölgesinde polibaz ile poliasit etkileşimi sonucu yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde elde edilen IPC'ler Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spektroskopisi (ATR-FTIR), termogravimetrik analiz(TGA-DTG), ve değme açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

ATR-FTIR çalışması, poli(N-vinilimidazol)'un imidazol halkasındaki üçüncü pozisyonda olan azot atomu ile poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit) 'in karboksilik grupları arasında elektrostatik ve intermoleküler hidrojen bağı etkileşimleri olduğunu göstermiştir.

Poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit), poli(N-vinilimidazol) ve IPC'lerin termal kararlılıkların tespit etmek için termogravimetrik analiz yapılmıştır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri IPC'lerde akrilik asit, metakrilik asit ve imidazol birimleri arasında elektrostatik etkileşimlerin bir sonucu olarak bu polimerlerin karışabilirliklerinin iyi olduğunu gösterilmiştir.

Zeta potansiyeli ölçümleri, ortamda fazladan bulunan polimerin IPC yüzeyine kaplandığını ve kompleksin yükünü kontrol ettiğini ortaya koymuştur.

Son olarak IPC'lerin yüzey enerjisini hesaplamak için değme açısı ölçümleri yapılmış ve yüzey enerjisinin kompleksleşme ile değişimi incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: interpolimer kompleks, poli(N-vinilimidazol), poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit).

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES OF POLY(N-VINYLMIDAZOLE)/POLY(ACRYLIC ACID) AND POLY(N-VINYLMIDAZOLE)/POLY(METHACRYLIC ACID) IN AQUEOUS MEDIUM

Mohammadreza Ghaffarlou

ABSTRACT

Poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) solutions and poly(N-vinylimidazole) solutions, each with different concentrations, were interacted to study the factors that affect the interpolymer complex (IPC) formation reactions between Poly(N-vinylimidazole)/poly(acrylic acid) and poly(N-vinylimidazole)/poly(methacrylic acid) in acidic and basic media.

In the first part of the thesis pH, turbidity, viscosimetry, surface tension, fluorescence measurements and conductivity titrations were performed to study the formation reactions of IPC's in macroscopic and microscopic scale.

Complex formation was followed by the addition of polyacid on polybase. An increase in pH was observed during complexation. In the end point of titration (above pKa) there was a decrease in complexation with the onset of dissociation in poly acid. The complexation stopped with the full dissociation of poly acid hence pH of the system remained stable.

The turbidity of the system was increased and reached it's maximum value in the end point of the titration. Further addition of titrant caused a decrease in turbidity due to the dilution effect.

The viscosity of the system was decreased with the complexation and remained stable when the complexation stopped. IPC formation lead to a decrease in the hydrodynamic volume of polymers and consequently in the viscosity of the system.

In order to investigate the complexation in microscopic level, conductometric titrations were performed. In the titration of a weak acid with the weak base the

conductivity decreases as the system approaches to end point. However further addition of the weak base does not affect the conductivity significantly hence the decrease in conductivity stops. This situation was observed for both systems.

Florescence active probes were not used for fluorescence experiments. However, in 500-540 nm region a different peak was observed as a consequence of an interaction between poly base and poly acid.

In the second part of this dissertation the obtained IPC's were characterized using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA-DTG), and contact angle techniques.

ATR-FTIR experiments showed that electrostatic interactions and intermolecular hydrogen bonding exists between the nitrogen atom in the third position of poly(N-vinyl imidazole) ring and the carboxylic acid groups of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid).

Thermogravimetric analyses were performed to study the thermal stabilities of poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) and poly(N-vinyl imidazole).

Differential scanning calorimetry analysis of ICP's. This result showed that a good miscibility was obtained for the polymers as a result of electrostatic interactions between acrylic acid, methacrylic acid and imidazole units.

Zeta potential measurements showed that polymer present in excess adsorbs on the surface of IPC controlling the charge of the complex.

Finally, contact angle measurements were carried out to calculate the surface energy of ICP's and investigated change of surface energy with the complexation.

Keywords: poly(N-vinylimidazole), poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid), interpolymer complex

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e;

Çalışmalarımın birçok aşamasında karşıma çıkan sorunlara çözüm bulmamda yardımcı olan Prof. Dr. Murat ŞEN ve Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'a;

Bana her zaman manevî destekte bulunan ve her tür yardım istediğim zaman bana yardımcı olan Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY'a;

Zeta Sizer çalışmalarındaki katkılarından dolayı Doktora öğrencisi Araz NOROUZ DİZAJI'ye;

Her zaman yardımlarını benden eksik etmeyen Dr. Murat TORUN, Dr. Murat BARSBAY ve Uzman Feyza GENÇ'e;

Ayrıca tezimi bitirebilmek için son aşamalarda bana yardımcı olan Fulya Özmen, S. Duygu Işık, Meshude Akbulut, Tahsin Çağlayan, Ufuk Yıldız, Deniz Ece Dağas, Ali Eren Atıcı, Begüm Yazar VE Ayşe Bakar'a;

Beni bu güne kadar destekleyen ve her zaman yanımda olan canım ailem'e;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. POLİELEKTROLİTLER	4
3. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ	8
3.1. İnterpolimer Komplekslerinin Sınıflandırılması	9
3.1.1. Polielektrolit kompleksler	9
3.1.2. Polielektrolit komplekslerin oluşumu	14
3.1.3. Polielektrolit komplekslerin oluşumunu etkileyen faktörler	20
3.1.3.1. pH'ın etkisi	20
3.1.3.2. Polielektrolit konsantrasyonunun etkisi	21
3.1.3.3. Polielektrolit molekül ağırlıklarının etkisi	23
3.1.3.4. İyonik şiddet etkisi	25
3.1.3.5. Yük yoğunluğu etkisi	28
3.1.3.6. Polielektrolit kompleks oluşumunu etkileyen diğer parametreler	28
3.1.4. Hidrojen bağı kompleksleri	30
3.1.5. Hidrojen bağı komplekslerinin oluşumu	32
3.1.6. Stereo kompleksler	34
3.1.7. Yük transfer kompleksleri	34
4. YÜZEY ANALİZİ	36
4.1. Değme açısı teorisi ve hesaplamaları	36
5. DeneySEL kısım	40
5.1. Kimyasallar	40
5.2. Poli(N-vinilimidazol)'un sentezlenmesi	40
5.3. PVIm ve PMAA'in molekül ağırlığı tayini	41
5.4. İnterpolimer komplekslerinin hazırlanması	41
5.5. İnterpolimer komplekslerinin incelenmesi	42
5.5.1. Kompleksleşmenin pH-metrik titrasyonla incelenmesi	42
5.5.2. Kompleksleşmenin türbidimetrik titrasyonla incelenmesi	42
5.5.3. Kompleksleşmenin viskozimetrik titrasyonla incelenmesi	43
5.5.4. Kompleksleşmenin iletkenlik titrasyonla incelenmesi	43
5.5.5. Kompleksleşmenin floresans ölçümleri ile incelenmesi	43
5.6. İnterpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu	44
5.6.1. İnterpolimer komplekslerinin Değme açısı ölçümleri	44
5.6.2. İnterpolimer komplekslerinin ATR-FTIR karakterizasyonu	44
5.6.3. İnterpolimer komplekslerinin termal karakterizasyonu	45
5.6.3.1. TGA Analizi	45
5.6.3.2. DSC Analizi	45
5.6.4. Zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü ölçümleri	45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
6.1. Kullanılan Polimerler	47

6.1.1. Poli(N-vinilimidazol	47
6.1.2. Poli(akrilik asit.....	47
6.1.3. Poli(metakrilik asit.....	48
6.2. İnterpolimer kompleks oluşumunun incelenmesi	49
6.3. İnterpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu.....	49
6.2.1. Kompleksleşmenin pH-metrik titrasyonla incelenmesi	49
6.2.2. Kompleksleşmenin türbidimetrik titrasyonla incelenmesi	56
6.2.3. Kompleksleşmenin viskozimetrik titrasyonla incelenmesi	57
6.2.4. Kompleksleşmenin iletkenlik titrasyonla incelenmesi.....	62
6.2.5. Kompleksleşmenin floresans ölçümleri ile incelenmesi	67
6.3 İnterpolimer komplekslerin karakterizasyonu	74
6.3.1. Değme Açısı Ölçümleri	74
6.3.2. İnterpolimer komplekslerinin ATR-FTIR çalışmaları.....	77
6.3.2.1. İnterpolimer komplekslerinin yapısal ATR-FTIR karakterizasyonu	77
6.3.2.2. Değişik oranlarda PAA, PMAA ve PVIm içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR analizi	87
6.3.3. İnterpolimer komplekslerinin termal karakterizasyonu	92
6.3.3.1. TGA Analizi.....	92
6.3.3.2. DSC Analizi	107
6.3.4. Zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü ölçümleri.....	108
SONUÇLAR.....	112
KAYNAKLAR	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a) poli(vinilpiridinyum), (b) sodyum polistiren sülfonat, (c) poli(diallildimetilamonyum klorür)	4
Şekil 2.2. Poli(akrilik asit)in sulu çözeltideki dissosiyasyonu.....	5
Şekil 2.3. İki sentetik polielektrolitin kimyasal yapısı. Soldaki yapı poli(sodyum stiren sülfonat) (PSS) ve sağdaki ise poli(akrilik asit)tir (PAA). Her ikisi de negatif yüklü polielektrolitlerdir. PSS kuvvetli bir polielektrolitken PAA zayıf bir polielektrolittir (Dautzenberg vd.,1994)	5
Şekil 2.4. (a) İntegral tipe örnek olarak lineer poli(etilen imin) ve (b) asılı tipe örnek olarak poli(vinilamin)	6
Şekil 2.5. Çözeltiye tuz ilavesi sonucu polielektrolit zincirinin yumak konformasyonunu alması	7
Şekil 2.6. Yüksüz polimerlerde ve polielektrolitlerde viskozite-derişim ilişkisi	7
Şekil 3.1. Kompleks oluşum yolları	11
Şekil 3.2. Stokiyometrik olmayan, suda çözünebilen komplekslerin şematik gösterimi	12
Şekil 3.3. Seyreltik sistemde kompleks oluşumunun iki basamaklı mekanizması.....	13
Şekil 3.4. PAA'in pH'a bağlı olarak PEO ile hidrojen bağı komplekslerin oluşumu	32
Şekil 3.5. Farklı pH değerlerinde PAA/PEO hidrojen bağı komplekslerin yapısı	33
Şekil 3.6. Hidrojen bağı IPC oluşumunun şeması (daireler çözücü molekülleridir)	34
Şekil 5.1. PVIm ve PMAA'in farklı derişimlerde gerçek viskozite eğrisi	41
Şekil 6.1. Poliakrilik asit ve polimetakrilik asitin iyonizasyon dercesine bağlı olarak H-bağı ve iyonik etkileşimleri üzerinden komplekslerin oluşumu	48
Şekil 6.2. PAA ve PVIm'un pH-merik titrasyon eğrileri.....	50
Şekil. 6.3. Kompleks oluşumu sırasında PVIm ve PAA arasındaki reaksiyonlar	51
Şekil 6.4. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktalarının şekil 6.2'deki eğrilerin türevlerinin alınması ile bulunması	52
Şekil 6.5. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	52
Şekil 6.6. PMAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyon eğrileri.....	53

Şekil 6.7. Kompleks oluşumu sırasında PVIm ve PMAA arasındaki reaksiyonlar.....	54
Şekil 6.8. PMAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktalarının şekil 6.6'daki eğrilerin türevlerinin alınması ile bulunması	55
Şekil 6.9. PMAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	55
Şekil 6.10. Türbidimetrik titrasyon eğrileri, 0.07g/dL PAA belirtilen derişimlerde PVIm'la karşı titre edilmiştir	56
Şekil 6.11. Türbidimetrik titrasyon eğrileri, 0.07g/dL PMAA belirtilen derişimlerde PVIm'la karşı titre edilmiştir	57
Şekil 6.12. PAA'in PVIm ile kompleksleşmesinin viskozite ölçümü ile takip edilmesi	58
Şekil 6.13. 0.07g/dL PAA'in 0.1g/dL PVIm'a karşı vikozeometrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	58
Şekil 6.14. 0.07g/dL PAA'in 0.07g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	59
Şekil 6.15. 0.07g/dL PAA'in 0.04g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	59
Şekil 6.16. PMAA'in PVIm ile kompleksleşmesinin viskozite ölçümü ile takip edilmesi	60
Şekil 6.17. 0.07g/dL PMAA' 0.1g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	60
Şekil 6.18. 0.07g/dL PMAA'in 0.07g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	61
Şekil 6.19. 0.07g/dL PMAA'in 0.04g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması	61
Şekil 6.20. PAA ve PVIm'un iletkenlik titrasyon eğrileri	63
Şekil 6.21. 0.07g/dL PAA ve 0.1g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	63
Şekil 6.22. 0.07g/dL PAA ve 0.07g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	64
Şekil 6.23. 0.07g/dL PAA ve 0.04g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	64
Şekil 6.24. PMAA ve PVIm'un iletkenlik titrasyon eğrileri	65
Şekil 6.25. 0.07g/dL PMAA ve 0.1g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	65

Şekil 6.26. 0.07/gL PMAA ve 0.07g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	66
Şekil 6.27. 0.07g/dL PMAA ve 0.04g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti	66
Şekil 6.28. PAA, PMAA ve PVIm çözeltilerinin floresans uyarılma spektrumları ($\lambda_{\text{mak}} = 363\text{nm}$)	68
Şekil 6.29. PAA, PMAA ve PVIm çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları	69
Şekil 6.30. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PAA'e karşı titrasyonunda kaydedilen floresans emisyon spektrumları	69
Şekil 6.31. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PAA'e karşı titrasyonunda kompleks sırasında oluşan pikin (520nm) floresan emisyon yoğunluğu	70
Şekil 6.32. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PMAA'e karşı titrasyonunda kaydedilen floresans emisyon spektrumları	71
Şekil 6.33. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PMAA'e karşı titrasyonunda kompleks sırasında oluşan pikin (520nm) floresans emisyon yoğunluğu.....	72
Şekil 6.34. Film yüzeyine damlatılan sıvı ve değme açısı hesaplaması	74
Şekil 6.35. PVIm'un ATR-FTIR spektrumu	78
Şekil 6.36. PAA'in ATR-FTIR spektrumu	80
Şekil. 6.37. PMAA'in ATR-FTR spektrumu	81
Şekil 6.38. PAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranına elde edilen interpolimer kompleksin ATR-FTIR spektrumu. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL	82
Şekil 6.39. Saf PAA, saf PVIm ve IPC'in ATR-FTIR spektrumları.....	83
Şekil 6.40. IPC oluşumunuda, PAA ve PVIm arasında olası H-bağı ve elektrostatik etileşimler.....	84
Şekil 6.41. PMAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranına elde edilen interpolimer kompleksin ATR-FTIR spektrumu. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL dir	85
Şekil 6.42. PVIm, PMAA ve elde edilen IPC'in ATR-FTIR spektrumu	86
Şekil 6.43. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=5.83, (c) 3:2 pH=5.39, (d) 1:1 pH=4.90, (e) 2:3 pH=4.43 (f) 1:3 pH=3.92 (g) saf PAA pH=3.2, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL	87
Şekil 6.44. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm^{-1} bölgesinde ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=5.83, (c) 3:2 pH=5.39, (d) 1:1 pH=4.90, (e) 2:3 pH=4.43 (f) 1:3	

pH=3.92 (g) saf PAA pH=3.2. kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL	88
Şekil 6.45. Farklı oranlarda PVIm ve PAA içeren interpolimer komplekslerinde C-N/COO ⁻ değişimi.....	89
Şekil 6.46. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PMAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=6.03, (c) 3:2 pH=5.74, (d) 1:1 pH=5.53, (e) 2:3 pH=4.90 (f) 1:3 pH=4.09 (g) saf PMAA pH=3.43, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL	90
Şekil 6.47. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PMAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm ⁻¹ bölgesinde ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=6.03, (c) 3:2 pH=5.74, (d) 1:1 pH=5.53, (e) 2:3 pH=4.90 (f) 1:3 pH=4.09 (g) saf PMAA pH=3.43, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL	91
Şekil 6.48. Farklı oranlarda PVIm ve PMAA içeren interpolimer komplekslerinde C-N/COO ⁻ değişimi.....	92
Şekil 6.49. PAA'in TGA-DTG termogramı.....	93
Şekil 6.50. PVIm'un TGA-DTG termogramı	95
Şekil 6.51. PMAA'in TGA-DTG termogramı.....	95
Şekil 6.52. PVIm ve PAA'den hazırlanan pH 1.03 deki interpolimer kompleksin TGA-DTG termogramı	97
Şekil 6.53. PVIm ve PAA'den pH 1.03 'de hazırlanan IPC'nin suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramı	98
Şekil 6.54. PVIm ve PAA'n pH 4.90'da hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı.....	99
Şekil 6.55. PVIm ve PMAA'ten hazırlanan pH 1.34'deki IPC'in TGA-DTG termogramı	100
Şekil 6.56. PVIm ve PMAA'ten pH 1.34 hazırlanan IPC'in suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramı	101
Şekil 6.57. PVIm ve PMAA'ten pH 5.53 hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı	102
Şekil 6.58. PVIm, PAA ve IPC'lerinin TGA termogramları, IPC ₁ (pH 1.03) , IPC ₂ (IPC ₁ suda bekletildikten sonra), IPC ₃ (pH 4.90)	103
Şekil 6.59. PVIm, PAA ve IPC'lerinin DTG termogramları, IPC ₁ (pH 1.03) , IPC ₂ (IPC ₁ suda bekletildikten sonra), IPC ₃ (pH 4.90)	104
Şekil 6.60. PVIm, PMAA ve IPC'lerinin TGA termogramları, IPC ₁ (pH 1.343) , IPC ₂ (IPC ₁ suda bekletildikten sonra), IPC ₃ (pH 5.53)	105
Şekil 6.61. PVIm, PMAA ve IPC'lerinin DTG termogramları, IPC ₁ (pH 1.34) , IPC ₂ (IPC ₁ suda bekletildikten sonra), IPC ₃ (pH 5.53)	105

Şekil 6.62. PVIm, PAA ve IPC'in DSC termogramı	107
Şekil 6.63. PVIm, PMAA ve IPC'in DSC termogramı	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m ²), (Adao, 1999)	38
Çizelge 6.1. Farklı sistemlerde kompleks oluşumunun bitiş noktası (mL).....	73
Çizelge 6.2. PAA, PMAA, PVIm ve interpolimer komplekslerinin değme açıları	76
Çizelge 6.3. PAA, PMAA, PVIm ve interpolimer komplekslerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m ²)	77
Çizelge 6.4. PVIm spektrumunun önemli absorpsiyon bantları. (Joseph L. Lippert,.1983).....	79
Çizelge 6.5. PAA'in önemli absorpsiyon bantları.(Stanislav Dubinsky, 2003).....	80
Çizelge 6.6. PMAA'in önemli absorpsiyon bantları.(Svetlana A. Sukhishvili, 2002) ..	81
Çizelge 6.7. IPC'in önemli absorpsiyon bantları	82
Çizelge 6.8. IPC'in önemli absorpsiyon bantları	85
Çizelge 6.9. PVIm, PAA ve IPC'lerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları. IPC ₁ (pH 1.03) ,IPC ₂ (IPC ₁ suda bekletildikten sonra), IPC ₃ (pH 4.90).....	106
Çizelge 6.10. PVIm, PMAA ve IPC'lerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları. IPC ₁ (pH 1.34), IPC ₂ (IPC ₁ suda bekledildikten sonra), IPC ₃ (pH 5.53).....	106
Çizelge 6.11. PAA ve PVIm'dan farklı eklenme sıralarında elde edilen IPC'lerin Zeta potansiyel ve Z- ortalama büyüklüğü	109
Çizelge 6.12. PMAA ve PVIm'dan farklı eklenme sırasında elde edilen IPC'lerin zeta potansiyel ve Z–ortalama büyüğü	110

KISALTMALAR DİZİNİ

PAA	Poli(akrilik asit)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PVIm	Poli(N-vinilimidazol)
VIm	N-vinilimidazol
AIBN	Azobisisobutyronitrile
IPC	İnterpolimer kompleks
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	Termo gravimetrik analizi

1. GİRİŞ

Polikarboksilik asitlerin iyonik olmayan polimerleri (polibaz) ile sulu ortamda karışımının sonuçları bir faz ayrımı ve interpolimer kompleks oluşumudur. Interpolimer kompleksleri iki ya da ikiden fazla polimerin ikincil etkileşim kuvvetleri (iyon-iyon, iyon-dipol, H-bağı, hidrofobik ve Van der Waals kuvvetleri) nedeni ile gerçekleşir. Bu kompleksler yeni bireysel bileşiklerdir ve bunların özellikleri kompleksi oluşturan polimerlerden tamamen farklıdır ve yeni malzeme olarak farklı uygulamalarda (ilaç taşıyıcı, biyomalzeme, yeni yüzey aktif maddeler, polimerik miseller, nanopartiküller ve çoklu tabakalı filmler) kullanılabilirler. Interpolimer komplekslerin araştırılması 1959 yılında Smith ve arkadaşları tarafından başlatılmış ve son yıllarda polikarboksilik asitler ve iyonik olmayan proton alan polimerler arasında ikincil etkileşimler nedeni ile interpolimer kompleks oluşumu araştırmacıların çok ilgisini çekmiştir (Vitaliy, 2007, Smith, 1959) . Poli(4-vinilpiridin) bir proton alan polimer olarak bir çok proton veren polimer ile karışabilir örneğin poli(p-vinil fenol) (Demetahi, Frechet, 1988) , poli(akrilik asit) (Fujimori vd, 1984) ve poli(vinil fosfonik asit) (Zhou vd., 1997). Kullanılan çözücünün doğasına bağlı olarak poli(4-vinilpiridin) proton veren polimerler ile ortak çözücünde çözüldükten sonra çökelti halinde kompleks oluşturabilir. Piridine benzer imidazol da bir bazdır bu nedenle imidazol içeren polimerler proton veren polimerler ile karışabilirler (Xiaofeng vd., 1999) Sentetik polimerlerin doğal polimerlerden daha basit yapıya sahip olmaları nedeniyle, yaşayan hücrelerde karışık reaksiyonlar sonucu meydana gelen fonksiyonel olaylar, yapay polimerler kullanılarak daha kolay belirlenebilir. Bu nedenledir ki doğal polimerler ile sentetik polimerler arasında interpolimer komplekslerinin oluşumu, bileşenlerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve canlı yapılarda meydana gelen bazı karmaşık olayların (DNA'nın kendini eşlemesi, enzimlerin seçimli reaktivlikleri, antijen/antikor reaksiyonları, vd.) mekanizmalarının daha iyi anlaşılması için yararlı bir yöntem olarak görülmektedir (Tsuchida, Takeoka, 1994). Proton verici polimerler olarak da bilinen zayıf polimerik asitler, iyonik olmayan proton alıcı polimerlerle hidrojen bağı yaparak interpolimer komplekslerini oluştururlar. Bu etkileşimler, birbiriyle benzeşmeyen iki polimer çiftinin çok fazla sayıda moleküller arası hidrojen bağı oluşturması sonucunda gözlenir. Nurkeeva ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada proton verici polimer olarak poli(akrilik asit) kullanılmış ve bunun proton alıcı polisakaritlerle (metil selüloz, hidroksi etil selüloz, hidroksi propil selüloz,

hidroksipropil metil selüloz, nişasta ve dekstran) interpolimer kompleksi oluşumu incelenmiştir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, belirli kompozisyonlardaki karışımların interpolimer kompleksi oluşumu özelliklerini önemli derecede etkilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmalarla elde edilen polimerik malzemeler kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılmak üzere kapsül ve mikrojel geliştirilmesi çalışmalarında kullanılmıştır (Nurkeeva vd., 2003). İnterpolimer kompleks üzerine Khutoryanskiy ve arkadaşları tarafından poli(akrilik asit) ve poli(etilen oksit) ile yapılan çalışmada ise kritik bir pH değerinin altında çözünmez interpolimer komplekslerinin oluştuğu gözlenmiştir (Khutoryanskiy vd, 2004). Poli(akrilik asit) ile metil selüloz eter ve hidroksietil selüloz eter arasında interpolimer kompleks oluşması üzerine çalışmalar yapılmış, poli(akrilik asit)'in ayrışmayan grupları ile selüloz eterin proton alıcı grupları arasında interpolimer kompleks oluşumu gözlenmiştir (Nikolaeva, 2000). Bir başka yapılan çalışmada uç gruplar üzerinden interpolimer kompleksleri oluşturulması amaçlanmıştır. Normalde birbirleriyle karışmayan polimer çiftlerinin uç grupları, asit ve baz gruplarıyla yer değiştirilmiştir. Böylece asit ve baz grupları arasında oluşan interpolimer kompleksleşmesi blok kopolimer türü davranışlar göstererek, karışamayan polimer çiftlerinin karışabilir hale getirilmesini sağlamıştır (Fleischer vd., 1994). Diğer bir çalışmada karbopol/kitosan polielektrolit kompleks oluşumunu ve bu kompleksin ilaç taşıyıcı özelliklerini incelemişlerdir (Myung-Hak vd., 2008) .

Başka bir çalışmada Poli (allilamin hidro klorür) PAA ve PMAA'le polielektrolit kompleksleri incelenmiştir ve PMAA'le oluşan komplekslerin daha sık yapıya sahip olduğunu hidrofobik etkileşim üzerinden yorumlamışlardır (Linda Gärdlund, 2007). Diğer bir çalışmada poli(etilen imin), poli(etilen oksit) ve poli(akrilik asit) üçlü komplekslerini oluştuktan sonra, çeşitli sıcaklıklarda bu komplekslerin kararlılık sabiti ve termodinamik parametreleri belirlenmiştir (Vasheghani vd., 2006). Poli(akrilik asit) ve poli(vinil pirolidon)'un kompleks oluşumunda inorganik tuzların etkisini incelemişlerdir (Shuping vd., 2005). Başka bir çalışmada iyonik olmayan suda çözünen polisakkaritlerin polikarboksil asitleri ile H-bağı etkileşimleri nedeni ile kompleks oluşumu ve elde edilen komplekslerin uygulanması incelenmiştir (Nurkeeva vd., 2003).

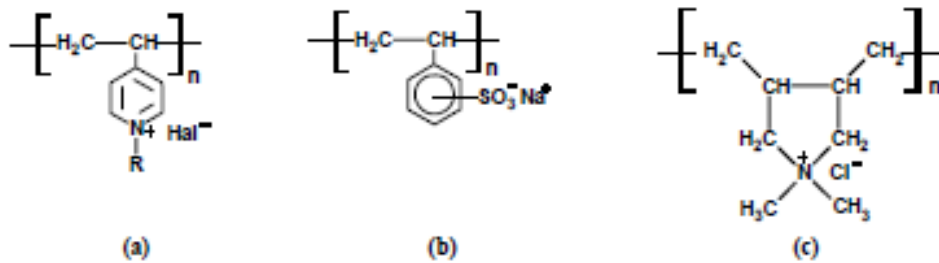
Polimerlerde, karboksilik ve zayıf bazik gruplar arasındaki etkileşim hidrojen bağlarının oluşumunu içermektedir. Hidrojen bağları biyomateryallerin tasarımı için

fonksiyonel bir güce sahiptirler dolayısıyla nükleik asitler, polipeptitler ve selülozda hidrojen bağının varlığı görülmektedir. Bu polimerlerde hidrojen bağının oluşumu ve dissosiyasyonu biyolojik sistemlerde önemli rol alır. Hidrojen bağlı interpolimer kompleksler sadece poliasit zinciri devam eden bir karboksil grubu sıralamasına (3-6 birimden daha az değil) sahip olduğunda gerçekleşebilir. Bu sıralanma nötralizasyon derecesi 0,5 den büyük olmadığı durumlarda, yani asidik pH değerlerinde, poliasitlerde görülür. Ancak PVIm bir baz olarak nötralizasyon derecesi 0,6-0,8 arasında olduğu zaman IPC elde edilebilir. İmidazol (pK_b 7.05) piridinden daha güçlü bir bazdır (piridinin pK_b 8.75). Bu nedenle imidazol grupları içeren polimerler büyük olasılıkla proton veren polimerler ile karışabilirler ya da kompleks oluşturabilirler (Vandegrampel vd., 1991).

Bu çalışmanın amacı PVIm'un polikarboksilik asitler(PAA ve PMAA) ile sulu ortamda asidik ve bazik koşullarda interpolimer kompleks oluşumunu etkileyen faktörlerin incelenmesi ve elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonudur. Kompleksleşmenin incelenmesi pH-metrik, türbidimetrik, viskozimetrik ve iletkenlik titrasyonu ve ayrıca floresans ölçümleri ile izlenmiştir ve komplekslerin yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR analizleri, değme açısı (contact angle) analizleri, termogravimetrik analizleri (TGA-DTG), Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri (DSC) ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

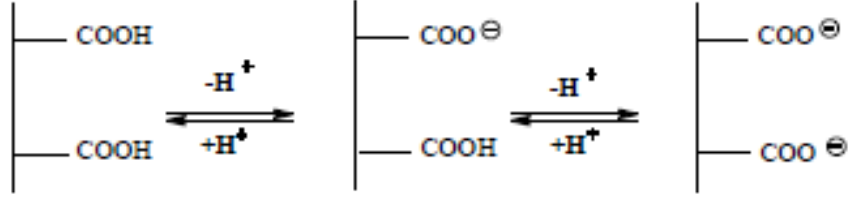
2. POLİELEKTROLİTLER

Polielektrolit terimi kovalent olarak bağlı anyonik veya katyonik grupları ve bu gruplara bağlı karşıt iyonları olan polimer sistemleri için kullanılmaktadır (Şekil 2.1) (Dautzenberg vd., 1994). Tüm monomerlerde aynı işaretli yüklere sahip polielektrolitlere homopolielektrolit adı verilmektedir. Hem anyonik hem katyonik grupların kovalent olarak bağlı bulunduğu makromoleküller ise poliamfolitler olarak isimlendirilmektedirler. Doğada bol miktarda protein yapılı poliamfolit olmakla birlikte sentetik yollarla da poliamfolitler elde edilebilir. Poliamfolitlerin izoelektrik noktalarında molekül üzerindeki net yük toplamı sıfıra eşittir.



Şekil 2.1. (a) poli(vinilpiridinyum), (b) sodyum polistiren sülfonat, (c) poli(diallildimetilamonyum klorür).

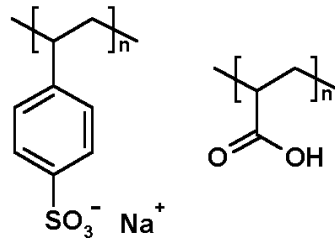
Prensipte, herhangi bir kimyasal yapının polimer zincirine, uygun sayıda iyonik grubu kovalent olarak bağlayıp yapıyı uygun bir pH'da suda çözünür hale getirerek bir polielektrolit elde edilebilir. Polielektrolitler genelde katılma veya kondenzasyon polimerleşme reaksiyonlarıyla elde edilirler. Ayrıca polielektrolit yapıdaki pektin gibi anyonik polisakkaritler ve çok sayıda proteinler doğadan edinilebilir. Nişasta ve selüloz gibi anyonik doğal polimerler kimyasal modifikasyonla polielektrolite dönüştürülebilir. Polifosfatlar ve polisilikatlar da inorganik polielektrolitler olarak sayılabilir (Dautzenberg vd., 1994). Polielektrolitler, her bir tekrarlayan birimi (monomeri) bir elektrolit grup taşıyan polimerlerdir. Bu elektrolit gruplar sulu çözeltilerde dissosiyasyon olup polimeri yüklü hale getirirler (Şekil 2.2). Polielektrolitlerin özellikleri hem elektrolitlere (tuzlar) hem de polimerlere benzemektedir ve bazen polituzlar olarak adlandırılmaktadırlar. Çözeltileri, tuzlar gibi, elektriği iletir ve, polimerler gibi, viskozdur. Polipeptidler, proteinler, DNA gibi çoğu biyolojik molekül polielektrolit formundadır.



Şekil 2.2. Poli(akrilik asit)in sulu çözeltideki dissosiyasyonu.

Polielektrolitin çözeltideki davranışlarından sorumlu iyonik grupların çeşidi yukarıda anlatılan polielektrolit zinciri yapılarının çeşidinden çok daha azdır. Polielektrolitlerin davranışlarını etkileyen başlıca dört faktörden söz edilebilir: (Dautzenberg vd.,1994).

- 1) Polimere bağlı yüklü gruplar anyonik ve katyonik olarak sınıflandırılır. Bu gruplar da asitler ve bazlar olarak ikiye ayrılabilir. Asitler ve bazlar da kendi içerisinde kuvvetli ve zayıf asitler olmak üzere iki gruba ayrılır. Kuvvetli bir polielektrolit çözeltide tamamen iyonlarına ayrışabilir. Bunun aksine, zayıf bir polielektrolit tamamen iyonlarına ayrışamaz. Bu sebeple, zayıf polielektrolitler çözelti içinde tamamen yüklü değildirler ve pH değiştirilerek üzerlerindeki yük dağılımı ayarlanabilir.

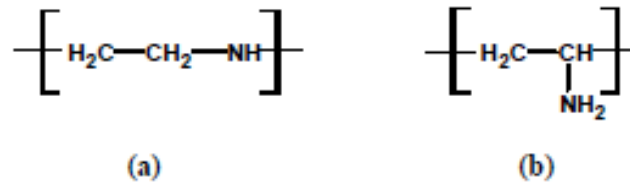


Şekil 2.3. İki sentetik polielektrolitin kimyasal yapısı. Soldaki yapı poli(sodyum stiren sülfonat) (PSS) ve sağdaki ise poli(akrilik asit)tir (PAA). Her ikisi de negatif yüklü polielektrolitlerdir. PSS kuvvetli bir polielektrolitken PAA zayıf bir polielektrolittir (Dautzenberg vd.,1994).

- 2) Bununla birlikte, iyonik grubun asit ve baz kuvvetlerinin yanında polimer zinciri boyunca uzanan bitişik anyonik ve katyonik yükler arasındaki ortalama uzaklık polielektrolit davranışının tayininde önemli bir parametredir. Bu yük yoğunluğu, iyonik kısımlar arasındaki ortalama uzaklık olarak tanımlanabilir. Bu ortalama yük yoğunluğunun yanında zincir boyunca uzanan iyonik grupların dağılımı da

polielektrolit özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir, örneğin çözünübilirlik. Bir kural olarak, eğer bir kopolimerde her on monomerik birimin birden fazla iyonik kısmı varsa tipik polielektrolit davranışı beklenir.

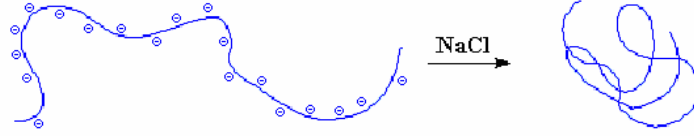
- 3) Asit-baz kuvveti ve yük yoğunluğuna ek olarak, polielektrolit özelliklerinin saptanmasında, makro iyonun molekül geometrisinde yüklü kısımların yerleşimi üçüncü önemli noktadır. Şekil 2.4'e göre, iyonik gruplar ya polimerin ana zincirinin bir birimi olarak (integral tip) ya da bir aralayıcı ile ana zincire asılı olarak (yan zincirlerde) bulunur. Yüklü grupların geometrik yeri özellikle polianyon-polikasyon kompleksi oluşumu ile ilgilidir.



Şekil 2.4. (a) İntegral tipe örnek olarak lineer poli(etilen imin) ve (b) asılı tipe örnek olarak poli(vinilamin).

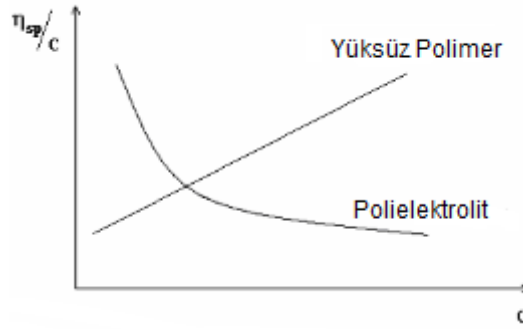
- 4) Düşük molekül ağırlıklı karşıt iyonların türünün çözeltideki tüm sistemin özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi vardır, özellikle çözünürlük ve yapı oluşumunda. Bu iyonların önemini anlamak için şu örneği verebiliriz; poli(diallildimetilamonyum) polikasyonunun klorürlü hali suda kolayca çözünürken, iyodürlü hali zor çözünür (Dautzenberg vd.,1994).

Herhangi bir polimerin konformasyonu çeşitli etkenlere bağlıdır; özellikle polimerin yapısına ve çözeltiyle ilişkisine. Çözelti içindeki yüksüz bir lineer polimer zinciri rastgele yumak konformasyonu gösterirken, lineer polielektrolit üzerindeki yükler birbirini iter (Coulomb itmesi) ve eksi yüklerin birbirlerini itmesini azaltıcı en uygun konformasyon olan uzanmış halde bulunmaya eğilim gösterir (Şekil 2.5). Bu düzenleme, polielektrolit çözeltilerinin viskozitesinin yükselmesine yol açar. Polielektrolit çözeltilerinin özellikleri sulu ortamın iyonik şiddetine bağlıdır. İyonik şiddetin artmasıyla viskozitenin değişmesi makro iyondaki elektrik yükleri arasındaki itme kuvvetinin engellenmesinden dolayı gerçekleşir ve iyonik şiddet daha fazla arttığında yüksüz makromoleküllere benzer davranış göstermeye başlar.



Şekil 2.5. Çözeltiye tuz ilavesi sonucu polielektrolit zincirinin yumak konformasyonunu alması.

İyonik şiddetin yanında, ortamın pH'ı da zayıf polielektrolitlerin özelliklerini etkiler. Çünkü iyonik grupların dissosiyasyon derecesi ve polielektrolitin yük yoğunluğu değişir. Polielektrolit çözeltilerinin diğer bir özelliği ise yüksek iyonik iletkenlikleridir. Elektrik alanı altında, küçük molekül ağırlıklı iyonlardan daha yavaş olmakla birlikte makro iyonlar göç etmektedirler (Dautzenberg vd., 1994). Polimerlerde derişim arttıkça viskozite artarken polielektrolitlerde derişim azalırken viskozite artar (Şekil 2.6). Bunun nedeni azalan derişimle daha fazla dissosiyasyon olması ve artı eksi yüklerin birbirlerini itmeleri ve polielektrolit yumağın açılmasıdır.



Şekil 2.6. Yüksüz polimerlerde ve polielektrolitlerde viskozite-derişim ilişkisi.

70'li yılların başlarında immünolog ve kimyacıların ortak çalışmaları ile bazı polielektrolitlerin bağışıklık yanıtına kuvvetli etkisi aydınlatılmış ve yapay polielektrolitlerin bu gibi amaçlar için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Çünkü bu polielektrolitlerin sentezi ve modifikasyonu daha kolaydır, istenen molekül ağırlığında, elektrik yükünde, konformasyonda veya yüksek molekül ağırlıklı yapılar da elde etmek olasıdır. Suda iyi çözünürler ve yukarıda belirtilen yapılarla çeşitli komplekslerini sentezlemek mümkündür. Polielektrolitlerde molekül ağırlığı polimerleşme derecesi ile orantılıdır. Polimerleşme derecesinin artması istenilen kompleksin oluşumunu destekleyici yönde etki eder ve polimerin bağlanma miktarında artış gözlenir. Bunun yanı sıra polielektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal özellikleri genellikle poliiyonun zincir boyuna bağlıdır; yani polikompleksin çökmesi vb. özellikler polimerin polimerleşme derecesine bağlıdır (Çimen, 2006).

3. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ

İnterpolimer kompleksleri bileşenleri arasında özel etkileşimlerin olduğu bir tür polimer karışımlarıdır. Makromoleküler zincirler, çözelti içinde, ideal durum dışında bir takım etkileşimlere uğrayabilirler. Elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, yük aktarımı gibi ikincil bağlanma kuvvetlerinin sebep olduğu, iki ya da ikiden fazla farklı makromoleküler zincirin birleşmesiyle elde edilen bileşikler, genellikle “İnterpolimer kompleksleri” olarak adlandırılır (Tsuchida, E. 1994). İnterpolimer kompleksleri karışımı oluşturan bileşiklerden tamamen farklı fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikteki yeni tür polimerik malzemelerin kullanım alanlarının bulunmasını sağlayabilmektedir.

Biyolojide polinükleotidlerin oluşumu, virüs kabuklarındaki süper moleküler topluluklar ve kas kasılması gibi moleküler birleşmenin önemi göz önüne alındığında, sentetik moleküller içeren birçok polimer-polimer kompleksleşmesi yıllar boyunca çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Sentetik polimerlerin, biyopolimerlerden daha basit yapılara sahip olmalarından dolayı, yaşayan hücrelerde karışık reaksiyonlarla meydana gelen fonksiyonel olaylar, sentetik polimerler kullanılarak daha kolay anlaşılabilir. Bu nedenle, sentetik ve doğal polimerler arasında interpolimer kompleksi oluşumu, bileşenlerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve canlı yapılarda meydana gelen bazı karmaşık olayların (DNA'nın kendini eşlemesi, enzimlerin seçimli reaktiflikleri, antijen/antikor reaksiyonları, vd.) mekanizmalarının daha anlaşılır hale getirilmesi için yararlı bir yöntem olarak görülmektedir.

Polimerlerin kompleksleşme ve karışabilirliklerini artırmak için en iyi yöntem, her bir polimerin fonksiyonel gruplarının birbiriyle etkileşimini sağlamaktır. Fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim (elektronik, hidrojen bağı), karışabilirlik için itici güç sağlar. Karışabilirlik için gerekli serbest enerji ise $\Delta G_m \leq \Delta H_m - T\Delta S_m$ (Burada ortak olan 'm' karışımın oluşumundaki karşılıklı hal değişimini ifade etmektedir ve diğer semboller her zamanki anlamlarında kullanılmaktadır) ile belirlenir. Karışabilirliğin gözlenebilmesi için ΔH_m sıfır veya negatif olmalıdır. ΔH_m 'in negatif değerde olabilmesi için polimerler arasında bir etkileşim olması gerekir (Olabisi, 1979).

3.1. İnterpolimer komplekslerinin sınıflandırılması

İnterpolimer kompleksleri genel olarak ikincil bağlanma kuvvetleri esas alınarak karışımı oluşturan polimerler arasındaki etkileşime göre dört ana gruba ayrılırlar:

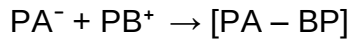
1. Polielektrolit kompleksler
2. Hidrojen bağı kompleksler
3. Stereo kompleksler
4. Yük transfer kompleksleri

3.1.1. Polielektrolit kompleksler

Polielektrolit kompleksler, polianyon ve polikasyon arasında olduğu gibi Kulombik kuvvetlerinin etkisiyle zıt yüklü polielektrolitlerin karıştırılması sonucunda elde edilirler. Polielektrolit kompleksler, zayıf ve kuvvetli polielektrolit çift türlerine bağlı olarak dört alt gruba ayrılırlar. Bu polielektrolit kompleksler, elektrokimyasal davranışları, mikroiyon salımları, hidrodinamik özellikleri, konformasyon ve yumak çapı, ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılıp, analiz edilirler (Michaels 1968, Rogachova vd., 1970, Zezin vd., 1972,) . Genel olarak, polielektrolit komplekslerin kompozisyonu, bileşenlerinin (fonksiyonel gruplarının) ayrışma derecesine bağlıdır. Bu nedenle kuvvetli poliasit ve polibaz sistemlerinde elde edilen kompleks bileşimi eşit orandadır. Diğer taraftan, zayıf polielektrolitler kullanıldığında bileşim doğrudan ayrışma derecesine bağlıdır. Polimerler arasındaki iyonik etkileşimler, kısa kovalent bağın etkileşmesi için kuvvetli potansiyel oluşturur. Polielektrolit kompleksler, bu etkileşim türünün en belirgin örneğini teşkil ederler. Sodyum polistiren sülfonat polianyonu ile poli(vinil benziltrimetil amonyum klorür) polikasyonu gibi iki zıt yüklü polielektrolitin birleşmesi, her bir bileşenin özelliğinden oldukça farklı bir kompleks oluşumuna neden olur. Polimer çiftini oluşturan bileşenler su, asit, baz ve organik çözücülerde çözünürken, kuvvetli polielektrolit kompleksleri çözünmezler. Komplekslerin çözünürlüğü su, polar organik çözücü ve elektrolit gibi üçlü karışım kullanıldığında mümkündür. Bununla birlikte, bu tür kompleksler çözünmeden hidrojellerde olduğu gibi oldukça yüksek miktarlarda su tutarlar (Olabisi, O 1979). Biyoteknolojik alanlarda ve ilaç salım sistemlerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle zıt yüklü polisakkaritlerin karıştırılmasıyla polielektrolit kompleksler elde edilir. Yapılan bir çalışmada, karaginan ve kitosanın tamamen

çözünmesiyle oluşan etkileşim, her ikisinin de yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak gözlenen elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı belirlenmiştir(Hugert vd., 1997)

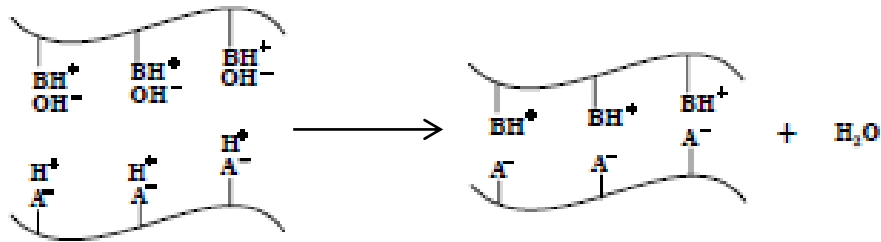
Polielektrolit kompleksler karşıt yüklü makromoleküllerin sulu çözeltide baskın olarak Kulombik kuvvetlerin etkisiyle oluşurlar. Diğer intermoleküler etkileşimler hidrojen bağları, yük transferi ve dipol kuvvetler veya hidrofobik etkileşimlerdir. Bu etkiler küme oluşumunda çok önemli rol oynamaktadır ve sulu çözeltide kompleksin kolloidal davranışını saptamaktadır. Polielektrolit komplekslerinde birincil olarak, en azından karşıt yüklü gruplar arasındaki etkileşimler yer alır. Makromoleküllerin sulu çözeltide iyonize olabilen grupları arasındaki etkileşimleri basit olarak şu şekilde gösterilebilir.



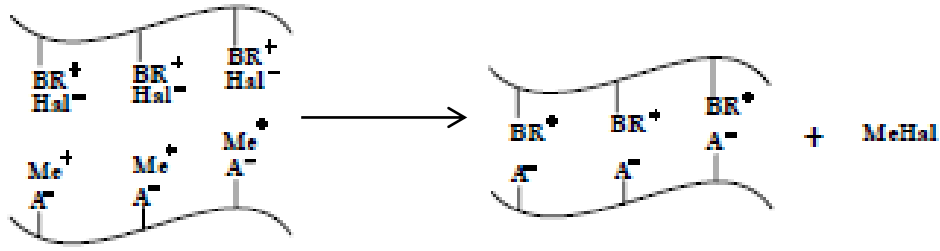
Reaksiyon koşullarına ve kullanılan bileşenlerin doğasına bağlı olarak, kompleks oluşumu işlemi ve komplekslerin özellikleri fazlaca şişmiş hidrojellerle kompakt çökelekler arasında değişmektedir.

Kompleks oluşumu asit-baz kavramına dayanmaktadır. Kompleks oluşumunda başlıca üç yol bilinir; poliasit-polibaz etkileşimi, polituz-polituz etkileşimi ve matriks polimerizasyonu.

1) Poliasit + Polibaz $\longrightarrow$ Kompleks

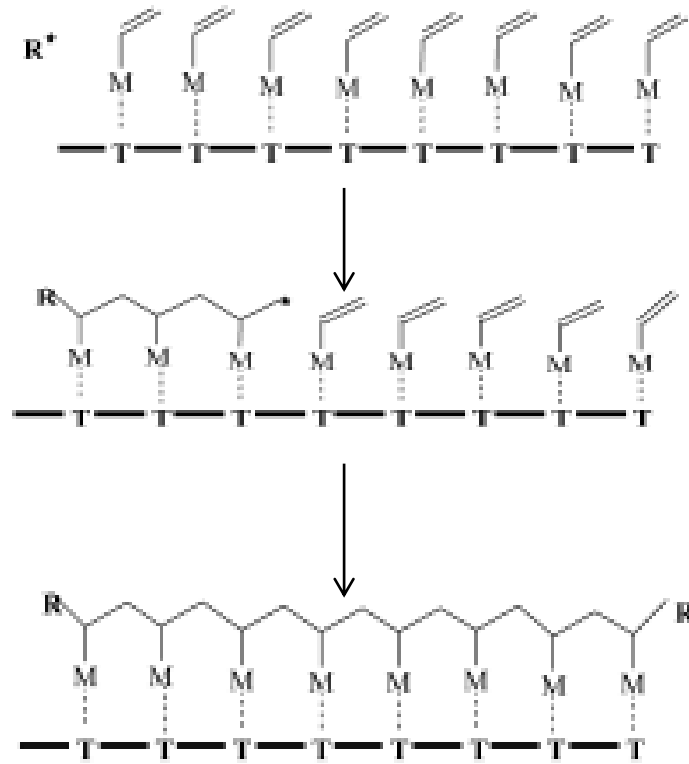


2) Polituz-Polituz $\longrightarrow$ Kompleks



Burada Hal^- ve Me^+ halojenler ve metalleri ifade etmektedir.

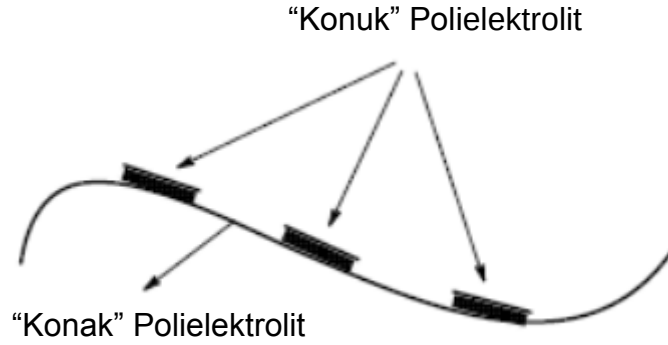
3) Matriks Polimerizasyonu $\longrightarrow$ Kompleks



Şekil 3.1. Kompleks oluşum yolları.

Sadece birincisinde nötralizasyon söz konusudur ve ekzotermik bir reaksiyondur (reaksiyon ısı 2 kcal/mol), (Falb vd, 1968). Karşılıklı etkileşimler kompleks oluşumunu desteklediğinden ilk iyon eşleşmesinden sonra daha fazla çapraz bağlanma gerçekleşir. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin kompleksleri ile makromoleküllerin kompleksleri arasındaki en önemli fark; polimerin uzun kısımları arasındaki molekül içi ve moleküller arasındaki karşılıklı etkileşimlerdir. Kompleks oluşumu çok hızlı gerçekleşen bir işlemdir. Oldukça uzun polielektrolit (konak) ile kısa

bir polielektrolitin (konuk) birleşmesiyle ardışık stokiyometrik olmayan, suda çözünebilen kompleksler oluşabilir (Şekil3.2) (Tsuchida ve Osada, 1974). Kabanov (1984) çeşitli reaksiyon koşullarında suda çözünebilen komplekslerin oluşumunu kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Konak ve konuk polielektrolit arasındaki zayıf bağlanmalar bu sistemler için karakteristik gibi gözükmemektedir ve yeniden düzenlenmeler ile çözünebilir halden çözünemez hale dönüşümler gözlemlenmiştir.

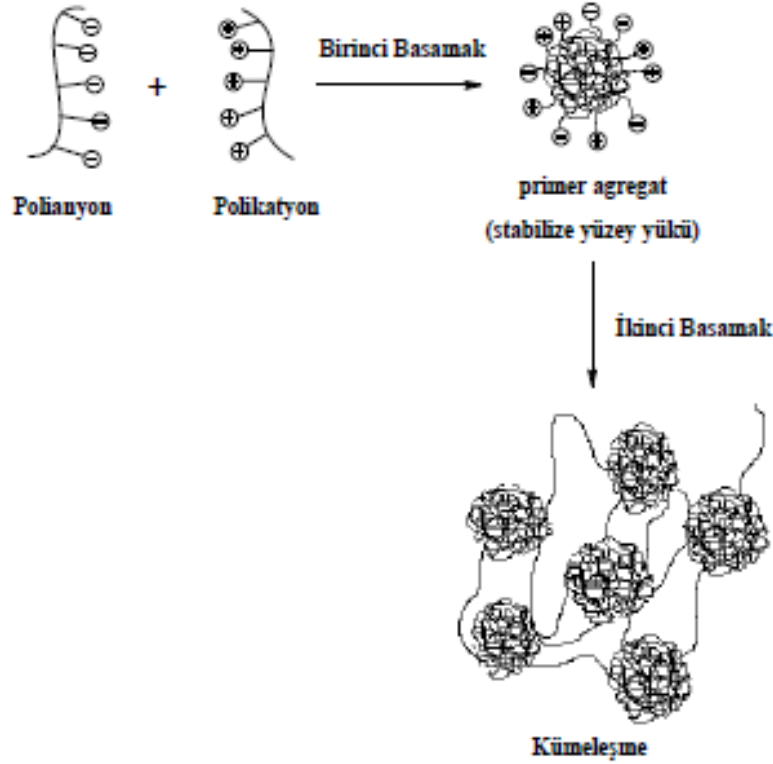


Şekil 3.2. Stokiyometrik olmayan, suda çözünebilen komplekslerin şematik gösterimi.

Makroskobik homojen sistemler üç yolla elde edilebilir: (Çimen, 2006).

- Çok düşük polimer konsantrasyonlarında küçük kompleks küme oluşumu
- Bileşenlerden birinin aşırısında ardışık çözünebilen kompleks oluşumu
- Yüksek polimer konsantrasyonlarında komplekslerin disagregasyonu

Faz ayrılması bulanık kompleks dağılımını, kompleks yumağı ve polimerce zengin ve az koaservasyon içermektedir. Makroskobik homojen sistemler ve bulanık sistemler olarak kompleksleri ikiye ayıracak keskin bir çizgi yoktur. İnsan gözündeki yanılgılar, bu ayrımın fiziksel olmadığına göstergesidir. Elektroforetik ve viskozimetrik ölçümler kompleks partiküllerinin poliamfolite benzer bir özellikte olduğunu göstermiştir. Seyreltik sulu sistemlerde kompleks oluşumu işlemi için iki basamaklı bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 3.3). Birinci basamakta (az miktarda titrant eklendiğinde), iyon eşleşmeleri işlemi ufak kompleks kümelerin oluşumuna sebep olmaktadır. İkinci basamakta, 1:1 stokiyometri için gerekli miktarın %70'inden fazla titrant eklendiğinde, primer kümelerin birbirleri ile kümelenmesi sonucu daha büyük partiküller oluşur.



Şekil 3.3. Seyreltik sistemde kompleks oluşumunun iki basamaklı mekanizması.

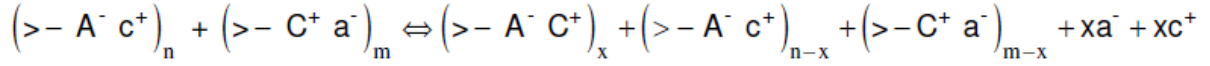
Oluşan materyalin özelliklerini saptayan ilk faktörlerden biri de yük-yük etkileşiminin stokiometrisidir. Stokiometrik kompleksler “koaservatlar” ve “çökeltileler” şeklinde de adlandırılmaktadırlar. Oluştukları ortamda çözünür olmayabilirler (Commandur, 1989). Ayrıca yükler nötralize olsa bile çözünebilen komplekslerin oluşumu için düşük konsantrasyonlar yeterli olabilmektedir. Bunun aksine stokiometrik olmayan polielektrolit kompleksler, yüklerinin bazıları iyonize olduğu için farklı olarak çözünebilen partiküller bulundurmaktadır. Bir polielektrolit kompleksi oluşumunun gidişatı, yüklü grupların etkileşimlerine (iyonizasyon-ayırışma gibi) öncülük eden olaylara bağlıdır. Polielektrolit üzerindeki yük yoğunluğu, kompleksin hem oluşumunda hem de özelliklerinde etkilidir. Yük yoğunluğu az olan polielektrolitlerin oluşturduğu komplekslerde daha kolay ayrışma olurken yük yoğunluğu yüksek polielektrolitler daha kararlı kompleksler oluştururlar. Koetz ve arkadaşları (1986) polielektrolitlerin kimyasal yapısının ve yük yoğunluğunun kompleks oluşumunu önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Proteinler polielektrolitlere benzer özellikler taşırlar. Hem sentetik hem de doğal polimerlerle güçlü bir şekilde etkileşime girerek polielektrolit kompleksleri oluşturmaktadırlar. Proteinlerin, izoelektrik noktalarının

altında ve üstünde, polianyonlara ve polikatyonlara bağlanması hakkında birçok kanıt bulunmaktadır. Bu etkileşimler, çözünebilir komplekslerle, koaservat oluşumuyla veya amorf çökelti oluşumuyla sonuçlanabilir (Nguyen, 1986). Bu faz değişimlerinin sonuçları; proteinleri ayırmada polielektrolitlerin kullanımını, polielektrolit komplekslerde enzimlerin immobilizasyonu veya stabilizasyonunu ve protein substrat affinitesinin modifikasyonunu içermektedir. Bu durum şüphesiz ki hücrelerde oldukça önemlidir. Bazik histonlarla DNA'nın kulombik etkileşimi nükleik asitlerin "yığılmasına" neden olmaktadır ve polilizin gibi bazik polipeptidlerin DNA'nın davranışında son derece etkili oluşu düşünülmektedir. Protein ve nükleik asitler arasındaki benzer elektrostatik etkileşimler transkripsiyon işleminde rol almaktadır. Yapılan çalışmalarla polikomplekslerin bileşimini tam makromoleküler seviyede anlamak mümkün olmuştur. Polimer-protein karışımlarının homojen çözeltilerine basit fizikokimyasal metodların uygulanması polikomplekslerin yapısı hakkında güvenilir sonuçlar verme imkanı sağlamıştır (Cooper, 2005).

3.1.2 Polielektrolit komplekslerin oluşumu

Polianyon ve polikasyon çözeltilerinin karıştırılması, bu karşıt iyonların salımı ile kendiliğinden interpolimer komplekslerinin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Kompleks oluşumu poliasit ve polibazlar arasında da olabilir, ya da bunların nötr metal ve halojenürlü tuzları ile de gerçekleştirilebilir. Serbest polielektrolit zincirleri için yüksek yük yoğunluğu koşulu içerisinde, düşük moleküler karşıt iyonları az ya da çok makroiyonların etrafında lokalize olmuşlardır. Kompleks oluşumunu yürüten kuvvet genellikle düşük molekül ağırlıklı karşıt iyonların serbest kalmasına bağlı olarak artan entropidir. Ancak, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler de ayrıca bu durumda rol almaktadır. Olaya enerji yönünden bakmak gerekirse, polielektrolit komplekslerin oluşumu, polielektrolit zincirlerinin elastik enerji katkısı sebebiyle polimer zincirlerinin daha kompakt polielektrolit kompleks yapılarına geçişlerinde gerekli konformasyonel adaptasyonları engellediğinden, bir endotermik işlem olarak kabul edilebilir.

PEC oluşum reaksiyonu aşağıdaki denklemle açıklanabilir:



Burada A^- ve C^+ PE'in yüklü grupların, a^- , c^+ karşıt iyonları, n ve m çözeltideki anyonik ve katyonik grup sayısını, n/m veya $n/m=X$ molar karışma oranını göstermektedir. $\theta=x/n$, $n < m$ veya $\theta=x/m$ $m < n$, burada θ dönüşüm derecesidir. Dönüşüm derecesi; bileşenlerin iyonik bölgeleri ile zıt yüklü PE' ler ile tamamen eşleşmesini, ya da düşük molekül ağırlıklı karşıt iyonların kısmen kompleks içerisinde kalıp kalmadığını açıklamaktadır. Diğer bir karakteristik miktar ise PEC yapılarının herhangi bir karışma oranındaki genel bileşimidir. İyonik bağlanma stokiyometrisi 1:1 olsa bile, ana bileşen fazla miktarda bağlanabilir, bu da PEC partiküllerinin aşırı yük depolanması ile sonuçlanmaktadır (Thunemann vd., 2004).

Termodinamik açıdan, iki tip yaklaşım belirtilmektedir; yani kompleksin koaservasyonu sonucu PEC oluşumunda faz ayırmasına yön verilmesi ve PE bileşimlerindeki asit (K_a) ve baz (K_b) kuvveti ile PEC kararlılığının ölçülmesidir. Kompleks koaservasyonu; tek fazlı orjinal polimer çözücü sisteminin polimerce zengin jel fazı ve düşük polimer konsantrasyonu ile sol fazının enerjiye bağlı faz ayrılmasıdır. Bu konsept PEC çöktürme olayının kantitatif olarak yorumlanmasında, özellikle düşük K_a ve K_b değerlerine sahip nötr PE' ler için uygulanmaktadır. Diğer bir yaklaşım Kabanov (Philipp vd., 1989) tarafından, polianyonlar arasındaki koulombik etkileşim kuvvetlerinin hesaplanmasında, diğer türdeki etkileşimleri, (hidrofobik ve hidrojen bağı) ihmal ederek kullanılmasını desteklemiştir. Bu yöntem ile kompleks oluşum dengesi bulunabilmektedir, polianyon-polikasyon sistemleri 'zayıf' ve 'kuvvetli' iyonik bölgelere sahip olmalarına göre sınıflandırılabilir. Ancak, kullanılan varsayımları basitleştirmek herhangi bir PE kombinasyonuna ait bu denge sabitlerinin sayısal olarak tahminine olanak sağlamamaktadır (Philip vd., 1989).

Kinetik açıdan, PEC oluşumunun ilk basamağı, çok hızlı oluşan ve konvansiyonel tekniklerle takip edilemeyen bir elektrostatik bir bağın oluşumudur. Polianyon-polikasyon etkileşimindeki yavaş ve hız belirleyen basamağın belirlenmesinde aşağıdakiler dikkate alınmalıdır (Philip vd., 1989).

- 1- Difüzyon işlemleri, örneğin yeni oluşmuş PEC jel çökeleğinin bariyer etkisi
- 2- Polimer zincirlerinin serbest kalması- zincirlerin yük dağılımı açısından istemli pozisyonlara enerjistik olarak düzenlenmesi.

Çözünebilir PEC' ler üzerine geniş kapsamlı ve sistematik çalışmalar, Kabanov (Zezin vd., 1982, Kabanov vd., 1984; 1994) ve Tsuchida (Tsuchida vd., 1972; 1980; 1982) tarafından yapılmıştır. Uygun tuz koşullarında, zayıf iyonik gruplara sahip poliiyonlar arasında PEC oluşumunu ve stokiyometrik olmayan sistemlerde farklı molekül ağırlıklarının çözünebilir kompleksler oluşturabildiğini göstermişlerdir. Bu tip PEC' ler merdiven modeline göre yapılmış olup, hidrofilik tek sıralı ve hidrofobik çift sıralı segmentlerden oluşmaktadır. Ağırlıklı olarak, karboksilik gruplar içeren polianyonlar çeşitli polikasyon kombinasyonlarında kullanılmaktadır. Az miktarda tuzun varlığı çevrilme ve değişim proseslerine yardımcı olmakta ve reaksiyonu termodinamik olarak denge konumuna yaklaştırmaktadır, bu da kısa zincirli bileşenlerin diğer uzun zincirler arasında muntazam bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Akışı durdurma ölçümleri (Bakeev vd., 1988) PEC oluşumunun 5 mikrosaniyeden daha az bir sürede oluştuğunu, neredeyse poliiyon kümelerinin difüzyon çarpışmalarına eşdeğer olduğunu göstermektedir. Daha sonra eklenen tuz öncelikle elektrolit tarafından yüklerinin perdelenmesi sonucu PEC' lerin büzülmesi ile sonuçlanmaktadır. Kritik bir tuz konsantrasyonu aşıldığı zaman, kısa zincirlerin dış protonasyonu gerçekleşmekte ve çözeltide tamamen kompleksleşmiş çökelti ve saf PE zincirleri bulunmaktadır (Zezin, Kabanov, 1982; Izumrudov vd., 1980; Pergushov vd., 1993). Daha yüksek tuz konsantrasyonlarında çökelek tekrar çözünür ve iki bileşen de serbest PE zincirleri olarak çözeltide bulunur. Benzer etkiler pH değişimi ile de gözlemlenebilmektedir. (Kabanov, Zezin, 1984).

Düşük iyon şiddetlerinde PEC'er yüksek kararlılık göstermekte, poliiyon değişimlerinde rol ve daha yüksek iyon şiddetlerinde yer değiştirme reaksiyonlarında yer almaktadırlar. Özellikle, yüksek molekül ağırlıklı veya yüksek iyonik şiddete sahip bileşenler eklenmesi yer değiştirme reaksiyonları vermektedir (Bakeev vd., 1988: Izumrudov vd., 1988).

Yük yoğunluğu ve iyonik grupların K_a ve K_b değerleri, kümelerin boyutunu ve istiflenme yoğunluğunu belirlemede önemli rol oynamaktadır. Yarı-çözünebilir PEC' lerin partikül boyutları yük yoğunluklarının ve iyonik grupların asit baz şiddetlerine göre genel bir eğilim gösterirler. İstiflenme yoğunluğu iyonik grupların K_a ve K_b

değerleri ile belirgin bir biçimde artarken, aynı şekilde yük yoğunluğunun artması ile ve/veya bileşenler arasındaki yük yoğunluğunun azalması ile de benzer bir eğilim göstermektedir. Burada önemli olan nokta, kümelerdeki istiflenme yoğunluğu birçok durumda polimerin kütle kesrinin %15ini geçmemektedir. Bileşenlerin mol ağırlığı ve moleküler geometrileri (lineer-dallanmış), yarı-çözünür komplekslerin yapılarının tayininde daha az ölçüde öneme sahiptir (Philip vd., 1989).

Yarı-çözünür veya az derecede bulanık kolloid PEC sistemlerinden bir polituzun flokulasyonu ve çöktürülmesindeki zorluk, bununla beraber türbidimetrik titrasyonda bitiş noktasının çeşitliliği, genellikle yük yoğunluğunun artırılması ile artmaktadır. PEC titrasyonlarındaki bitiş noktası stokiyometrilere dikkate alınarak, aşağıda belirtilen sonuçlar çıkarılabilir: (Yolaçan, 2006)

- 1- Yaklaşık veya kesin olarak 1:1 stokiyometrik oranı yüksek yük oranına sahip, yüksek asitlik ve bazlık içeren iyonik gruplar taşıyan lineer bileşenli makroiyonlar tarafından tercih edilmektedir. Eğer bu ön koşullar sağlanırsa türbidimetrik ve kondüktometrik bitiş noktaları daha tutarlı sonuçlar vermektedir.
- 2- 1:1 stokiyometrik oranlardan sapmalar, eğer yukarıda belirtilen koşullar sağlanmazsa gözlenebilmektedir. Özellikle dallanmış PE bileşenleri ve düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin varlığı için bu durum gerçekleşmektedir. İki adet lineer bileşimin olduğu durumlarda bile, 1:1 stokiyometrik orandan sapmalar, özellikle yüksek yük yoğunluklu PE' ler varlığında da belirtilen sonuçlar gerçekleşebilmektedir.

Bir PEC çökeleği içerisindeki polimer zincirlerinin süper moleküler dizilimi bakımından, (Michaels vd., 1961) "çırpılmış yumurta modeli"ni polianyonların ve polikasyonların istatistiksel yük dağılımlarına göre önermiştir. Bu model merdiven yapısına göre daha gerçeğe yakın olarak kabul edilmektedir. PEC oluşum mekanizması ilk aşamasında iki işlemin net etkisi olarak kabul edilmektedir:

- 1- İki zıt yüklü poliyonun PEC molekülüne sıralanması, elektrostatik yük dağılımının etkisiyle konformasyonel değişikliklere yol açması.

- 2- Polianyon ve polikasyonların “kaotik” kümelenmesi karşılıklı yük dağılımı ve belli bir sayıda iyonik bölgenin hala düşük molekül ağırlıklı karşıt iyonlar tarafından yüklerin denkleştirilmesi.

Yukarıda belirtilen ilk etkinin daha düşük bir polimer konsantrasyonunda tercih edildiği kabul edilebilir. Bu modeller öncelikle elektrostatik etkileşimler üzerine kurulu olup, diğer tür bağlanmalar kooperatif etkiler içermektedir.

PEC oluşumuna bu kalitatif modeli açısından bakıldığında bir katı polituz içerisinde süper moleküller dizilimi, “merdiven tipi” polimer ve “çırpılmış yumurta modeli” arasında bir yapı ile gösterilmektedir. Alta kalan poliiyonların ve düşük molekül ağırlıklı karşıt iyonların uzaklaştırılması için çöken PEC’nin yıkanması polimer zincirlerinde bir çevrilme ile eşlik edebilir, ama “çırpılmış yumurta modeli” ne yakın olan süper moleküler yapı yıkama ve kurutma işlemleri sırasında korunmaktadır.

Bir PEC kümesinin bir sulu elektrolit sistemde yeniden çözündürülmesi çoğunlukla elektrostatik bağlanma ve diğer bağlanma kuvvetleri ile belirlenmektedir. PEC kümelerinin sulu süspansiyonuna tuz katılması, desolvasyon nedeniyle istiflenme yoğunluğunun artması, ayrıca partiküllerin elektrostatik poliiyon-poliiyon elektrostatik bağlanması sonucu perdeleme etkisi sonucu şişmesi ile sonuçlanmaktadır. Bu ilk etki yüksek K_a/K_b değerli bileşenlere sahip PEC sistemlerinde baskın olmaktadır. Diğer etki ise yük yoğunluğuna bağlı belli bir kritik tuz konsantrasyonu üzerinde hızlıca çözünen “zayıf” PE’ ler için geçerli olmaktadır.

Polimer bileşeninin zincir uzunluğu kompleks oluşumu için en önemli faktörlerden birisidir. Hem hidrofobik etkileşimler, hem de kulombik kuvvetler sulu ortamda PEC oluşumunu etkilemektedir. Ayrıca hidrofobiklik moleküller arası kompleks oluşumu ile artmaktadır (Abe vd., 1977).

Zayıf bir PE’in nötralleşme derecesi değiştiği zaman, polikasyon içeren PEC’ lerin kompozisyonu da değişmektedir. PEC’ lerin tamamen nötralleşme ile oluştuğu varsayılarak, kompozisyonları “r” aşağıda belirtilen denklemlerle gösterilmektedir:

$$[PC] = [PA] \cdot \alpha$$

$$r = [PC] / [PA] = \alpha$$

Burada [PC] ve [PA], sırasıyla polikasyon ve polianyonun molar konsantrasyonlarını belirtmekte ve α PC varlığında PA'nin ayrışma derecesidir (pKa dan hesaplanmaktadır). PAA kullanılarak, "r" nin deneysel verileri teorik hesaplamalarla tutarlı sonuçlar vermektedir. PMAA veya poli(glutamik asit) için deneysel verilerle teorik veriler farklılık göstermektedir.(Thünemann vd., 2004). Bunun sebebi iki poli(karboksilik asit)in de konformasyonel değişmelerinden kaynaklı olabilir, yani dengenin değişmesidir, PMAA için istiflenmiş küme $\leftrightarrow$ gelişigüzel sarmaldır ve poliglikolik asit (PGA) için α -helix $\leftrightarrow$ gelişigüzel sarmaldır.

Zayıf bir poliasit ve zayıf bir polibazdan oluşan sistemde, ayrışma dereceleri çözeltinin pH' ına bağlı olmak üzere, kompozisyon aşağıdaki formülden elde edilmektedir:

$$[PA] \cdot \alpha_{PA} = [PC] \cdot \alpha_{PC}$$

$$R = [PC] / [PA] = \alpha_{PA} / \alpha_{PC}$$

Bu ilişki poli(vinilpiridin) (PVP)- poliglikolik asit (PGA) veya kısmen karboksimetillenmiş ve aminoasetalizlenmiş poli(vinil alkol) için incelenmiştir (Nakajima vd, 1972; Sato, Nakajima, 1974). Bu sistemlerde zayıf PE' lerin kısmen bozunabildiği nötr pH bölgesinde kompleks oluşur, ancak daha yüksek veya düşük pH değerlerinde, kompleks oluşmaz çünkü zayıf poliasit ya da zayıf polibazın ayrışma derecesi düşüktür. Kısmi kompleks oluşsa bile reaksiyona girmemiş iyonlaşabilen grupların, -NH₂ veya -COOH gibi, yeterli solvasyonu ile çözünebilir durumdadır. Nakajima ve arkadaşları tarafından açıklandığına göre (Nakajima vd., 1977) eğer daha sert PE polimer zincirleri, polisakkaritler gibi, kullanılsaydı, bazı durumlarda kompozisyon stokiyometriden türetilabilir bildirilebilirdir. Glikol kitosan-heparin sistemi stokiyometri gösterirken, glikol kitosan-sulfatlanmış seluloz ve - hiyaluronik asit sistemleri göstermemiştir. Bu sonuçlar:

- 1- Polimer bileşenlerinin konformasyonları, reaktif bölgelerin bağlı pozisyonları,
- 2- İyonlaşabilen grupların zincir üzerindeki dağılımları
- 3- Sertlik, örneğin zincirlerdeki iç dönmelerin ve bağların engellenmesi

gibi özellikler göz önüne alınarak belirlenmektedir.

Birçok lineer makromoleküllerin polianyon-polikasyon sistemleri ile 1:1 PEC nötr pH'ta ve PE bileşenleri arasındaki büyük yük yoğunluğu farkı ile elde edilmektedir. (Philipp vd., 1980; 1981)

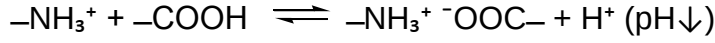
3.1.3. Polielektrolit komplekslerin oluşumunu etkileyen faktörler

3.1.3.1. pH'ın etkisi

Reaksiyon ortamının pH'ı yanı sıra, özellikle poli asit çözeltisinin pH'ı, ortaya çıkan PEC yapısının kararlılığını ve dayanıklılığını, PEC oluşum mekanizması ve bağlanma şeklini etkileyen önemli bir parametredir. Poli bazın çözeltisinin protonlanma derecesi, PEC oluşum reaksiyonunda rol oynayan anyonik fonksiyonel gruplarla beraber pH değerine bağlıdır. Birçok çalışma grubu için bu konu araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmaların sonucunda, hem anyonik hem de kaytonik grupların en etkili biçimde etkileşime girmeleri için optimum pH değerlerinin bulunması gerektiği saptanmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Fukuda ve Kikuchi kitosan ve sodyum dekstransulfat(DS) tan oluşan PEC'in antikoagulan aktivitesi ile ilgili olan çalışmalarında, reaksiyon ortamının pH'ının PEC'lerinin özelliklerini kuvvetli olarak etkilediğini göstermişlerdir. PEC yapısındaki azot/kükürt oranının reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. İki tip PEC yapısı oluşmuştur, birisi düşük pH ortamında oluşmuştur. $-NH_3^+$ ve $-OSO_3^-$ arasındaki bağlanma yerlerinin sayısı, $-OSO_3^-$ gruplarının protonlanması azot miktarına göre incelendiğinde, düşük pH'lı ortamda hazırlanan PEC de daha az bulunmaktadır. Bu iki PEC' nin özellikleri de farklıdır. Yüksek pH ortamında hazırlanan PEC' ler kanın pıhtılaşmasını bastırmaktadır, tam aksine düşük pH ta hazırlananlar artırmaktadır (Fukuda, Kikuchi, 1977).

PAA'in Kitosanla kompleksleştirilmesi, Chavasit ve arkadaşları tarafından (Chavasit ,Torres, 1990), üç farklı pH'da incelenmiştir; pH 3.0, 4.0 ve 5.0. Bu pH değerlerinde kitosanın iyonlaşma dereceleri sırasıyla 1.0, 0.95 ve 0.85 tir. Aynı koşullarda PAA nin iyonlaşma dereceleri yaklaşık olarak 0,1, 0,2 ve 0,5 tir. pH 3 ile 5 aralığn da, kitosandaki birçok amino grubu $-NH_3^+$ formunda iken, PAA'deki birçok karboksil grubu $-COOH$ formundadır. Daha sonra en makul kompleks oluşum mekanizması önerilmiştir (Chavasit vd., 1988).



Kitosan-kappa karragenan (KC) ve karboksimetil selüloz sodyum tuzu (NaCMC) içeren PEC hidrojel­leri Mitsumata ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Heterojen jellerin, polielektrolitler arasında kuvvetli elektrostatik etkileşimlerin oluştuğu KC içeriği düşük bileşimler kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Jellerin homojenliği KC/NaCMC oranına bağlıdır. NaCMC bileşeni arttıkça, kompleksler daha homojen ve elastik hale gelmiştir. Saf su içerisinde (pH 6,8), çapraz bağlanma noktaları, NaCMC bu koşullarda zayıf elektrolit olarak davrandığından, sadece kitosan ve KC arasında oluşur. Sonuç olarak, KC ve NaCMC nin yer değiştirmesi, çapraz bağlanma yoğunluğunun azalması ile sonuçlanır (Mitsumata vd., 2003).

Kitosan dolgulu ve PEC kabuklu kürelerin oluşması, kitosanın damla damla olarak: NaAlg, gellan, pektin, kapa karragenan(KC), veya poli(akrilik asit) (PAA) çözeltilerine damlatılması ile oluşur. Biyopolimerleri içeren çözeltilerin pH'ı azaldıkça, kabuk kalınlığı artmaktadır. Yüksek pH koşullarında, polianyon üzerindeki birçok $-\text{COO}^-$ ve $-\text{OSO}_3^-$ grupları (KC için) yüklenir ve bu sebepten ötürü kitosan molekülü ile etkileşime girebilir. Kendi ağırlığını taşıyabilen bir membran böylelikle, sadece birkaç molekül kalınlığında bir kabuktan yapılabilir, çünkü kabuktaki anyonik grupların baskınlığı, kitosandaki katyonik gruplarla etkileşim verip daha yoğun bir membran ile sonuçlanmaktadır (Barack, Butler, 2005). Ancak düşük pH değerlerinde, kitosarla etkileşime giremeyen daha yüksek bir yüksüz $-\text{COOH}$ ve $-\text{OSO}_3\text{H}$ gruplarına ait konsantrasyonlar olacaktır. Bu sebepten ötürü yüksüz polimer düğümleri, daha kalın ve az yoğunlukta kabukların oluşmasına yol açacaktır. (Simsek-Ege vd., 2003; Hugu vd., 1994; Mi vd., 1999).

3.1.3.2. Polielektrolit konsantrasyonunun etkisi

Polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyonun artması, fonksiyonel grupların konsantrasyonunun artmasına yol açarken, ayrıca iyonik etkileşimlerin artmasına ve PEC kararlılığına olumlu yönde etki göstermektedir. Polikatyonlarla olan aljinat komplekslerinin dayanıklılık ve kararlılığı, kimyasal bileşim, ardışık yapı ve polikatyon ile aljinatin büyüklüğü gibi parametrelere bağlıdır. Aljinat konsantrasyonunun artması

yük yoğunluğunda bir artışa sebep olurken, poli katyonun bağlanma kapasitesi artar (Thu vd., 1996; Goosen vd., 1984).

Smitha vd., etkileşim türlerini ve polielektrolit konsantrasyonunun kitosan-PAA kompleks membranları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. PAA konsantrasyonundaki artış, PEC deki iyonik çapraz-bağlanmada artış olmasına sebep olmuştur. Ayrıca, kitosan konsantrasyonundaki artış iyonik çapraz-bağlanmada bir artış sağlarken, bu durum membranın çekme dayanıklılığının artması ve kopma noktasında uzamanın azalması ile sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar sürpriz değildir, çünkü elektrostatik etkileşim içerisinde olan polimer zincirleri, iyonik çapraz-bağlanma dolayısıyla hareketlilik açısından kısıtlanmış durumdadır bu da sertlikte ya da çekme dayanıklılığında bir artış gözlemlenmesine ve kopma noktasındaki uzamada bir azalma görülmesine sebep olur (Smitha vd., 2004).

Oligokitosan ve karragenan arasında PEC kapsüllerinin oluşumunu Bartkowiak vd. araştırmıştır. Yüksek iota karragenan (IC) konsantrasyonlarında membran büyümesi yavaştır ve bu da daha ince kapsül duvarlarının oluşmasına neden olur. Sülfat grubu yoğunluğundaki bir artış, yüklü makromoleküllerin difüzyonunu geciktirmektedir ve daha kısa oligokatyon zincirlerinin tercih edilmesine olanak sağlamaktadır. Son durumda oluşan membranlar etkileşimlerden ötürü daha az geçirgenlik ve daha yüksek bağlı çapraz-bağlanma yoğunluğuna sahip olmaktadır (Bartkowiak, Hunkeler, 2001).

Polk vd., kitosan-aljinat komplekslerinin kalsiyum klorür ortamında özelliklerini incelemişlerdir. Aljinat konsantrasyonundaki artış, reaksiyon ortamında bulunan COO^- gruplarının sayısının artmasına neden olur. Daha fazla fonksiyonel grup ve daha kolay etkileşim membranı daha sağlam yapar. Bu sebepten dolayı, kitosan ve aljinat konsantrasyonlarındaki artış, etkileşimlerin artması ile membran özelliklerini arttırmaktadır (Polk vd., 1994).

Aljinat-oligokitosan mikrokapsülleri Bartkowiak vd. tarafından hazırlanmıştır. Fazla yük yoğunluğu, yüksek polianyon konsantrasyonları ile elde edilir ve daha fazla kitosan kapsül oluşumu sırasında bağlanır. Bu da ağın yoğunluğunu arttırır. Aynı aljinat konsantrasyonları ancak farklı molekül ağırlığı kullanılarak hazırlanan kapsüllerin membran kalınlığında belirgin bir değişim yoktur. Kapsül oluşumunda

kitosanın molekül ağırlığına bağlı olarak seçici bir bağlanma söz konusudur. Açıkça, dağılımlardaki yüksek molekül ağırlıklı kısım tercihen bir membran oluşturmaktadır. %1.5 aljinat çözeltileri için, yüksek molekül ağırlıklı, çözelti içerisinde yüksek termodinamik hacimli aljinatlar, tercihen düşük molekül ağırlıklı oligokitosan zincirleri ile reaksiyona girmektedirler. Derişim olarak %2 ve üzerinde bu ilişki tam tersidir. Bu da oligokatyonun seçici olarak bağlanmasının hem polianyon zincirlerinin uzunluğuna, hem de hacimdeki büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermektedir. Bu da beklenen bir durumdur çünkü bu iki durum da kütlenin reaktif yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grup sayısını arttırmaktadır. Daha ince ve az geçirgen kapsül duvarları daha yüksek polianyon düzeylerinde oluşmaktadır (Bartkowiak, Hunkeler, 1999).

3.1.3.3. Polielektrolit molekül ağırlıklarının etkisi

Polielektrolit molekül ağırlıkları, birbirleriyle etkileşime giren fonksiyonel grupların sayısını etkilemektedir. Molekül ağırlığının etkisi, taneciklerin yüzeyinde ve difüzyon ile içerisinde oluşan polielektrolit kompleksleri için farklıdır. Bu yapıların içerisine difüzyon, eğer yapı yüksek molekül ağırlığına sahipse daha sınırlı olmakta, böylece iç kısımdaki PEC yapısının oluşumu, düşük molekül ağırlıklı yapılara göre daha zor oluşmaktadır. Bu etki birçok çalışmada incelenmiştir. Bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Kitosan-sodyum dekstransulfat (DS) komplekslerinin hazırlanması Schatz vd. tarafından incelenmiştir. Kitosanın zincir uzunluğunun, komplekslerin boyutlarını etkileyen önemli bir parametre olduğu ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan ile daha büyük partiküller oluştuğu saptanmıştır. PEC' in hidrodinamik çapı ve kitosanın molar ağırlığının varyasyonları, polielektrolit kompleks segmentlerinin nötr ve hidrofobik bloklarının ayrılması yoluyla partikül oluşum mekanizması ile bağlantılıdır. Diğer taraftan, DS'in molar ağırlığı artarsa, farklı asetilasyon derecelerine sahip kitosan örneklerindeki partiküllerin ortalama çapları azalmaktadır. En yüksek kitosan molar ağırlıkları ile elde edilen partiküller için, DS 5000 eklendiği zaman, kitosanın DA'sı(asetilasyon derecesi) her ne olursa olsun, boyutlarda keskin bir azalma gözlenmektedir. Daha sonraki DS 5000 eklemelerinde, polianyonun iyonik kümelenmesi ile boyutlar yine azalmaktadır. Bu azalma, iki daha az molekül ağırlıklı kitosan ile birlikte, bu komplekslerin daha muntazam ve kompakt bir yapıda olduğu öne sürülerek, daha az bir ölçüde olduğu belirtilmektedir. Küçük ve hareketli olmaları,

bu polimer zincirlerinin konformasyonel adaptasyonlarının gerçekleşebilmesini sağlamaktadır. DA'nın artmasının, partikül boyutlarının iyon eşleşmesine olan eğilimi ile direk olarak ilişkili olduğu öne sürülerek, partikül boyutlarını arttırdığı kabul edilmektedir (Schatz vd., 2004).

Karakane vd., yüksek molekül ağırlıklı PAA kullanılmasının, oluşan membranın elektrostatik etkileşimlerin artmasına karşılık daha homojen ve deliksiz yapılar olduğu öne sürülerek, su/etanol karışımlarına karşı daha yüksek ayırma faktörlü, daha ince membran oluşumu ile sonuçlandığını açıklamışlardır. Polimerler daha düşük molekül ağırlığına sahip oldukça, membran daha çok uç gruba sahiptir, bu da membranın serbest hacminin dolaylı olarak artmasını sağlamaktadır (Karakane vd., 1988).

Polk vd., düşük molekül ağırlıklı kitosan için kitosan-aljinat mikrokapsüllerinin mekanik özelliklerini incelemiştir. Kitosanın molekül ağırlığındaki azalmanın zincirler arası etkileşimleri ve ortamdaki amino gruplarının $-COO^-$ ile etkileşime girmesi sebebiyle halka oluşumunu engellediği önerilmiştir (Polk vd., 1994).

Tutarlı kitosan-aljinat PEC filmleri Yan vd. tarafından hazırlanmış ve kitosan molekül ağırlığının PEC oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmler iki kat daha ince ve şeffaf olup, yüksek molekül ağırlıklı kitosan ile hazırlanan filmlere göre su buharına karşı geçirgenliği %55 daha azdır. Öyle anlaşılmaktadır ki, düşük molekül ağırlıklı kitosan NaAlg ile daha iyi reaksiyon vermektedir. Aljinat ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan (HMCS) çözeltilerinin karıştırılması sonucu jele benzeyen, kümelenmiş, heterojen filmleri ortaya çıkmıştır. Bu filmlerin kaba, dalgalı ve derin çizgili yüzeyleri bulunmaktadır. Öte yandan, düşük molekül ağırlıklı kitosan (LMCS), aljinat ile birlikte güzel fibroz bir süspansiyon oluşturmuştur. Oluşturulan filmler daha pürüzsüz yüzeylere sahip olup daha muntazam çizgilere sahiptir. Farklı fazlar muntazam olarak filmler üzerine dağılmıştır, böylece LMCS-NaAlg filmleri diğerine kıyasla daha düzgün ve güzel faz dağılımına sahiptir (Yan vd., 2001).

Kitosanın aljinat taneciklerine bağlanması kantitatif olarak Gaserod vd. tarafından çalışılmıştır. Kitosanın bağlanmasının belirgin bir biçimde kitosan molekül ağırlığının azaltılması ile arttığı gözlenmiştir. pH 5 ve 6 arasında, ortalama molekül ağırlıkları

20000 altındaki kitosanlar daha yüksek ortalama molekül ağırlıklarına göre, aljinat taneciklerine en yüksek oranlarda bağlanabilmektedir. Ortalama molekül ağırlığı 17000 olan kitosan için asetil gruplarının varlığı, etkili bir kitosan bağlanması için daha düşük bir molekül ağırlığı limitinin var olduğu öne sürülerek, bağlanmada belirgin bir düşüş yaratmaktadır (Gasterod vd., 1998).

Hidrolize edilmiş ve edilmemiş kitosanlar daha sonra NaAlg/aljinik asit liflerinin modifikasyonunda kullanılmaktadır. Hidrolize edilmemiş kitosanlar ile modifikasyon, yapışkanlıkta önemli bir azalma ile sonuçlanmıştır, hidrolize edilmemiş kitosan aljinat lifine karşı bir nüfuz ya da takviye etkisi göstermek yerine daha çok bir kaplama etkisi yarattığı ima edilmiş, yani lif dayanıklılığında bir artış gözlenmemiştir. Kitosan molekül ağırlığının düşürülmesi, aljinat liflerine nüfuz etmesinde olumlu bir etki yaratmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı aljinat kullanılarak hazırlanan hidrolize edilmemiş kitosan-aljinat lifleri, daha yüksek molekül ağırlıklı aljinatla hazırlanan diğer iki örneğe göre daha iyi özelliklere sahiptir. Ortalama molekül ağırlığı 6600 olan hidrolize kitosan, hidrolize edilmemiş ortalama molekül ağırlığı 4100 olan kitosana göre belirgin bir biçimde daha yüksek seviyelerde birleşme göstermiştir. Böylece, iç iyonik çapraz bağlanma/güçlendirme etkilerinin oluşması için belli bir molekül ağırlığının üstüne ihtiyaç duyulmaktadır (Knill vd., 2004).

Aljinat-oligokitosan mikrokapsulleri Bartkowiak vd. tarafından hazırlanmıştır. Mekanik çalışmaların sonucunda, polianyonun molekül ağırlığı öncelikli olarak kapsülün mekanik dayanıklılığını etkilemektedir. Daha yüksek molekül ağırlıklı aljinat için, bir polianyon üzerindeki çapraz bağlanmaların sayısı daha fazladır. Bundan dolayı, ağırlı mekanik kararlılığı ve dayanıklılığının artması ile yüksek molekül ağırlıklı zincirler immobilize olmaktadır (Bartkowiak, Hunkeler, 1999).

3.1.3.4. İyonik şiddet etkisi

Reaksiyon ortamının iyonik şiddeti, sulu ortamdaki polielektrolitlerin zincir konformasyonunu etkilerken, ayrıca polielektrolit kompleks formasyonu reaksiyonunu da etkilemektedir. İyonik şiddet etkisi birçok çalışmada analiz edilmiştir.

Dautzenberg vd. yaptığı çalışmalarda, çözeltinin iyonik şiddeti arttıkça, PEClerin boyut ve dağılımlarında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Aslında, tuzun varlığı zıt yüklü polielektrolitler arasındaki bağlanmayı zayıflatmakta ve değişim süreçleri ve konformasyonel adaptasyon ile yükün telafisi tercih edilmekte, yani PEC oluşumu termodinamik dengeye yakın durumlarda gerçekleşmektedir (Dautzenberg, 2000).

Hugerth vd., oligokitosan ve iota karragenan arasında kompleks oluşumunu, iyonik şiddeti farklı çözeltiler içerisinde incelemişlerdir. İyonik şiddet arttığı zaman, uygun durumdaki karragenanın bağlanabilmesi için daha az kitosan gerekmektedir. Tuz ilavesi polisakkarit zincirlerini makro iyon yüklerinin ayrılmasına bağlı olarak hidrofobik karakterinin artması yönünde uyarmıştır (Hugerth vd., 1997).

Reaksiyon ortamının iyonik şiddetinin ayrıca karboksimetil selüloz (CMC) ile reaksiyona giren oligokitosan zincirlerinin moleküler büyüklüğünü de etkilediği saptanmaktadır (Bartkowiak and Hunkeler). İyonik şiddet arttıkça, CMC ile kompleksleşen kitosanın molekül büyüklüğünün sürekli olarak yüksek değerlere kaydığı gözlenmiştir. Ayrılma etkisinde, tuz konsantrasyonunun artması ile polianyon yumak boyutlarının küçüldüğü gözlenmekte, böylelikle polianyon yumakları arasında daha uzak mesafeler oluşmakta, sonuç olarak da kompleks oluşumunda daha büyük oligokasyon zincirleri rol almaktadır. pH in azaltılması ile oligokasyon protonlanma derecesinin artması, kompleksleşme reaksiyonlarında daha kısa oligomer zincirlerinin rol almasına neden olmaktadır. Bu da daha yoğun ve daha az geçirgen bir membran oluşturmaktadır (Bartkowiak, Hunkeler, 1999).

Berth vd., çalışmalarında çeşitli ortalama molekül ağırlığına ve deasetilasyon derecesine sahip kitosan, kitosan sülfat veya poli(stiren sülfonat) ile yaptıkları çevrilme reaksiyonlarının düşük molekül ağırlıklı tuzlar varlığında daha kolay gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Eklenen tuzun yarattığı perdeleme etkisine bağlı olarak, az miktardaki tuzun varlığı elektrostatik etkileşimleri azaltmakta, böylelikle çevrimle işlemlerinin gerçekleşmesine ve zincir esnekliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu iki etkide de konformasyonel adaptasyon tercih edilir, böylece kompleks partikülleri fazla miktardaki bileşenin yüklerini almakta, yani düşük düzeyde kümelenme oluşmaktadır. Hem iyon şiddeti hem de karıştırma oranının artırılmasıyla

komplekslerin fazla yük ile yüklenmesi sonucu ikincil kümelenme tercih edilmektedir (Berth vd., 2002).

Benzer bir etki Bartkowiak vd. tarafından oligokitosan ve aljinat ile yaptıkları çalışmada saptanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı iyonların varlığı çözelti içerisindeki polielektrolitlerin konformasyonunu değiştirmektedir. Belirli uzunluklardaki zincirlerde, aljinatta olduğu gibi, ince uzun yapılardan daha kompakt yapılara doğru bir dönüşüm vardır. Sonuç olarak, kısa oligokitosan zincirleri daha kolay aljinat zincir ağına nüfuz edebilir ve daha ince ve az yoğunlukta membranlar oluşturabilmektedirler. nötr olmayan koşullarda, artan tuz miktarı sebebiyle makro iyonlar üzerindeki yük baskısı kompleksleşme kapsamını daraltmaktadır. Genellikle, kitosanın düşük molekül ağırlıklı olan kısmı tuzsuz sistemlerde membran yapımında yer almaktadır(Bartkowiak, Hunkeler, 1999). Oligomer karışımlarında polimerler arası belli bir sayıda reaksiyon sonucunda en uzun zincirli yapılara seçimli olarak bağlanma tespit edilmiştir(Baranovsky vd., 1981). Ancak, bu sonuç öncelikli olarak hidrojen bağı kompleksleşme sistemlerine dayalıdır. Tuzsuz elektrolit çözeltilerinde, çözelti özelliklerini ve kompleks oluşum mekanizmasını fazlasıyla etkileyen molekül içi ve moleküller arası elektrostatik etkileşimler gerçekleşmektedir. Saf su içerisinde kapsül oluşumu sırasında, düşük molekül ağırlıklı kitosan seçici olarak membrana katılmaktadır. Poli katyon pH' in azaltılması sayesinde protonlanma derecesi arttıkça, daha kısa oligomerik zincir oluşumuna doğru bir yönelim gözlenmektedir. Bu da daha yoğun ve ince membranların, bu nedenle mekanik olarak daha az kararlı kapsüllerin oluşmasına yol açmaktadır. Tuzsuz nötr pH'a sahip olan çözeltilerde, kitosan dönüşümü reaksiyon süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Reaksiyon ortamına NaCl eklendiğinde mekanizma değişmektedir. NaCl çözeltisinde polimer kümeleri daha kompakt hale gelmekte, böylece kompleksleşmiş oligokatyonun molekül ağırlığı tuzsuz olan duruma göre daha yüksek çıkmakta, küme boyutlarında bir değişme olmamaktadır. pH değerindeki artış, reaksiyona giren oligokitosanın molekül ağırlığını, nötr NaCl çözeltisine göre daha yüksek değerlere çekmektedir. Bunun nedeni de kitosandaki amino gruplarının deprotonlanması sonucu polimer kümelerinin daha kompakt hale gelmesidir. Düşük molekül ağırlıklı kitosanlar daha az yoğunlukta, oligokatyon difüzyonunu sınırlayan membranlar ve bununla birlikte mekanik olarak daha az dayanıklı kapsüller oluşturmaktadır (Bartkowiak, Hunkeler, 1999).

3.1.3.5. Yük yoğunluğu etkisi

PEC oluşumu için baskın itici güç elektrostatik kuvvetler yoluyla oluşan etkileşimdir. Kitosanın deasetilasyon derecesiyle bağlantıdaki yük yoğunluğu PEC oluşum reaksiyonlarının boyutunu kuvvetli bir şekilde etkiler. Karragenan ve oligokitosan arasındaki PEC oluşumu Bartkowiak ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Iota karragenan mekanik olarak en çok kararlı kapsüllerin oluşumunda en uygun tür olduğu tespit edildi. Iota karragenan (IC) ve kappa karragenan (KC) kompleksleri arasındaki farklılıklar onların yük yoğunluklarındaki çeşitliliklere dayandırılabilir. KC daha düşük derecede yer değiştirme özelliğine sahip olduğu için düşük mekanik dirence ve büyük gözeneklere sahip kapsüller elde edilir. Ama daha yüksek derecede yer değiştirme özelliğine sahip IC ile daha sıkılaştırılmış ve dirençli membran elde edildiği gözlenmiştir. PEC oluşumundaki belirtilen etkileşimler iyoniktir (Bartkowiak, Hunkeler, 2001).

Lee ve arkadaşları viskozimetrik titrasyon çalışmalarında aynı pH'da asetilasyon derecesindeki azalmayla aljinat ve kitosanın maksimum karışma oranının (R_{max}) arttığını gözlemlemiştir. Bunun nedeni, kitosan üzerindeki N asetil gruplarının azalmasıyla kompleks oluşumuna katılan serbest amin gruplarının sayısıdır. (Lee vd., 1997).

Berth ve arkadaşları poli(stiren sülfonat) la kitosanın kompleksleri için PEC lerde oluşan karşıt doğası yanısıra deasetilasyon derecesinin (DD) önemli etkisini önerdi. Bu durum birbirine bağlı bileşiklerde yük mesafelerinin de bir etkisi olabildiğini göstermektedir (Berth., 2002).

3.1.3.6. Polielektrolit kompleks oluşumunu etkileyen diğer parametreler

Bu parametreler arasında bazı durumlarda sıcaklıkla birlikte, polielektrolitlerin konformasyonel özellikleri ve karışım oranları olarak gösterilebilir. Polielektrolitlerin karışma oranı reaksiyonda var olan her polielektrolitin tamamen reaksiyona girip girmediğini ve PEC oluşumunun tam bir reaksiyonu için gerekli miktarının yeterli olup olmadığını belirler. Polielektrolitlerin konformasyonel özellikleri PEC in oluşumunu farklı bir yönde etkiler. Bu parametre meydana gelen PEC yapısının özelliklerini ve

kararlılığını etkileyen polielektrolit zincirlerinde uygun olmayan herhangi bir yüklü grup varlığını belirler.

Iota karragenan (IC) ve oligokitosanın kapsülleri Bartkowiak ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Kapsül membranların düşük sıcaklıklarda inkübasyon boyunca daha yavaş büyüdüğü gözlenmiştir. Oligokitosan zincirinin difüzyonunun jelleşme süreci boyunca sarmal eğrilerin bir araya toplayarak oluşturduğu karagenanlar tarafından yavaşlatıldığı gözlenmiştir. Geçiş noktasının altına düşen sıcaklıkla (22°C), daha yüksek uygun çapraz bağ yoğunluklu daha yoğun membranlar üretilmiştir. Kitosan molekül ağırlığına göre çok seçici bağlanma kapsül oluşumu boyunca gerçekleşir. Özellikle, düşük sıcaklıklarda membran oluşumunda daha kısa oligokitosan zincirleri tercih edilir ve sonuçta daha kompakt PEC elde edilir (Bartkowiak, Hunkeler, 2001).

Karragenanın konformasyonel özelliklerinin kitosana reaksiyonlarda olan etkisi Hugerth ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Kitosanın karragenanla kompleksleşmesi karragenanın konformasyonundan etkilenmiştir ve özellikle merdiven tipi PEC yapıları için bütünlükten sapma saptanmıştır. Kappa karragenan sarmal-sarmal bir araya toplanmış durumda olduğu zaman kitosana olan etkileşmesi kitosana göre PEC in birin altında bir yük oranı üretir, dolayısıyla daha fazla negatif yüklü kompleksler üretmek için bir yol sağlar. Halka-sarmal geçişine sebep olmayan iyonik kuvvetteki artış mümkün olduğunca hidrofobik etkiler yüzünden yük oranı 1 den çok az olan kompleksler üretir (Hugerth vd., 1997).

Gaserod ve arkadaşları belli kalınlıktaki PEC membranları oluşturmak için zıt yüklü polielektrolitlerin özellikleri hesaba katıldığı zaman zincir uzaması ve esnekliğinin ayrıca önemli olduğunu göstermişlerdir(Ameike vd., 1998). Kitosan çözeltilerinde sert halka yapısında bulunur ve difüzyonunu engelleyen ve polianyonlarla oluşan etkileşme olasılığının artmasına neden olan büyük jirasyon yarıçapına sahiptir. Bu etki zayıf membranların oluşumuna yardımcı olur. Bu yüzden zincir esnekliği membran kalınlıklarında ve membranda polianyonun dağılım gücünün belirlenmesinde önemli bir rol oynayabilir. Kabuğun mekanik dayanımını artıracak olan PEC kabuklarındaki zıt yüklü polimerler arasındaki çok sayıdaki etkileşimin bağlanmış zincirlerin daha yoğun ağ yapıları oluşumunu destekleyecektir. Polimer omurgasındaki anyonik grupların dağılımı polimerler için ayrıca önemlidir ama

yüklerin uygun olan veya olmayan durumları için her tekrarlayan birimde negatif yüklü fonksiyonel grup taşıyan polimerler için önemli değildir (Barck, Butler, 2005).

3.1.4. Hidrojen bağı kompleksleri

Hidrojen bağı kompleksleri, proton alan veya veren polimer çiftlerinin etkileşimi sırasında oluşurlar. Zayıf asit-baz veya elektron alıcı-verici etkileşim olarak da adlandırılan hidrojen bağı etkileşimi, kompleksleşme ve karışabilirlik için en önemli faktör olarak kabul edilmektedir. Hidrojen bağı içeren komplekslerin oluşumu, polielektrolit komplekslerde kullanılan yöntemler ile incelenir, Raman ve NMR gibi spektroskopik metotlar, bu amaçla kullanılan önemli analitik yöntemlerdir.

İnterpolimer kompleksleri hazırlamak için en sık kullanılan polikarboksilik asitler, PAA ve PMAA olarak tanınmaktadırlar. Bu poliasitler suda çözünen iyonik olmayan polimerleri ile kompleks oluşturabilirler. Suda çözünen iyonik olmayan polimerler Nurkeeva ve arkadaşları tarafından sınıflandırılmış olup; bunlar şu şekilde verilebilirler:

1. laktam içeren polimerler Poli(vinil pirolidon)
2. ana zincirde eter grupları içeren polimerler Poli(etilen oksit)
3. akrilik tür polimerler Poli(akril amit)
4. polimerik alkoller Poli(vinil alkol)
5. polisakkaritler Selüloz eter

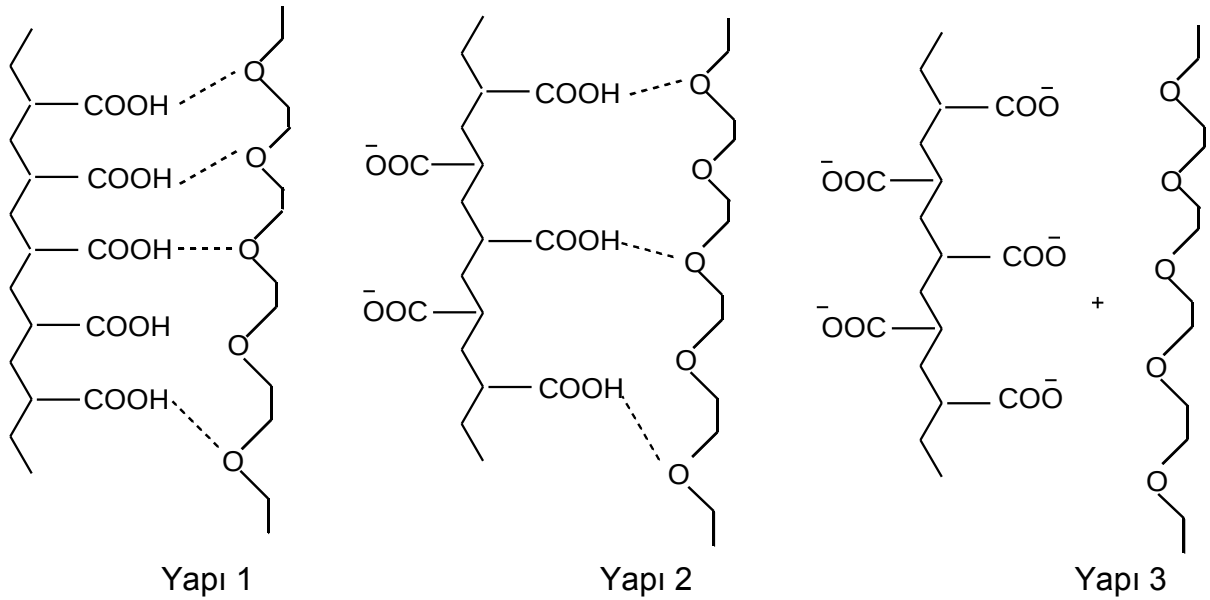
H-bağı iyonik olmayan polimerlerin proton alan grupları ve polikarboksilik asitlerin iyonize olmayan grupları arasında gerçekleşir. Kompleks oluşumu polikarboksilik asitlerin iyonizasyon derecesine yakından bağlıdır. Kompleks oluşumu zayıf ve güçlü asidik ortamlarda gerçekleşir, düşük pH'larda kompleksin çökmeye başladığı pH'a kritik pH değeri denir (Ikawa vd.,1975). Kritik pH değerinin polimer-polimer sistemleri için belirli bir değer olduğu tespit edilmiştir. Kritik pH değeri kullanılan polimerlerin doğasına, konsantrasyonuna, molekül ağırlığına ve küçük moleküllerin ve iyonların çözelti ortamında bulunmasına bağlıdır (Mun vd., 2000, 2001, 2002, 2003; Nurkeeva vd., 2000, 2001a,b, 2003a,b). Polimerlerin molekül ağırlığı ve hidrofobik etkileşimleri hem de konsantrasyonları arttıkça zaman kritik pH değeri artar. H-bağı IPC'leri

polimerlerin çözeltilerinin karıştırılması ve kalıp polimerizasyonu ile hazırlanır, kalıp polimerizasyonu bir monomerin tamamlayıcı bir polimerin varlığında polimerizasyonu ile gerçekleşir (Papisov ve Litmanovich, 1988; Polowinski, 2002) örneğin IPC oluşumu metakrilik asit monomerinin polietilen glikol varlığında polimerizasyonu ile gerçekleşmiştir (Baranovsky vd., 1992). Sıvı-sıvı (Jaycox vd., 1982), sıvı-katı (Permyakova vd., 2003; Sukhishvili ve Granick, 2000) sıvı- hidrojel farklı ara yüzlerde de H-bağı interpolimer kompleksleri rapor edilmiştir (Bekturov vd ., 1999; Budtova vd ., 1994; Mun vd., 1998; Starodubtsev, 1991).

Çalışmaların çoğunda sulu ortamda IPC oluşumu rapor edilmesine rağmen bazı organik çözücülerde de polimer kompleksleri varlığı gözlenmiştir (Jiang vd., 1999; Tsuchida ve Abe, 1982). Çözücünün doğası kompleksleşmede önemli rol oynar ve IPC sadece polimer-polimer etkileşimleri polimer çözücü etkileşimlerinden daha kuvvetli olduğu zaman oluşur.

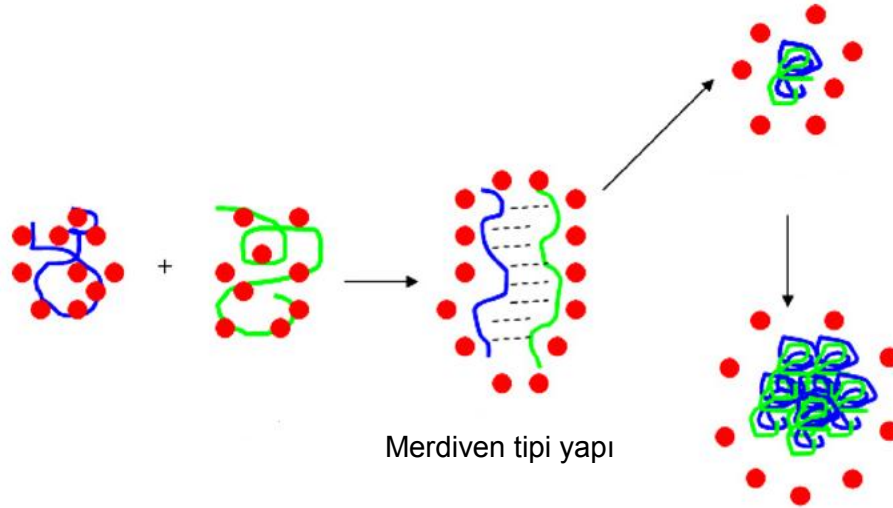
Hidrojen bağı ile IPC oluşumunun termodinamik yönlerini çok sayıda çalışmalar dikkate alınmıştır (Papisov vd., 1974; Abe vd., 1978; Tsuchida vd., 1980; Eagland vd., 1994; Staikos vd., 1997; Bokias and Staikos, 1999). Potansiyometrik titrasyon ve Kalorimetre ölçümleri ile termodinamik parametreler belirlenebilir. PMAA ve PVP karışımları suda ısıtıldığında entalpi değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür ama bu polimerlerin karışımları N,N-dimetilformamite entalpi değerlerinin negatif olduğu görülmüştür (Abe vd., 1978). Hidrofobik etkileşimlerinin IPC kararlığında önemli rolü vardır bu neden ile entalpi değeri pozitif olabilir. IPC oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biri de ortamın sıcaklığıdır. Hidrojen bağları yüksek sıcaklıklarda ayrılmağa başlar hidrofobik etkileşimlerde IPC'in daha güçlü yapıya sahip olmasını sağlar ve bu nedenle IPC'in kararlılığı büyük ölçüde hidrojen bağları ve hidrofobik etkilerinin katkısı arasında hassas bir denge bağlıdır. IPC'ler sıcaklığa duyarlı polimerleri ile hazırlandığında çözeltinin aşağı kritik sıcaklığının altında oldukça kararlı ve ısıtmaya bağlı büyük kümeler oluştururlar. Bu tür kompleksler PAA ile PNIPAAm arasında gözlenmiştir (Staikos, 1997). Öte yandan, IPC'lerinin istikrarı hidrofobik etkilerinin katkısı daha az önemli olduğunda, kompleksler, yüksek sıcaklıklarda dissosiye olurlar bu durum, poliakrilamit ve HEC'un PAA ile oluşturduğu komplekslerde görülmektedir (Staikos vd., 1997; Khutoryanskiy vd., 2004; Dubolazov vd., 2004). Hidrojen-bağlı IPC'lerin teknik uygulamalarda çok sayıda kullanım alanı

PAA, PMAA, PSMA gibi poli(karboksilik asit)'lerin sulu çözeltileri Ikawa ve arkadaşları tarafından oldukça çalışılmıştır. Çalışmalarında IPC veriminin belli bir pH değerine kadar arttığını görmüş ve bu pH değerine kritik pH demişlerdir. Aynı zamanda poli(karboksilik asit)'in doğasından kaynaklanan kritik pH değerinin ayrışma sabiti ile orantılı olarak arttığından da bahsetmişlerdir. PAA ve PEO gibi polimerler arasında hidrojen bağlı kompleks oluşumu için belli seviyede iyonlaşmamış karboksilik gruplarına gerek vardır. $pH < pH(\text{kritik})$ olduğu durumlarda stokiyometrik olarak 1:1 olan kararlı IPC'ler oluşur (Yapı 1). pH'daki ufak artışlar bile bu orandan sapmalara sebep olur (Yapı 2). pH yüksek ve karboksilik grupları tamamen iyonlaşmış ise IPC oluşmaz (Yapı 3) şekil 3.5. Yukarıdaki çalışmalara dayanarak kritik pH, hidrojen bağlı IPC'lerin oluşmasını, stokiyometrisini ve yapısını belirleyen temel etkindir (Khutoryanskiy vd).



Şekil 3.5. Farklı pH değerlerinde PAA/PEO hidrojen bağı komplekslerinin yapısı

İki makromolekül arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarının artması etkileşimlerin belirgin şekilde kuvvetlenmesi anlamı taşımaktadır. Tek hidrojen bağı içeren küçük yapılarla kıyaslandığında ortaklaşa etkileşimler oldukça kararlı merdiven tipi IPC yapılarının ortaya çıkmasına sebep olur. Çoğu durumda bu merdiven tipi yapılar, çözücü molekülleriyle yüzey temasını azaltmak ve IPC'lerin kümeleşmeye devam edebilmesi için sıkılaşırlar (Khutoryanskiy, 2007) Şekil 3.6.



Şekil 3.6. Hidrojen bağı IPC oluşumunun şeması (daireler çözücü molekülleridir).

3.1.6. Stereo kompleksler

Stereo kompleksler, genel olarak van der Waals kuvvetleriyle izotaktik ve sindiyotaktik polimer çiftlerinin etkileşimi sonucunda gözlenir (Lohmeyer vd., 1975; Lohmeyer vd., 1978) . Stereo kompleksler, oldukça düzenli yapısal özellik gösterirler. Stereo komplekslerinin oluşumunun belirlenmesinde kullanılan analitik metotlar - kompleks çözeltisinin hidrodinamik ve ürünün fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde- diğer kompleks türlerinde kullanılan yöntemlerle aynıdır. Polar organik çözücülerde kompleks, bir çökelti olarak elde edilir ve kompozisyonu ([izotaktik]/[sindiyotaktik] birimlerinin mol oranı) ([izo-PMMA]/[sindiyo-PMMA]) yaklaşık 1/2 kadardır. Tersine apolar çözücülerde kompleks, jel olarak elde edilir ancak kompozisyonu yine 1/2'dir

3.1.7. Yük transfer kompleksleri

Yük transfer kompleksleri, elektron alıcı ve verici polimerlerin yük transferleri sırasında meydana gelen etkileşimlerde gözlenir (Sulzberg, Cotter, 1970, . Mulvaney, Brand, 1980, Geissler, Schulz., 1980). Yük transfer kompleksleri genel olarak UV-Görünür bölge spektrumlarıyla karakterize edilir. Tekrarlanan birim oranı hemen hemen eşit orandadır. Bu tür kompleks oluşumu üzerine az sayıda teorik çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni ise, ikincil bağ kuvvetlerinin her birinin katkısının birbirinden çok net ayrılamaması, sentetik polimerlerin genelde gelişmiş güzel molekül

ağırlığı, taktisite, zincir sıralanması ve ikincil yapı göstermesi ve biyopolimerlerin çok fazla fonksiyonel grup içermesi nedeniyle karakterizasyon sırasında yapıdaki her bir bağıın aydınlatılamamasıdır. Polimer komplekslerindeki, yük transfer kompleksleşmesinde nitrofitalik asitten hazırlanan elektron alıcı poliester, aril imino dietanol'den türetilen elektron verici polimerlerle mükemmel bir kompleksleşme ve karışabilirlik gösterir. Sonuç karışım örneğinin ısı davranışı incelendiğinde tek bir camsı geçiş sıcaklığı verir (Olabisi, 1979)

4. YÜZEY ANALİZİ

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

Polimerlere uygulama alanı kazandıran birçok özellik, polimer yüzeyindeki moleküller tarafından kontrol edilmektedir. Katı polimerlerin yüzeyleri, metal seramik ve benzeri materyallerden farklıdır. Çünkü polimer zincirleri kendilerini tekrar düzenlemeleri için serbestliğe sahiptirler ve belirli sıcaklıkların üzerinde hareketlilik gösterirler. Bu yüzden polimerlerin yüzey özellikleri kütle özelliklerinden farklılık gösterebilir. Polimerlerin tam bir yüzey karakterizasyonunun yapılması için yüzey enerjilerinin de belirlenmesi yerinde olacaktır. Yüzey enerjilerinin belirlenmesi polimerin biyomedikal uygulamaları açısından da önem taşımaktadır. Polimerlerin yüzey enerjileri bir sıvı ile polimerin değme açısının ölçülmesi ile dolaylı olarak belirlenmektedir. Son zamanlarda Van Oss ve arkadaşları elektron alıcı/elektron verici ve apolar moleküller arasında ara yüzey gerilimini hesaplayan pratik bir metot ve teori geliştirmişlerdir. Bu yaklaşımda, yüzey ve ara yüzey enerjilerinin apolar Lifshitz-van der Waals bileşen ve asit-baz etkileşimine sebep olan polar bileşen gibi iki bileşenden oluştuğunu kabul etmişlerdir (Adao, 1999). Bu metot polimer ve protein etkileşimi, sıvılarla polimerlerin yüzey enerjisinin belirlenmesi, polimer çözücülerinin önceden tahmini ve yüzey gerilimini azaltan maddelerin kritik misel derişimi tespiti için başarıyla uygulanmıştır.

4.1. Değme açısı teorisi ve hesaplamaları

Değme açısı, genel olarak bir sıvı ile bir katının temas tabakaları arasında kovalent olmayan kuvvetlerin bir ölçüsüdür. Bu fazlar arasındaki etkileşimlerin katı yönünde güçlü olması durumunda sıvı damlası katı yüzeyi üzerinde yayılır ve onu ıslatır. Değme açıları, aynı zamanda sıvı-katı sistemlerine ait karakteristik sabitlerin ve katıların yüzey enerjilerinin bulunması için önemli bilgiler sağlar.

Değme açılarının bilimsel olarak incelenmesi Young eşitliği ile başlamıştır.

$$\gamma_{SG} \cos \theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (4.1)$$

Young eşitliği ile katı yüzeyinde duran sıvı damlasının faz sınırındaki γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} gibi yüzey enerji bileşenlerinin termodinamik dengesi tanımlanır. Burada γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} ile sıvı (S), katı (K) ve sıvının doymuş buharından (G) oluşan ara yüzeylerin serbest enerji bileşenleri gösterilmektedir. Ayrıca, Young eşitliğinde fazların karşılıklı dengede olduğunun kabul edilmesi yanında katı yüzeyindeki sıvı damlasının basıncı (π) ihmal edilmiştir. $\gamma_{SG} = \gamma_S$ alınmasıyla Young eşitliği hem apolar hem de polar etkileşimleri kapsamış olur.

$$\gamma_S^{TOP} (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^- \gamma_S^+}) \quad (4.2)$$

Burada (eşitlik 4.2) Van Oss – Good teorisine göre yüzey ve ara yüzey gerilimi, Lewis asit – baz etkileşimine sebep olan AB polar bileşen ve termodinamik esaslı LW veya apolar bileşen gibi iki bileşenden ibarettir. Van Oss ve arkadaşları katı ve sıvı bileşenlerin yüzey serbest enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan iki metot önermiştir.

Metot I

Katı üzerinde üç farklı polar sıvının değme açısının ölçülmesiyle 4.2 eşitliği kullanılarak katının γ^{LW} , γ^+ ve γ^- değerleri hesaplanabilir. Ancak bu sıvıların önceden γ^{LW} , γ^+ ve γ^- değerlerinin bilinmesi zorunludur.

Çizelge 4.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m²) (Adao, 1999).

Sıvı	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
APOLAR					
Parafin	28,9	28,9	0,0	0,0	0,0
Cis-dekalin	32,0	32,0	0,0	0,0	0,0
Bromonaftalin	44,4	44,4	0,0	0,0	0,0
Diyodometan	50,8	50,8	0,0	0,0	0,0
POLAR					
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Glisirin	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
Formamit	58,0	39,0	19,0	2,98	39,6
Etilenglikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0

Eşitlik. (4.2) aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$A = B\sqrt{\gamma_K^{LW}} + C\sqrt{\gamma_K^+} + D\sqrt{\gamma_K^-} \quad (4.3)$$

Burada;

$$A = \gamma_s (1 + \cos \theta)$$

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

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

$$D = 2\sqrt{\gamma^+}$$

Üç farklı sıvının değme açılarının ölçülmesiyle elde edilen “Eş. 4.3” ‘ün çözülmesiyle katı için bilinmeyen γ^{LW} , γ^+ ve γ^- değerleri bulunur.

Metod II

Bu metotta, önce bir apolar sıvı ile ölçülen değme açısının kullanılmasıyla katının γ_K^{LW} yüzey enerji bileşeni hesaplanır. Daha sonra diğer iki polar sıvı ile ölçülen değme açılarının kullanılmasıyla da katının diğer yüzey enerji bileşenleri hesaplanır. Apolar sıvı için $\gamma_S^+ = \gamma_S^- = 0$ ve $\gamma_S = \gamma_S^{LW}$ olduğundan “Eş. 4.2” aşağıdaki biçimde yazılır.

$$\gamma_S (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} \quad (4.4)$$

Buradan γ_K^{LW} belirlenir ve daha sonraki eşitliklerde kullanılır. Daha sonra eşitlik 4.2'nin su ve diğer bir sıvı ile ölçülen değme açıları için iki defa yazılmasıyla γ_K^+ ve γ_K^- yüzey enerji bileşenleri belirlenir. γ_K^+ ve γ_K^- değerleri Eş. 4.5 yada 4.6 de kullanılarak Lewis asit-baz bileşeni γ_K^{AB} hesaplanır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_S^-} \quad (4.5)$$

Eğer $\sqrt{\gamma_K^+} < 0$ ve $\sqrt{\gamma_K^-} > 0$ ise Eş. 4.5 aşağıdaki şekilde yeniden yazılır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_K^-} \quad (4.6)$$

$\sqrt{\gamma_K^+}$ 'in negatif olması, yüzey asidik karakterinin $\sqrt{\gamma_K^{TOP}}$ 'a negatif katkı yaptığını gösterir. Katıların toplam yüzey enerjisi γ_K^{TOP} ;

$$\gamma_K^{TOP} = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \quad (4.7)$$

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

5. Deneysel kısım

5.1. Kimyasallar

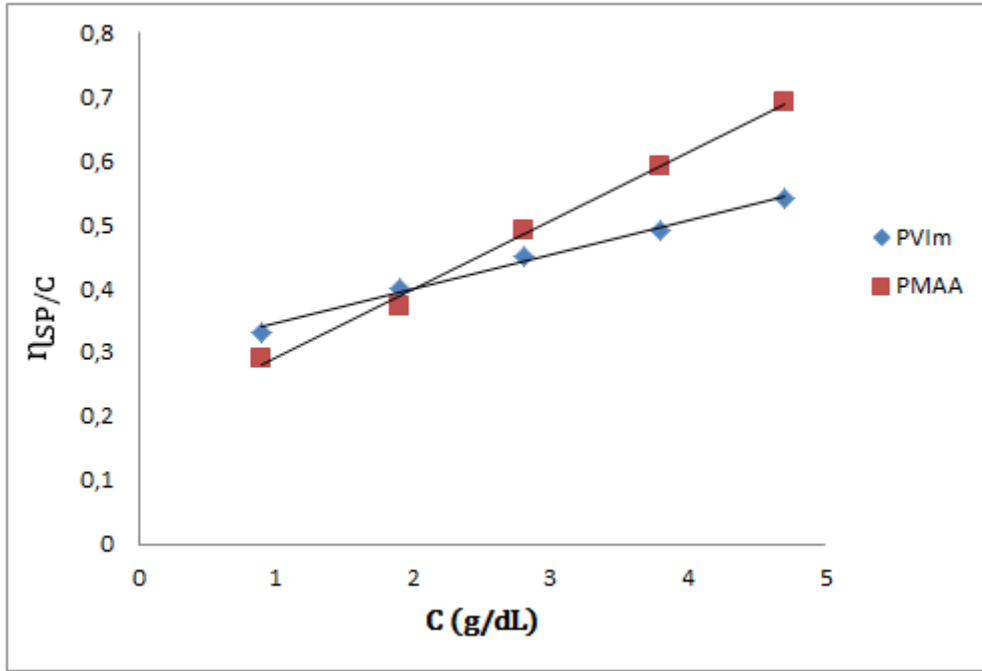
Bu çalışmada kullanılan polimerler PAA %25 çözelti halinde molekül ağırlığı ($\bar{M}_w$) 230.000 ve PMAA %20 çözelti halinde BDH'dan temin edilmiştir. N-vinilimidazol Fluka'dan (%99) satın alınmış ve polimerin sentezinde kullanılmıştır. Azobisisobutironitril (AIBN) Merck'den satın alınmış ve metanol içinde kristallendikten sonra başlatıcı olarak kullanılmıştır. Formik asit Merck'den (%98) temin edilmiştir ve kompleksleşme sırasında kullanılmıştır. Çözücü olarak deyonize su kullanılmıştır.

5.2. Poli(N-vinilimidazol)'un sentezlenmesi

Poli(N-vinilimidazol) serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile N-vinilimidazol su içinde başlatıcı azbisizobutironitril kullanarak hazırlanmıştır. 10 mL N-vinilimidazol (VIm), 10 mL su ve 0.16 g AIBN karıştırıldı. Karışım 10 cm uzunluğunda bir cam tüp içinde azot atmosferi altında 65 °C sıcaklıkta 9 saat su banyosu içinde bekletilmiştir.

Polimerizasyon sonrası, PVI_m asetonla çöktürülmüştür. Bu işlem polimerizasyona katılmayan N-vinilimidazol monomerlerin uzaklaştırması için üç defa tekrar edilmiştir sonra polimer oda sıcaklığında ve vakumda kurutulmuştur.

5.3. PVIm ve PMAA'nın molekül ağırlığı tayini



Şekil 5.1. PVIm ve PMAA'nın farklı derişimlerde viskozite-derişim ilişkisi

PVIm ve PMAA'nın viskozite-ortalama molekül ağırlığı Ubbelohde viskometresi kullanarak tespit edilmiştir. PVIm'un viskozite ortalama molekül ağırlığı 25 °C'de 0.1M NaCl çözeltisinde $[\eta] = 1.22 \times 10^{-3} (\text{g/dL}) M_V^{0.51}$ (Brandrup J, Immergut E M) eşitliğini kullanarak $\bar{M}_V = 46000 \text{ g/mol}$ bulunmuştur. PMAA'nın viskozite ortalama molekül ağırlığı 25°C'de 2M NaNO₃ çözeltisinde $[\eta] = 0.449 \times 10^{-3} (\text{g/dL}) M_V^{0.65}$ (Brandrup J, Immergut E M) eşitliğini kullanarak $\bar{M}_V = 10000 \text{ g/mol}$ olarak bulunmuştur.

5.4. İnterpolimer komplekslerinin hazırlanması

PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer komplekslerini elde etmek için önce PAA, PMAA ve PVIm'un 0.1g/dL çözeltileri hazırlanmıştır. Her çözeltinin tam çözünmesini sağlamak için bir gece karıştırılmıştır. Farklı oranlarda PVIm:PAA (3:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:3 v/v) interpolimer komplekslerinin hazırlanması için PVIm çözeltisi, PAA ve PMAA çözeltilerine ayrı ayrı eklenmiştir, eklenme sırasında çözelti manyetik karıştırıcıyla karıştırılmış ve pH değerleri kaydedilmiştir. PVIm:PAA interpolimer kompleks oluşumu esnasında pH değerleri, (3:1 için pH=5.83, 3:2 için pH=5.39, 1:1

için pH=4.90, 2:3 için pH=4.43, 1:3 için pH=3.92), ve PVIm:PMAA interpolimer kompleks oluşumu esnasında pH değerleri (3:1 için pH=6.03, 3:2 için pH=5.74, 1:1 için pH=5.53, 2:3 için pH=4.90, 1:3 için pH=4.09) tespit edilmiştir. PVIm çözeltisi, PAA ve PMAA çözeltilerine ilave edildiğinde bir çökelti (IPC) oluşmuştur. Oluşan IPC'ler süzülerek alınmış ve oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra etüvde 30°C'da sıcaklıkta kurutulmuştur. PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer komplekslerinin film halinde oluşturulması için, PAA, PMAA ve PVIm'un %2 lik çözeltileri hazırlanmış ve polimer çözeltilerinin tam çözünmesi için bir gece karıştırılmıştır. PAA ve PMAA çözeltilerine PVIm çözeltisi (1:1 v/v) hacim başına ayrı ayrı eklenmiştir. Eklenme sırasında çözeltiye formik asit (yaklaşık 3-3,5 mL) ilave edilerek karıştırılmış ve pH değerleri kaydedilmiştir. PAA/PVIm karışımı için pH değeri 1.03 ve PMAA/PVIm karışımı için pH değeri 1.34 olarak tespit edilmiştir. Çözeltiler daha sonra polistiren petri kaplarında önce oda sıcaklığında sonrasında etüvde 30 °C de kurutularak film haline getirilmiştir. Film halindeki IPC'ler suda 5-10 dakika bekletildikten sonra tekrar etüvde 30 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

5.5 İnterpolimer komplekslerinin incelenmesi

5.5.1. Kompleksleşmenin pH-metrik titrasyonla incelenmesi

Deneyler pH 211 Microprocessor pH-metre kullanılarak 25 ±1°C'de yapılmıştır. pH-metre öncelikle pH 4.0, pH 7.0 ve pH 10.0 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Daha sonra PVIm, PAA ve PMAA'in eşit derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır (0.3, 0.2, 0.15, 0.1, ve 0.07 g/dL). Hazırlanan PAA ve PMAA çözeltilerinden 20 mL alınmış ve aynı derişimde olan PVIm çözeltilerine karşı titre edilmiştir (her çiftin titrasyonu için eşit derişimler kullanılmıştır).

5.5.2. Kompleksleşmenin türbidimetrik titrasyonla incelenmesi

Deneyler Varian Cary 100 UV-Visible Spectrophotometer kullanılarak 450 nm'de yapılmıştır. Deneyler sırasında polistiren küvetler kullanılmıştır. Bu deneyde 0.1, 0.07 ve 0.04 g/dL polimer derişimleri kullanılmıştır. 0.07 g/dL PAA ve 0.07 g/dL PMAA çözeltilerinden ayrı ayrı 1.0 mL polistiren küvetlerine alınarak üç farklı PVIm çözeltisi karşısında titre edilmiştir. Titrasyon sırasında manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

5.5.3. Kompleksleşmenin viskozimetrik titrasyonla incelenmesi

Deneyler Brookfield DV-II+ Pro viskometre kullanılarak 25 ± 1 °C yapılmıştır ve CPE-40 numara mil tipi kullanılmıştır. Bu deneyde üç farklı polimer derişimi hazırlanmıştır (0.1, 0.07 ve 0.04 g/dL). 0.07 g/dL PAA ve PMAA çözeltilerinden ayrı ayrı 1.0 mL alınmış ve üç farklı PVIm çözeltilerine karşı titre edilmiştir. PAA ve PMAA çözeltilerinden 1.0 mL alınarak titrantın (PVIm) eklenmesi ile 2-3 dakika manyetik karıştırıcıyla karıştırılmış ve sonra 10 RPM'den 150 RPM'e kadar viskozite değerleri kaydedilmiş ve bu viskozite değerlerinin beşinin arka arkaya aynı değerler ya da yakın değerlerinin ortalamalarının alınmasıyla titrantın eklendiği noktanın viskozite değeri olarak kabul edilmiştir bu işlem titrasyon boyunca tekrar edilmiştir.

5.5.4. Kompleksleşmenin iletkenlik titrasyonu ile incelenmesi

Deneyler MC226 iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak 23 °C yapılmıştır. Bu deneyde 0.1, 0.07 ve 0.04 g/dL polimer derişimleri kullanılmıştır. 20 mL 0.07 g/dL PAA ve PMAA çözeltilerinden alınarak ayrı ayrı PVIm çözeltilerine karşı titre edilmiştir.

5.5.5. Kompleksleşmenin floresans ölçümleri ile incelenmesi

Floresans ölçümleri Perkin Elmer LS55 model lüminesans spektrometresini ve FL Winlab yazılımını kullanılarak yapılmıştır. Bu deneyde 0.04 g/dL polimer derişimi kullanılmıştır.

Uyarılma dalga boyu 350nm, uyarma ve emisyon yarıkları 10nm, ve tarama hızı 500 nm/dk seçilmiştir. Kullanılan çözücünün floresans ölçümü yapıldıktan sonra örneklerin spektrumları alınmıştır. 1.5 mL PAA ve PMAA çözeltilerinden alınarak ayrı ayrı PVIm çözeltisine karşı titre edilmiştir. İlk başta saf PAA ve PMAA çözeltilerinin emisyon spektrumları alınmıştır ve sonra titrantın (PVIm) eklenmesi ile 2-3 dakika karıştırılmıştır ve emisyon spektrumları alınmıştır.

5.6. İnterpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu

5.6.1. İnterpolimer komplekslerinin Değme açısı ölçümleri

Değme açıları KRÜSS DSA 100 model temas açısı cihazı kullanarak 28 °C'de ölçülmüştür. Bu deneyde ilk olarak PVIm, PAA ve PMAA'nın aynı derişimde (0.1g/dL) çözeltileri hazırlanmış ve sonra (1:1 v/v) PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer kompleksleri oluşturulmuştur. Bu kompleksler oda sıcaklığında bekletildikten sonra disk haline getirilmiş ve bir gece 40 °C etüvde kurutulmuştur. PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer komplekslerinin film halinde oluşturulması için, PAA, PMAA ve PVIm'un %2 lik çözeltileri hazırlanmıştır. PAA ve PMAA çözeltilerine PVIm çözeltisi (1:1 v/v) ayrı ayrı eklenmiştir. Eklenme sırasında formik asit (yaklaşık 3-3,5 mL) ilave ederek karıştırılmış ve pH değerleri kaydedilmiştir. PAA/PVIm karışımı için pH değeri 1.03 ve PMAA/PVIm karışımı için pH değeri 1.34 olarak tespit edilmiştir. Çözeltiler polistiren petri kabına alınarak film haline getirilmiş ve oda sıcaklığında bekletildikten sonra etüvde 30 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

Öncelikle saf polimerlerin film halinde, sonra IPC'lerin disk ve film halinde su, etilen glikol ve parafin kullanarak temas açıları ölçülmüştür. Değme açısı ölçümleri saf polimerlerin ve oluşan interpolimer komplekslerinin yüzey enerjilerini incelemek için kullanılmıştır.

5.6.2. İnterpolimer komplekslerinin ATR-FTIR karakterizasyonu

Bu bölümde saf PAA, PMAA ve PVIm'un ve farklı oranlarda (3:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:3 v/v) hazırlanan interpolimer komplekslerinin FTIR spektrumları spektral çözünürlüğü 4 cm⁻¹ olan Nicolet IS10 FTIR spektrofotometre (Thermo Scientific) ile ATR modunda alınmıştır. Elmas kristalin internal yansıtıcı bileşen olarak kullanıldığı sistemde yansıma açısı 45° dir. Her bir spektrum 4000-450 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Alınan spektrumların detaylı analizleri OMNIC Software programı kullanılarak yapılmıştır. ATR-FTIR karakterizasyonu interpolimer komplekslerinde polimerler arası etkileşimleri incelemek amacıyla yapılmıştır.

5.6.3. interpolimer komplekslerinin termal karakterizasyonu

5.6.3.1. TGA Analizi

Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetrik analizörü (TGA) termogravimetrik analizleri için kullanılmıştır. Yaklaşık 5 mg örnek platin örnek kefesine yerleştirmiş ve 30 -700 °C sıcaklık arasında 10 °C/dk ısıtma hızı ve 20 mL/dk azot akışıyla ısıtılmıştır. Öncelikle saf PAA, PMAA ve PVIm'un termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Hazırlanan PVIm/PAA ve PVIm/PMAA (1:1 v/v) oranındaki komplekslerin, film halindeki komplekslerinin ve film halinde elde edilen IPC'in suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Termogravimetrik analizleri IPC etkileşimlerinin yapıya sağladığı termal kararlılıkları görmek için kullanılmıştır.

5.6.3.2. DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre testleri Perkin Elmer Diamond model diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 mg örnek, örnek kapsüllerine yerleştirilmiştir ve deneyler azot ortamında 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. Önce saf PAA, PMAA ve PVIm'un DSC analizleri yapılmıştır. Hazırlanan PVIm/PAA ve PVIm/PMAA (1:1 v/v) oranındaki komplekslerin, film halindeki komplekslerin, ve film halinde elde edilen IPC'i suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra DSC analizleri yapılmıştır.

5.6.4. Zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü ölçümleri

Çözeltide oluşan IPC taneciklerinin büyüklüğü ve yüzey yükü zeta sizer cihazı ile incelenmiştir. Bu amaç için 3000 HSA modeli MALVERN Instruments firmasından alınmış Zeta-sizer cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile ilk aşamada elde edilmiş partiküllerin boyutu incelenip, sonraki aşamada yüklerine bakılmıştır. Partiküllerin büyüklüğüne bakabilmek için, örnekler belli bir seviyede seyreltilmiş ve kuartz küvetin içine koyulduktan sonra cihazın içine yerleştirilmiştir. Yazılım ile gereken ayarlanmalar yapıp, partiküllerin büyüklüğü elde edilmiştir. Partiküllerin yüzeysel

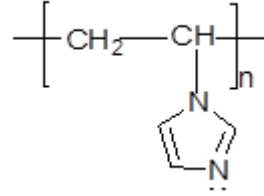
yüküne bakabilmek için, çözelti şırınga ile cihaza verilmiş ve bilgisayarda gerekli olan ayarlamalar yapıldıktan sonra yükü incelenmiştir.

Yüzey yükünü incelemek amacı ile, IPC'leri PVIm çözeltisi PAA çözeltisine (PVIm:PAA) ve PAA çözeltisi PVIm çözeltisine (PAA:PVIm) eklenerek farklı hacimsel oranlarda hazırlanmıştır. Ayrı bir serideki deneyler IPC'lerini hazırlamak için PVIm çözeltisi PMAA çözeltisine (PVIm:PMAA) ve PMAA çözeltisi PVIm çözeltisine (PMAA:PVIm) farklı hacimsel oranlarda eklenerek hazırlanmıştır. IPC'lerin hazırlanmasında kullanılan polimer çözeltilerinin derişimi zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü ölçümleri için 0.1mg/mL olarak alınmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

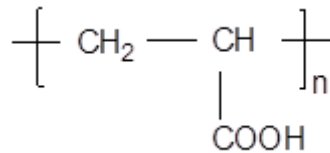
6.1. Kullanılan Polimerler

6.1.1. Poli(N-vinilimidazol)



Poli(N-vinilimidazol) tipik zayıf bir polibaz olarak pH-bağımlı protonasyon yoluyla su içinde polikasyon verir. Poli(N-vinilimidazol) iki aktif merkeze sahiptir. Biri piridin halkasındaki N atomu üzerinde bulunan elektron çiftidir, bu merkez elektron verici özelliğe sahiptir. Diğer heterosiklik yapıdaki doymamış π -sistemidir. Bu merkez de elektron çekici özelliktedir. Siklik azoların arasında moleküller içi ve moleküller arası etkileşimleri, elektron verici ve π -alıcı davranışıyla tespit edilmiştir. (Molina vd., 2004). Polimerin teknik özellikleri ve biyolojik aktivitesi esas olarak asit-baz özelliği tarafından belirlenir (Mazyar vd., 2000). Poli(N-vinilimidazol) son 50 yılda temel ya uygulamalı olarak birçok araştırmacının araştırma konusu olmuştur. Bunlardan bazıları, polielektrolit davranışları sulu çözücülerin içinde, çözelti özellikleri etanol gibi organik çözücülerde, polimer kataliz reaksiyonları, metal katyonları yanı sıra boya moleküller ile kompleksleşme, anti korozyon özeliği ve negatif veya pozitif yükleri ile katı yüzey üzerine adsorbsiyonudur. Aynı zamanda, biyolojik aktif makromoleküllerde model olarak, ilaç taşıyıcılarda ve soğutma ortamlarında kullanılmaktadır (Masaki, 2009).

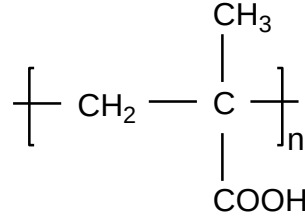
6.1.2. Poli(akrilik asit)



Poliakrilik asit biyoyumlu hidrofilik bir polimer ve kolay bir şekilde serbest karboksilik grupları ile kimyasal olarak modifiye edilebilir Carbomer, Carbopol, gibi isimlerle de anılır.

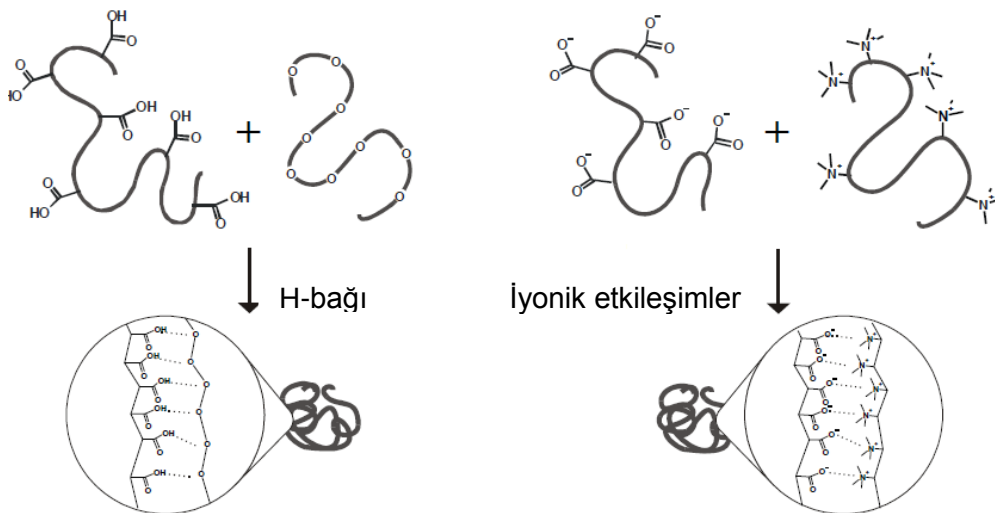
İyonlaşmış halde bulunan PAA ataktik yapı gösterir. Makromoleküllerde bulunan çok miktardaki karboksilik grupları sebebiyle çok kuvvetli hidrofilik özellik gösterir ve kuvvetli hidrojen bağı etkileşimi proton alan polimerler ile oluşturulabilir. Molekül zincirlerindeki karboksilik gruplarının çoğunluğu nötr pH da ki sulu çözeltide protonize haldedir. Bu yüzden PAA anyonik polielektrolit türü sayılabilir (Yale, Meltzer 1972).

6.1.3. Poli(metakrilik asit)



Polimetakrilik asit, poliakrilik asit gibi zayıf bir polielektrolittir ve dissosiyasyon derecesi çözeltinin pH'ına bağlıdır ve metil gruplarından dolayı hidrofobik özellik gösterir. Sonuç olarak bir proton kabul eden polimeri ile H-bağları üzerinden kompleks partiküller oluşturabilir. Ayrıca polikasyonlarıyla iyonik etkileşimler üzerinden polielektrolit kompleks partiküllerde oluşturabilir, kompleksleşme için aktif ve aktif olmayan oranı polikarboksilik asitlerin iyonizasyon derecesi ile kontrol edilebilir (Holappa, 2005).

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asitin iyonizasyon derecesine bağlı olarak H-bağı ve iyonik etkileşimleri üzerinden komplekslerin oluşumu Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Poliakrilik asit ve polimetakrilik asitin iyonizasyon derecesine bağlı olarak H-bağı ve iyonik etkileşimleri üzerinden komplekslerin oluşumu.

6.2. İnterpolimer kompleks oluşumunun incelenmesi

İnterpolimer kompleks oluşumunu gözlemlemek için farklı sistemler kullanılmıştır. Kompleks oluşumunda pH'ın etkisi pH-metrik titrasyonla ve sistemin bulanıklığı türbidimetrik titrasyon ile ve sistemin viskozitesini kompleksleşme sırasında incelemek için viskozimetrik titrasyonu ve kompleksleşmeyi mikroskopik düzeyde incelemek için iletkenlik titrasyonu yapılmıştır ve yanı sıra kompleksleşmenin ilerleyişi floresans ölçümleri ile incelenmiştir.

6.3. İnterpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu

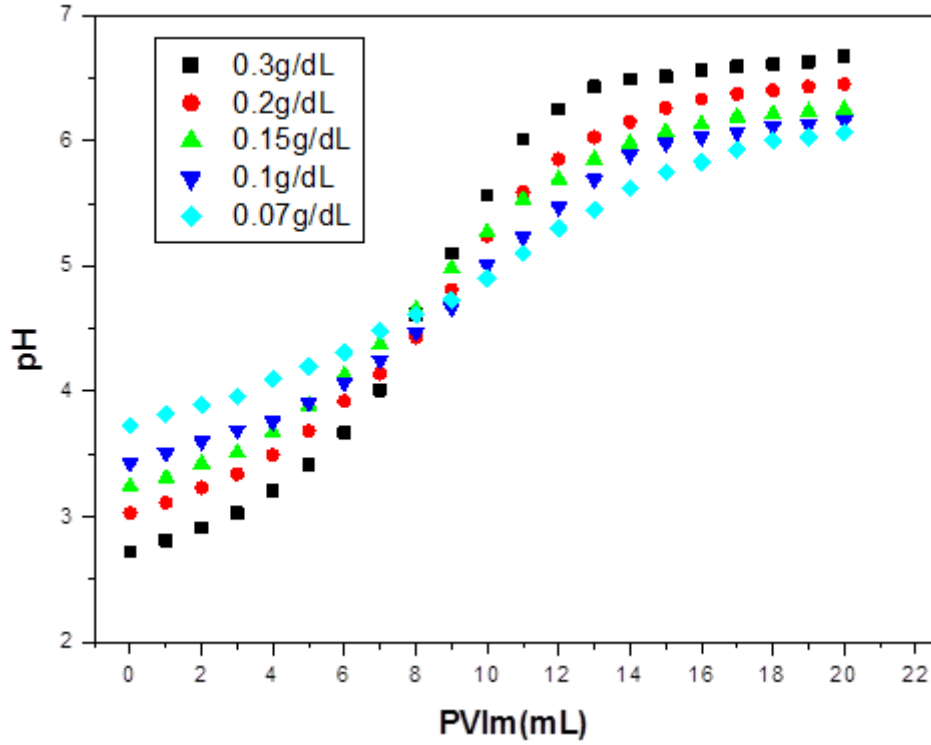
İnterpolimer komplekslerinin yüzey enerjileri değme açısı (contact angle) ölçüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen interpolimer komplekslerinde moleküller arası elektrostatik etkileşimlerini incelemek için ATR-FTIR analizleri ve termal kararlılıklarını tespit etmek için termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Ortamda fazladan bulunan polimerin IPC yüzeyine kaplandığı ve kompleksin yükünü kontrol ettiği Zeta potansiyeli ölçümleri ile bulunmuştur. Son olarak interpolimer komplekslerinin termal davranışları için Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır.

6.2.1. Kompleksleşmenin pH-metrik titrasyonla incelenmesi

PAA ve PMAA'nın, PVIm'a karşı, kompleksleşme sırasında pH'ın değişimini incelemek amacıyla pH-metrik titrasyonu yapılmıştır. Her üç polimerin eşit derişimlerde çözeltileri hazırlanmış (0.3, 0.2, 0.15, 0.1 ve 0.07g/dL) ve her çiftin titrasyonu için aynı derişimler kullanılmıştır.

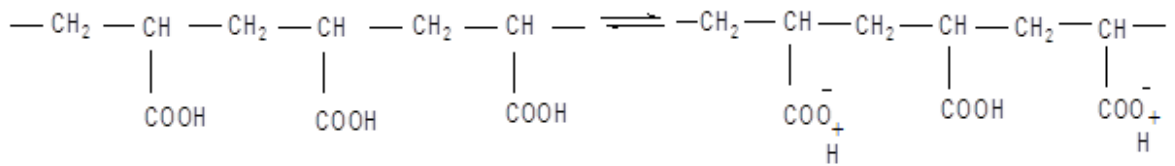
PVIm ve PAA'nın pH-metrik titrasyonunda Şekil 6.2'de görüldüğü gibi PVIm, PAA çözeltilerine eklendiğinde PVIm birimleri protonlanır ve pH artar PVIm'un protonlanan birimleri ve PAA'nın COO^- grupları arasında iyon-iyon etkileşimler kompleks oluşumuna neden olur, eklenme sırasında kompleks oluşumu PVIm birimleri protonlanarak devam eder ve pH artar, kompleksleşme maksimum değere ulaştıktan sonra (titrasyonun dönüm noktası) PAA'de bulunan karboksilik gruplarının ayrışmaya başlamalarıyla (pKa değerinin üstünde PAA'nın pKa değeri yaklaşık 4.75 civarında) (Greenwald, Luskin, 1980) kompleksleşme azalır ama hala kompleksleşme

reaksiyonu devam eder, PVIm'un ortamdaki fazlalığı ile kompleksleşme reaksiyonu durmuş ve pH değişmemiştir. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyon eğrileri Şekil 6.2' de verilmiştir.

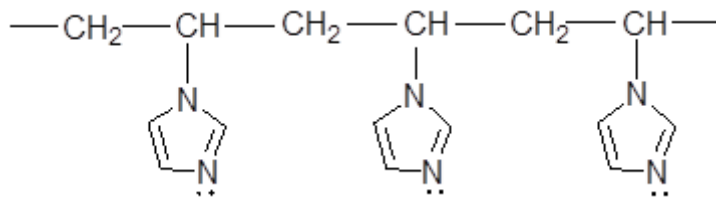


Şekil 6.2. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyon eğrileri.

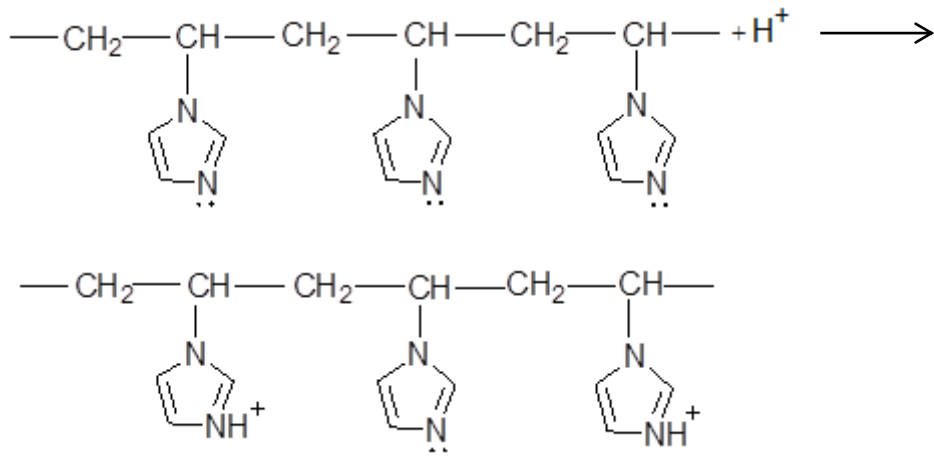
Kompleks oluşumu sırasında PVIm ve PAA arasındaki reaksiyonlar Şekil 6. 3'de verilmiştir



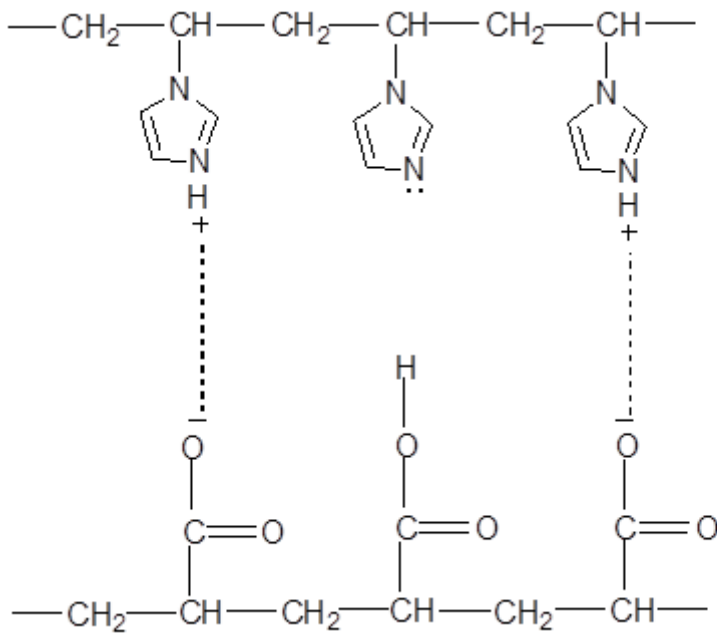
(1) PAA çözeltisi(düşük pH değerlerinde)



(2) PVIm çözeltisi



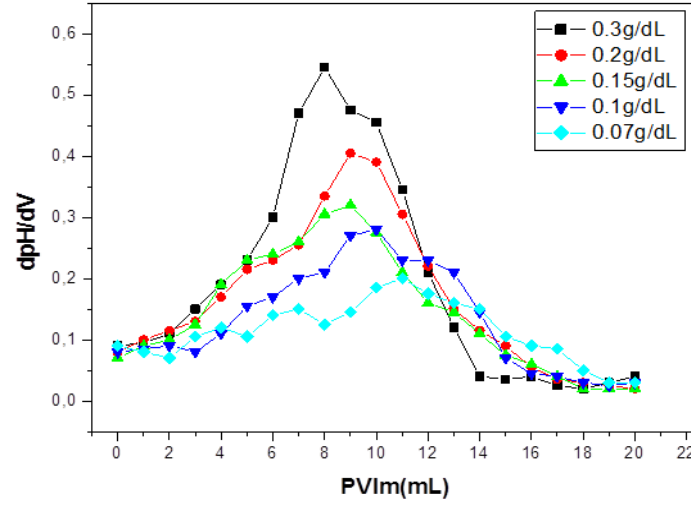
(3) protonlanan PVI'm birimleri



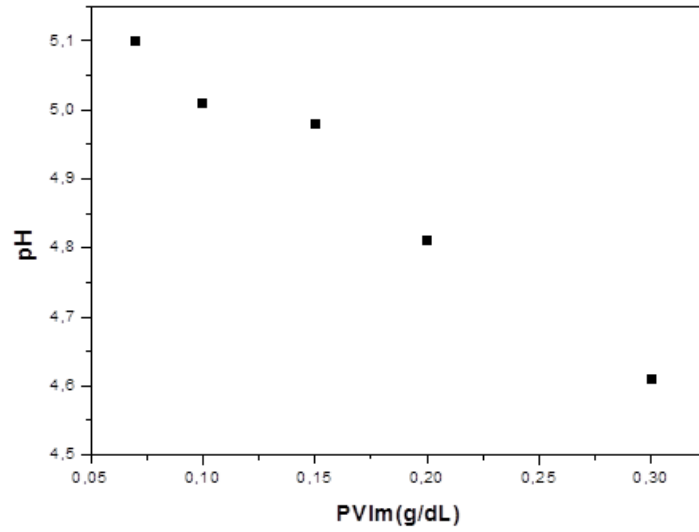
(4) kompleks oluşumunu gerçekleştiren elektrostatik etkileşimler

Şekil. 6.3. Kompleks oluşumu sırasında PVI'm ve PAA arasındaki reaksiyonlar

PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktaları türevlerin alınması ile bulunmuş ve dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.4 ve 6.5'de sırasıyla verilmiştir.



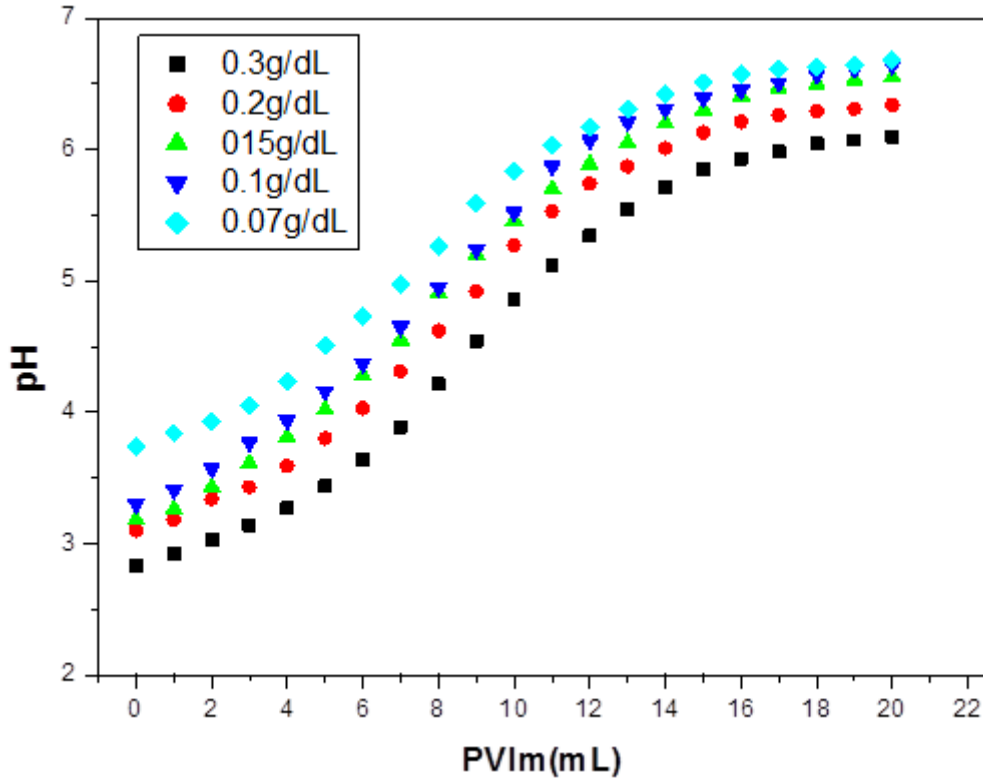
Şekil 6.4. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktalarının Şekil 6.2'deki eğrilerin türevlerinin alınması ile bulunması.



Şekil 6.5. PAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyonunda dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

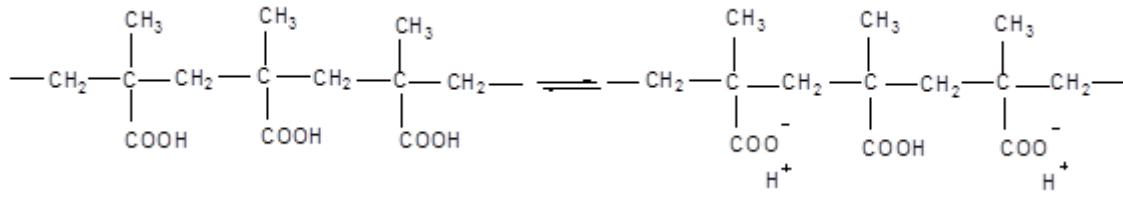
Şekil 6.5'de görüldüğü gibi PVIm'un başlangıç derişimi azaldıkça dönüm noktasındaki pH değerleri yüksek değerlere kaymıştır. PAA çözeltileri, PVIm çözeltilerine karşı titrasyonunda eşit derişimlerde titrasyon yapıldığı için PAA çözeltileri yüksek derişimlerde daha asidik (Şekil 6.2) ve bu neden ile PVIm çözeltisi eklendiği zaman kompleks oluşumu daha düşük pH'larda gerçekleşir ve maksimum kompleks oluşumu düşük derişimlerdeki çözeltilere göre düşük pH'larda görülmüştür.

PVIm ve PMAA'nın pH-metrik titrasyonunda Şekil 6.6'da görüldüğü gibi PVIm, PMAA çözeltilerine eklendiğinde PVIm birimleri protonlanır ve pH artar PVIm'un protonlanan birimleri ve PMAA'nın COO^- grupları arasında iyon-iyon etkileşimler kompleks oluşumuna neden olur, eklenme sırasında kompleks oluşumu PVIm birimleri protonlanarak devam eder ve pH artar, kompleksleşme maksimum değere ulaştıktan sonra (titrasyonunun dönüm noktası) PMAA'de geriye kalan karboksilik gruplarının PVIm ile (pKa değerinin üstünde PMAA'nın pKa değeri yaklaşık 5.65 civarında) (Greenwald, Luskin, 1980) kompleksleşmesi azalır ama hala kompleksleşme reaksiyonu devam eder, PMAA'nın tamamen kompleks yapısı içinde tutulması ile kompleksleşme reaksiyonu durmuş ve pH değişmemiştir. PMAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyon eğrileri Şekil 6.6'da verilmiştir.

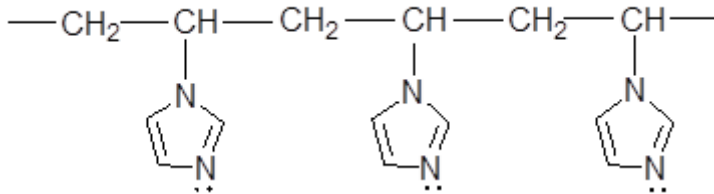


Şekil 6.6. PMAA ve PVIm'un pH-metrik titrasyon eğrileri.

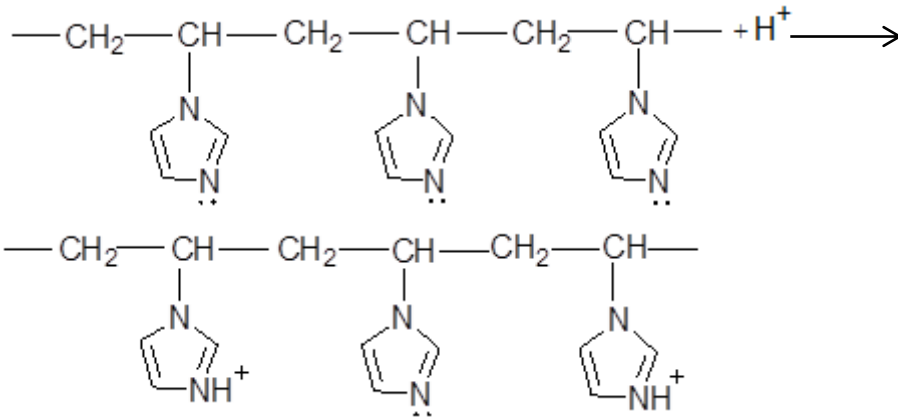
Kompleks oluşumu sırasında PVIm ve PMAA arasındaki reaksiyonlar Şekil 6. 7'de verilmiştir.



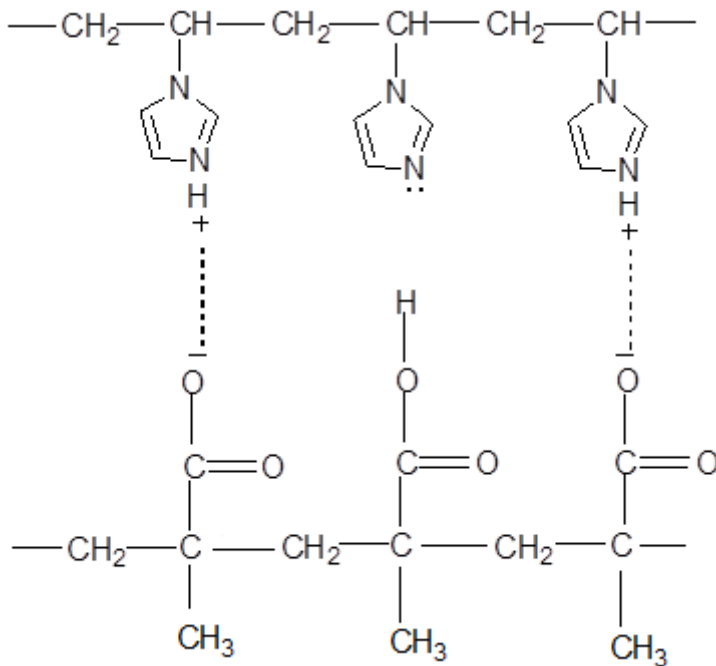
1) PMAA çözeltisi (düşük pH'larda)



2) PVIm çözeltisi



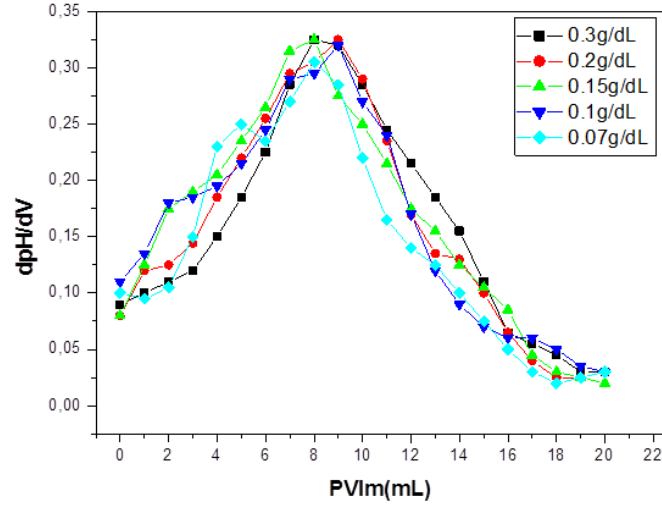
3) Protolanan PVIm birimleri



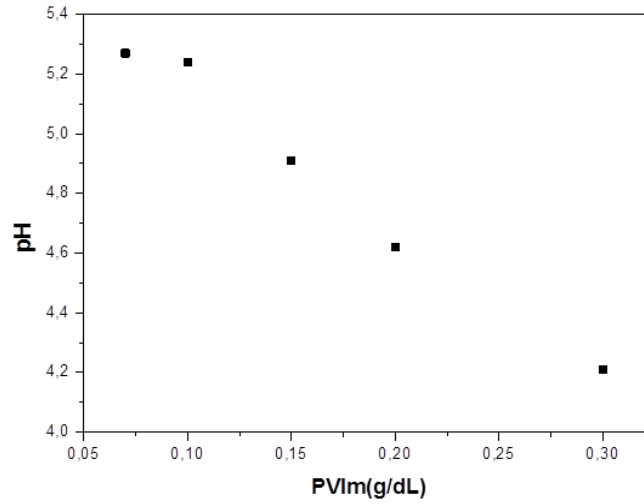
4) Kompleks oluşumunu gerçekleştiren elektrostatik etkileşimler.

Şekil 6.7. Kompleks oluşumu sırasında PVIm ve PMAA arasındaki reaksiyonlar

PMAA ve PVIm'in pH-metrik titrasyonunda dönüm noktaları Şekil 6.6 daki eğrilerin türevlerinin alınması ile bulunmuş ve dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.8 ve 6.9'da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.8. PMAA ve PVIm'in pH-metrik titrasyonunda dönüm noktalarının Şekil 6.6 daki eğrilerin türevlerinin alınması ile bulunması.

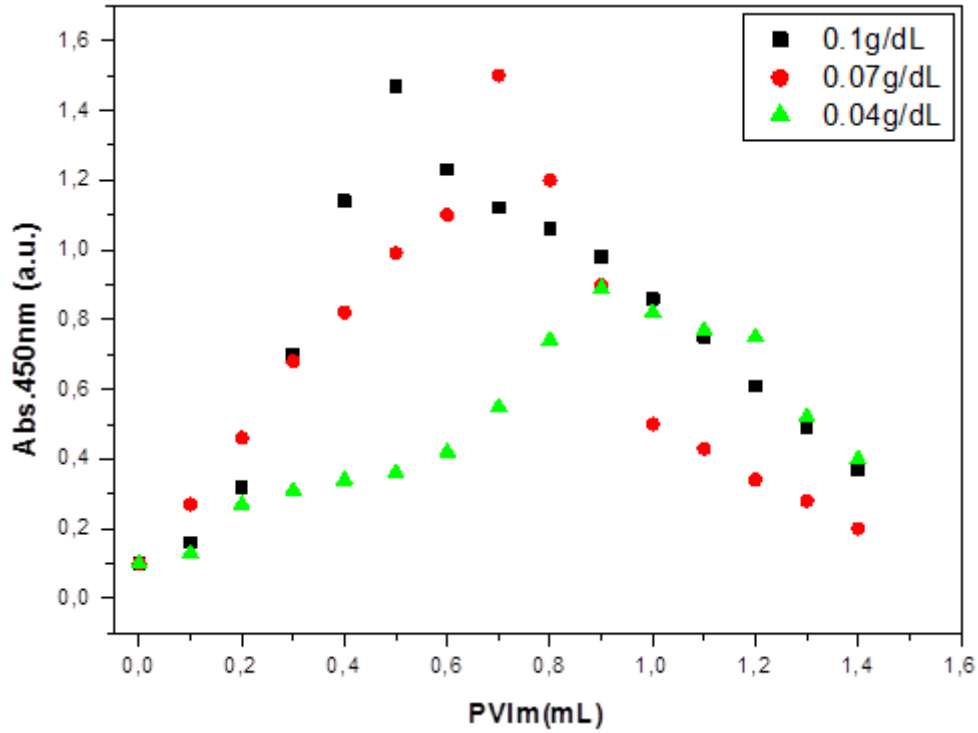


Şekil 6.9. PMAA ve PVIm'in pH-metrik titrasyonunda dönüm noktasındaki pH değerlerinin PVIm başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

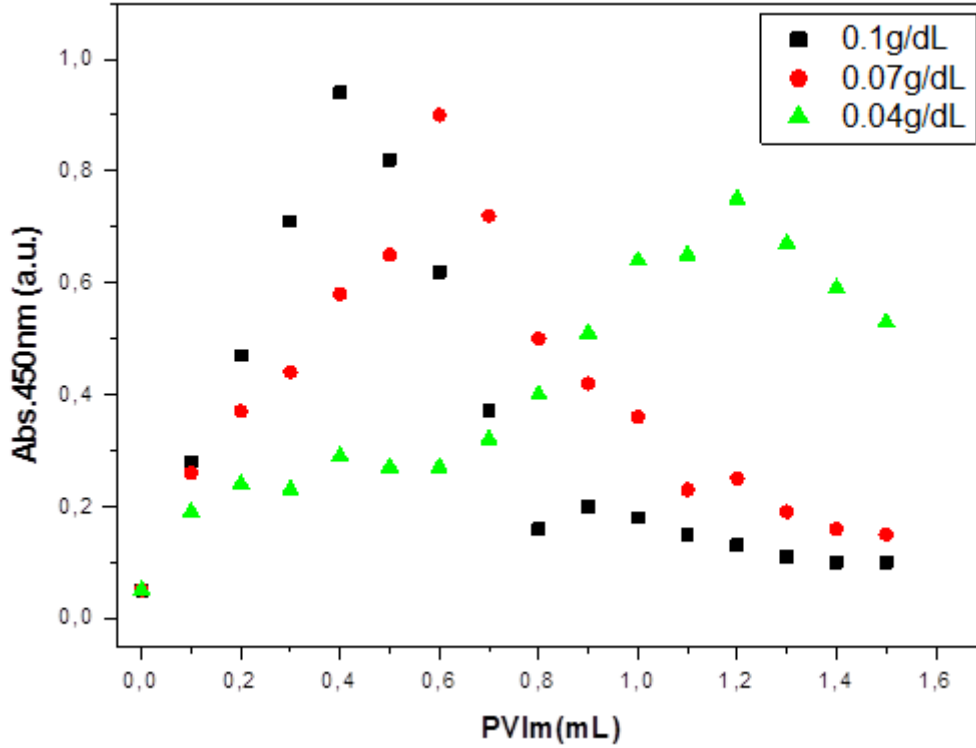
Şekil 6.9' da görüldüğü gibi PVIm'in başlangıç derişimi arttıkça dönüm noktasındaki pH değerleri düşük pH değerlerine kaymıştır. PMAA çözeltileri, PVIm çözeltilerine karşı titrasyonunda eşit derişimlerde titrasyon yapıldığı için PMAA çözeltileri düşük derişimlerde yüksek derişimlere göre daha az asidik (Şekil 6.6) oldukları için PVIm çözeltisi eklendiği zaman kompleks oluşumu yüksek derişimlere göre yüksek pH değerlerinde gerçekleşir ve bu nedenle maksimum kompleks oluşumundaki pH değerleri yüksek değerlerde görülmüştür.

6.2.2. Kompleksleşmenin türbidimetrik titrasyonla incelenmesi

PAA ve PMAA'nın türbidimetrik titrasyonu PVIm karşısında kompleksleşmeyi makroskopik düzeyde incelemek amacıyla yapılmıştır. Bu deneyde 0.1, 0.07 ve 0.04g/dL polimer derişimleri kullanılmıştır. 0.07g/dL PAA ve 0.07g/dL PMAA üç farklı PVIm derişimine karşı titre edilmiştir. Türbidimetrik titrasyon eğrileri Şekil 6.10 ve 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.10. Türbidimetrik titrasyon eğrileri, 0.07g/dL PAA belirtilen derişimlerde PVIm'la karşı titre edilmiştir.

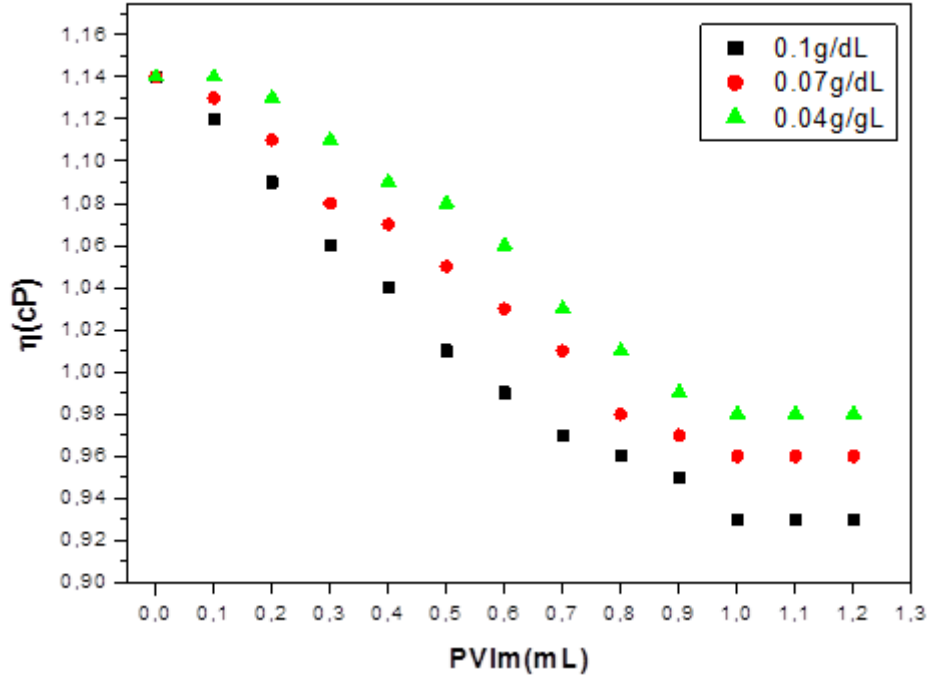


Şekil 6.11. Türbidimetrik titrasyon eğrileri, 0.07g/dL PMAA belirtilen derişimlerde PVIm'a karşı titre edilmiştir.

PAA ve PMAA'in türbidimetrik titrasyonlarında yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi sistemin bulanıklığı kompleksleşme reaksiyonları sırasında artmış, titrasyon dönüm noktasında maksimum değere ulaştıktan sonra kompleksleşme durmuş ve fazladan eklenen PVIm'un yarattığı seyreltme etkisi nedeniyle bulanıklık azalmıştır.

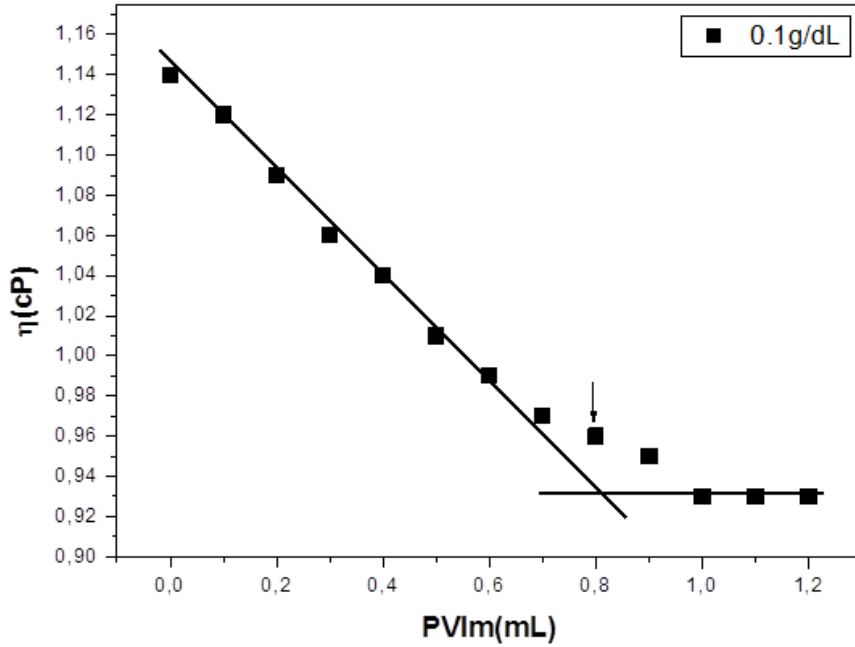
6.2.3. Kompleksleşmenin viskozimetrik titrasyonla incelenmesi

PAA, PMAA ve PVIm arasında kompleksleşme reaksiyonunu takip etmek için viskozimetrik titrasyonu 25 ± 1 °C yapılmıştır. Bu deneyde üç farklı polimer derişimi kullanılmıştır 0.1, 0.07 ve 0.04g/dL. 0.07g/dL PAA ve PMAA çözeltilerinden 1mL alınarak üç farklı PVIm derişimine karşı viskozite değışimleri incelenmiştir. Titrasyon eğrileri aşağıda verilmiştir.

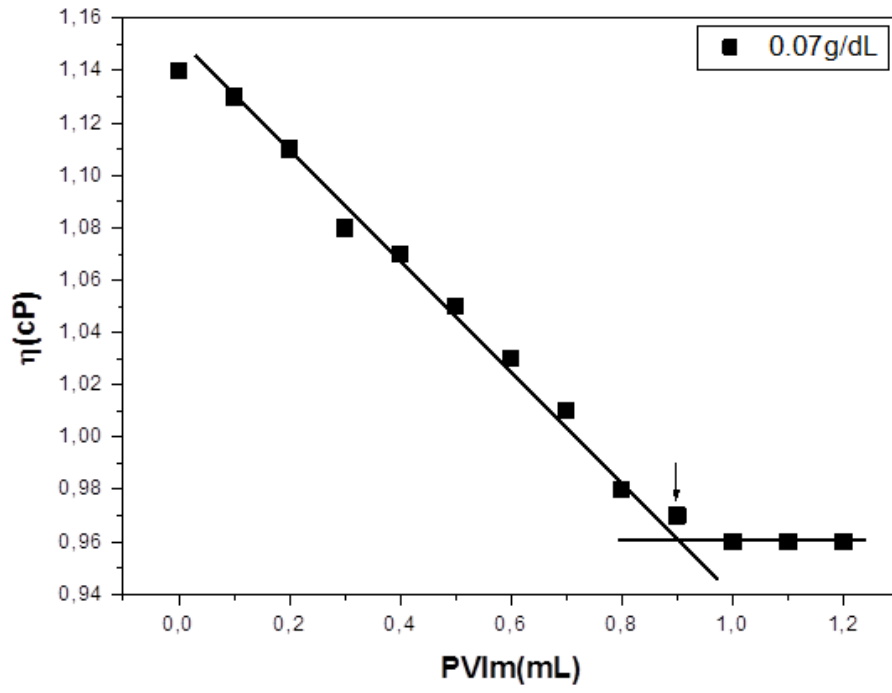


Şekil 6.12. PAA'in PVIm ile kompleksleşmesinin viskozite ölçümü ile takip edilmesi.

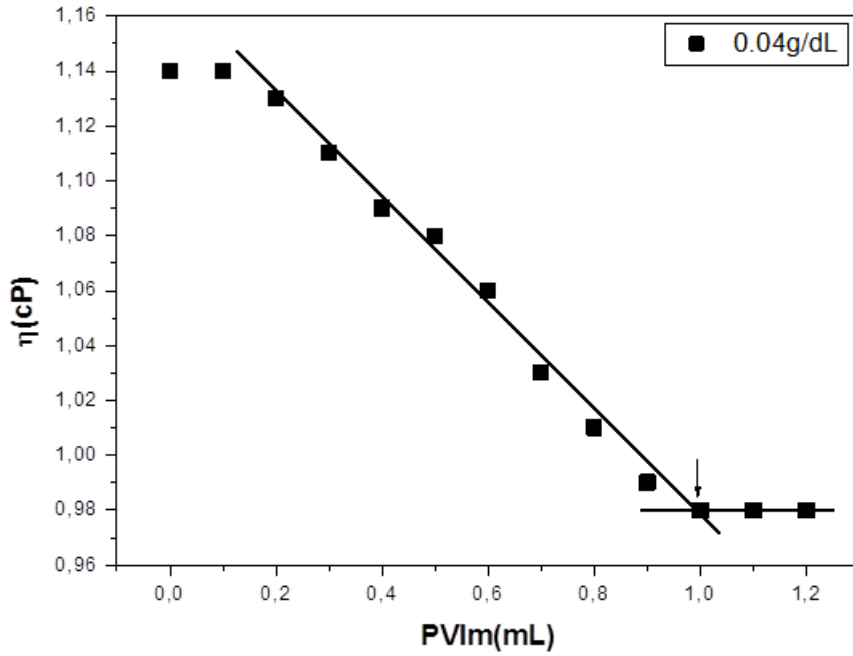
PAA ve PVIm'un viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktalarının bulunması Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'de sırasıyla verilmiştir.



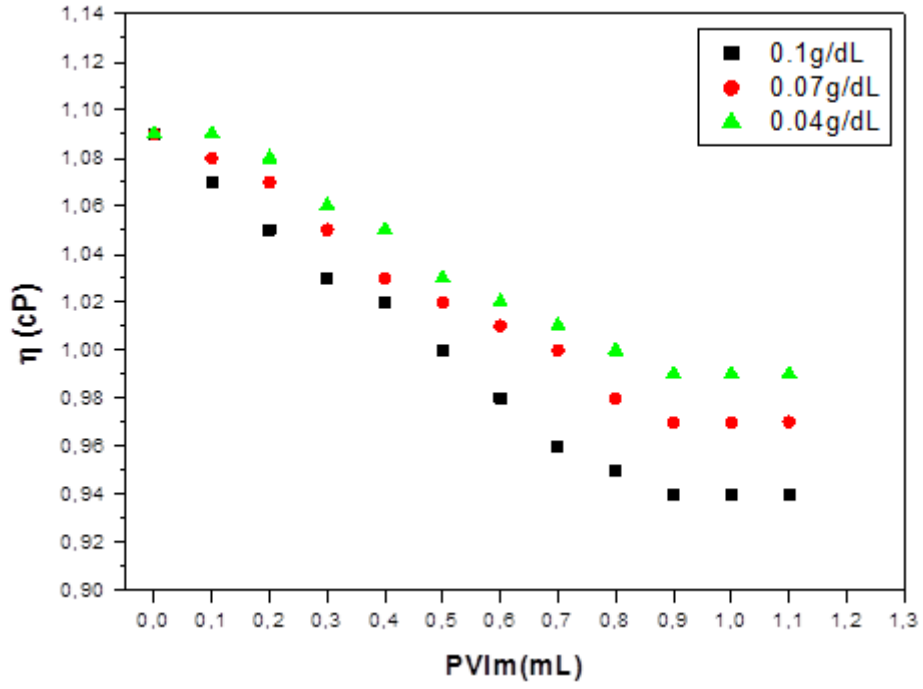
Şekil 6.13. 0.07g/dL PAA'in 0.1g/dL PVIm'a karşı vikoizimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.



Şekil 6.14. 0.07g/dL PAA'in 0.07g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.

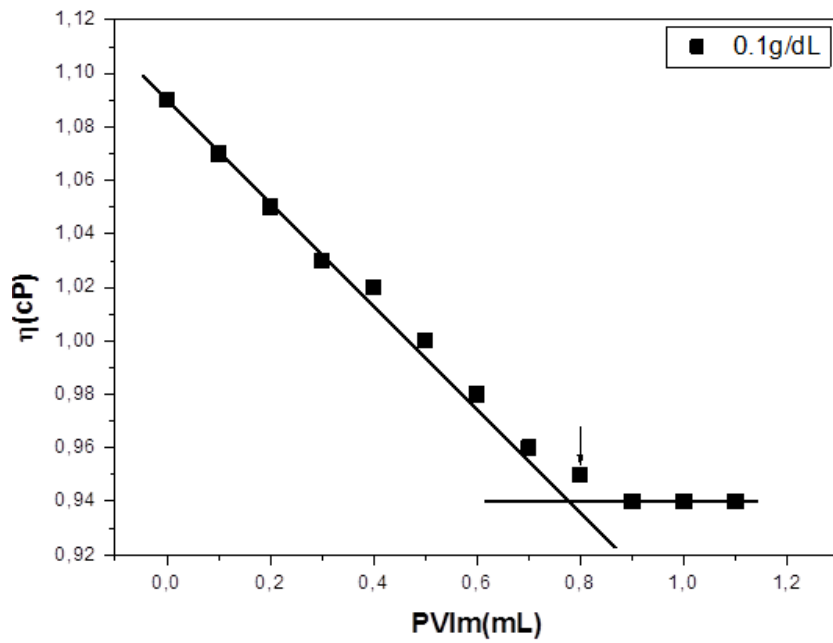


Şekil 6.15. 0.07g/dL PAA'in 0.04g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.

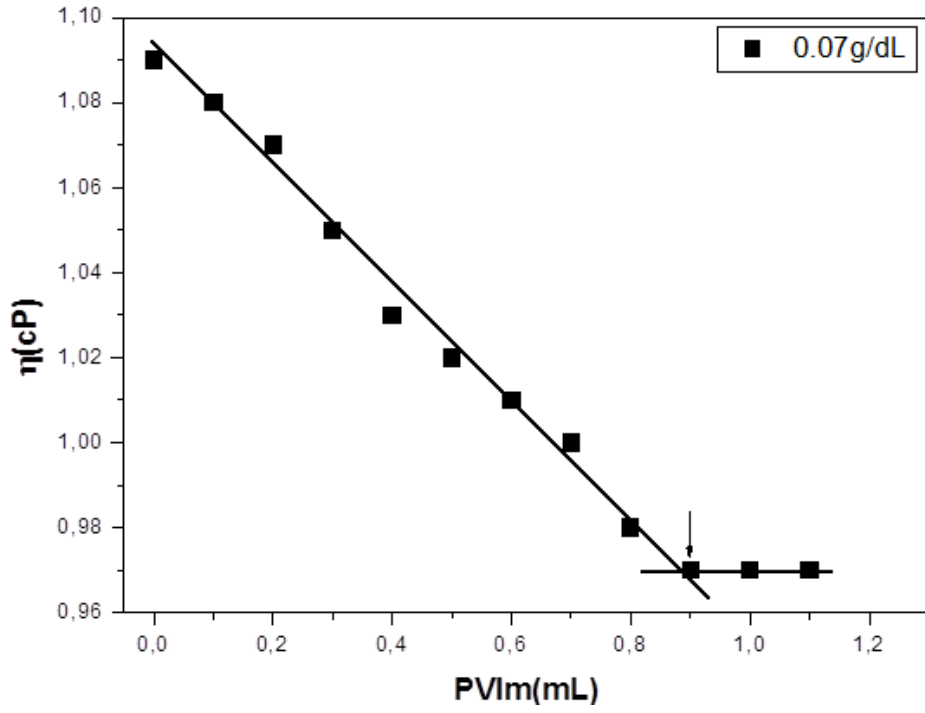


Şekil 6.16. PMAA'nın PVIm ile kompleksleşmesinin viskozite ölçümü ile takip edilmesi.

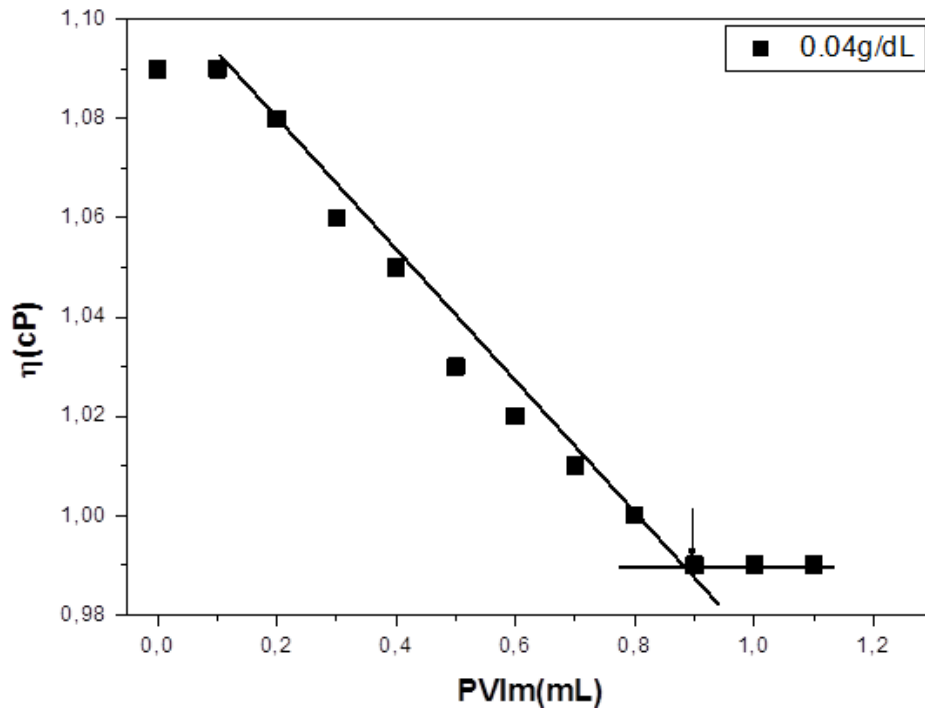
PMAA ve PVIm'un viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktalarının bulunması Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19'da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.17. 0.07g/dL PMAA'nın 0.1g/dL PVIm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.



Şekil 6.18. 0.07g/dL PMAA'in 0.07g/dL PVI'm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.



Şekil 6.19. 0.07g/dL PMAA'in 0.04g/dL PVI'm'a karşı viskozimetrik titrasyonunda dönüm noktasının bulunması.

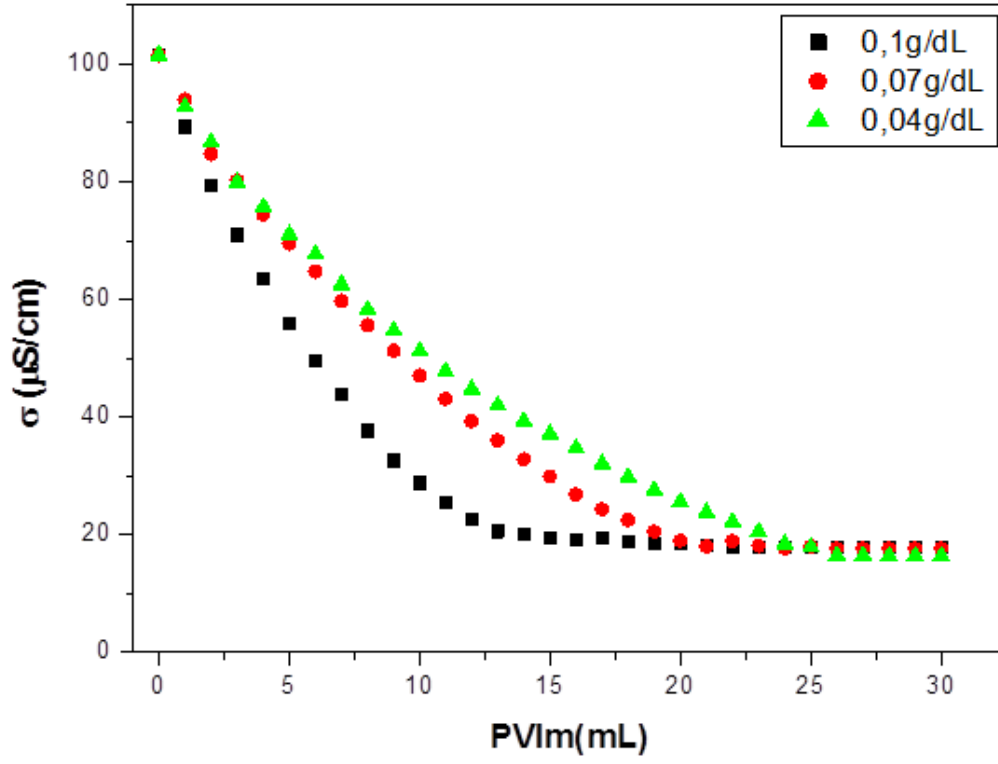
PAA ve PMAA çözeltilerinin viskozitesi PVIm'un eklenmesi ile şekillerde görüldüğü gibi azalmıştır. PVIm çözeltilisinin eklenmesi ile IPC oluşumu gerçekleşir ve oluşan IPC'ler kümeleşerek çökmeye başlamışlardır. Kümeleşme sırasında PAA ve PMAA'nın derişimi düşmüş ve bu nedenle sistemin viskozitesi de azalmıştır. Kompleksleşme reaksiyonu bitene kadar viskozitenin düşmesi devam eder, kompleksleşme sonunda sistemde iki faz oluşur biri çökelen IPC'leri ve diğeri çökeltinin üstünde kalan çözelti.

Eğer çökeltinin üstündeki çözeltinin viskozitesi çözücünün viskozitesi ile aynı veya çözücünün viskozitesine çok yakın ise kompleksleşme reaksiyonu bitmiş demektir ve dolayısıyla viskozimetrik ölçümler ile ortamda PAA ve PMAA'nın bulunmadığı tespit edilebilir. PAA çözeltilisinin ve 0.1g/dL PVIm çözeltilisinin titrasyonunda çökeltinin üstündeki çözeltinin viskozitesi çözücünün yani suyun viskozitesi ile aynı olduğu tespit edilmiştir (çözücü olan suyun viskozitesi 25 °C'de 0.93 cP). Ama PAA çözeltilisinin ve 0.07, 0.04g/dL PVIm çözeltilisinin titrasyonunda çökeltinin üstündeki çözeltinin viskozitesi çözücünün viskozitesinden biraz yüksektir burada PVIm çözeltilisinin fazla eklendiği söylenebilir (0,1, 0,07 ve 0,04g/dL PVIm çözeltilerinin vizkozite değerleri sırasıyla 1,11, 1,05 ve 1,01 cP).

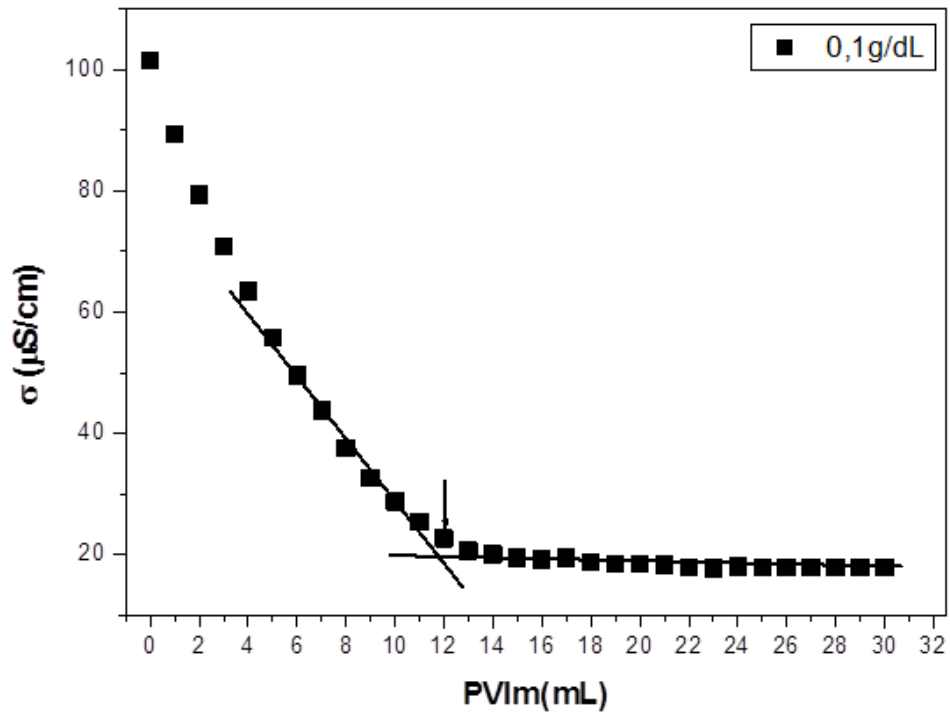
PMAA çözeltilisinin ve 0.1g/dL PVIm çözeltilisinin titrasyonunda çökeltinin üstündeki çözeltinin viskozitesi çözücünün viskozitesine çok yakın olduğu bulunmuştur. Ama PMAA çözeltilisinin ve 0.07, 0.04g/dL PVIm çözeltilisinin titrasyonunda çökeltinin üstündeki çözeltinin viskozitesinin çözücünün viskozitesinden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Burada PVIm çözeltilisinin fazla eklendiği söylenebilir.

6.2.4. Kompleksleşmenin iletkenlik titrasyonla incelenmesi

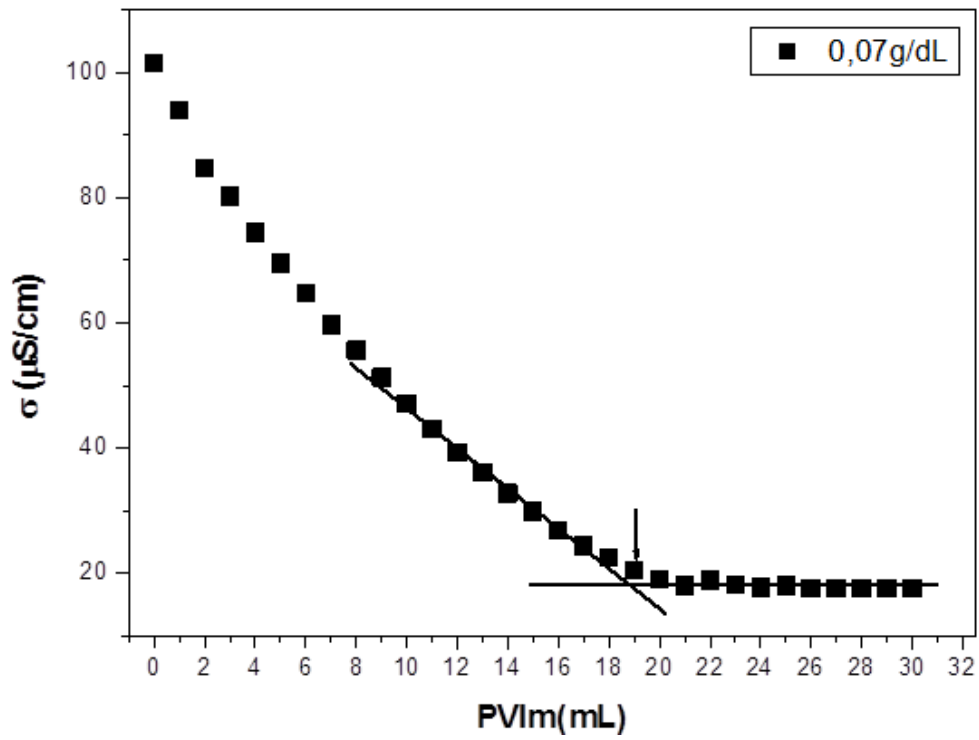
Ayrıntılı olarak PAA, PMAA ve PVIm arasında IPC oluşumunu incelemek amacıyla iletkenlik titrasyonu 23 °C'de yapılmıştır. 0.07g/dL PAA ve 0.07g/dL PMAA, üç farklı PVIm derişimine karşı titre edilmiştir. Bu titrasyonda 0.1, 0.07 ve 0.04g/dL polimer derişimleri kullanılmıştır. Çözücü olan suyun iletkenliği 1.26 μ S/cm olarak tespit edilmiştir. İletkenlik titrasyon eğrileri Şekil 6.20 ve 6.24'de verilmiştir.



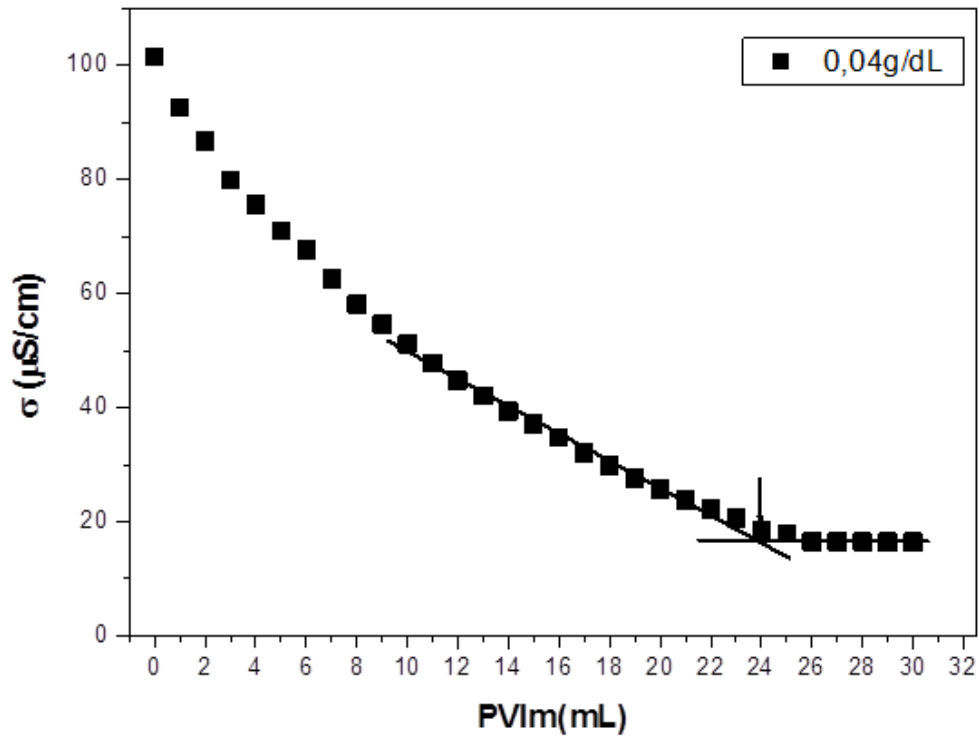
Şekil 6.20. PAA ve PVIm'un iletkenlik titrasyon eğrileri.



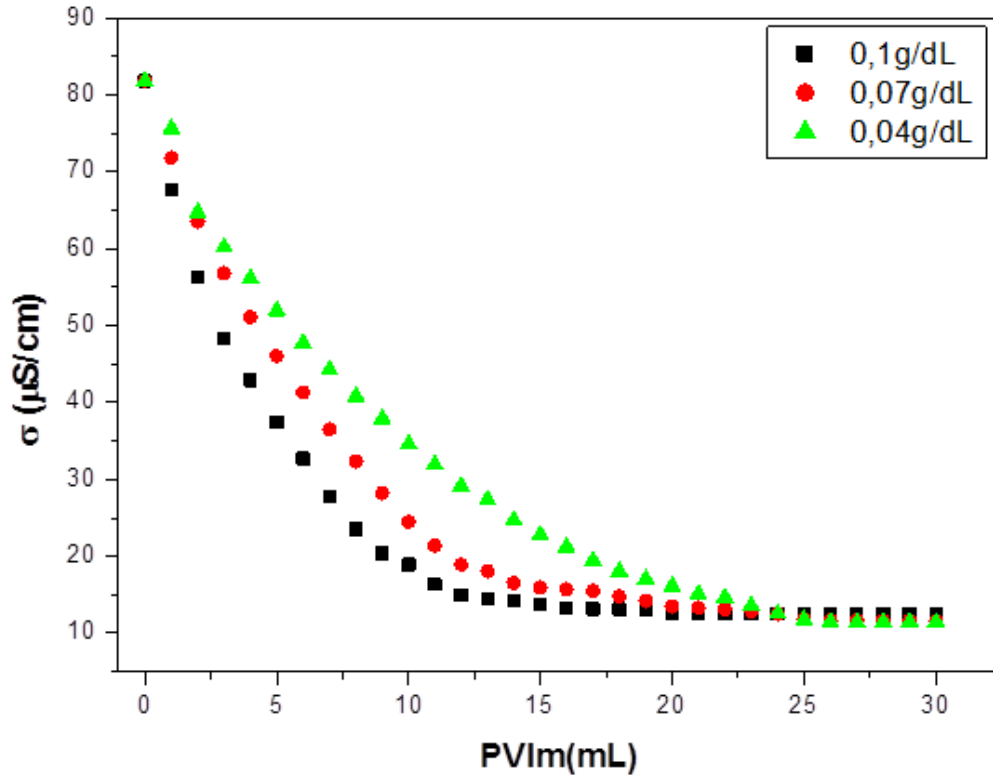
Şekil 6.21. 0.07g/dL PAA ve 0.1g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



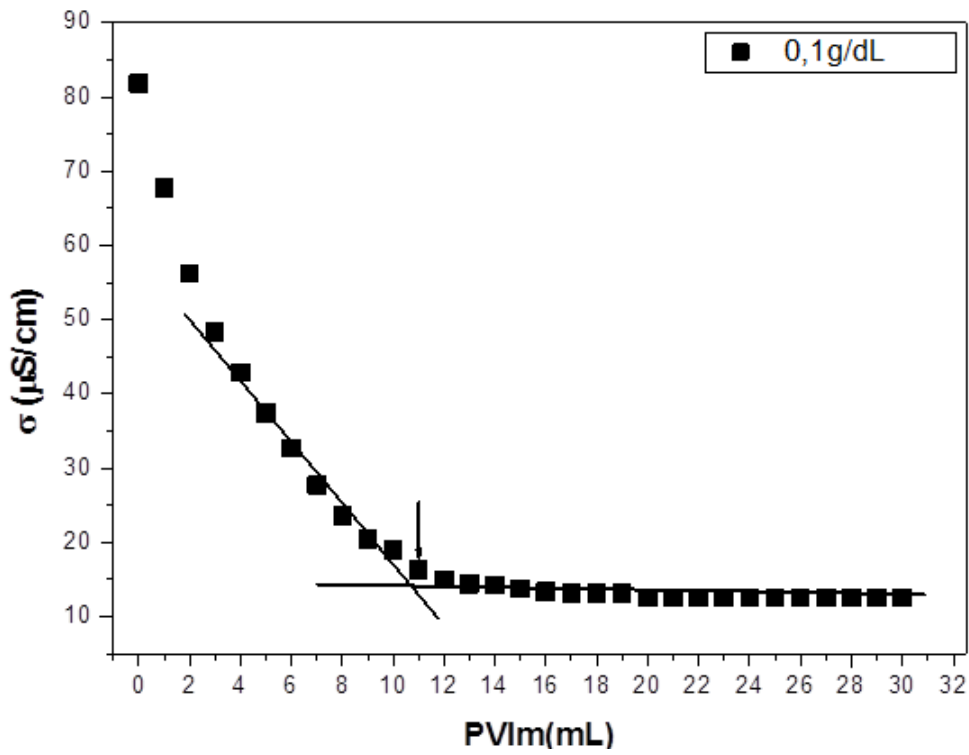
Şekil 6.22. 0.07g/dL PAA ve 0.07g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



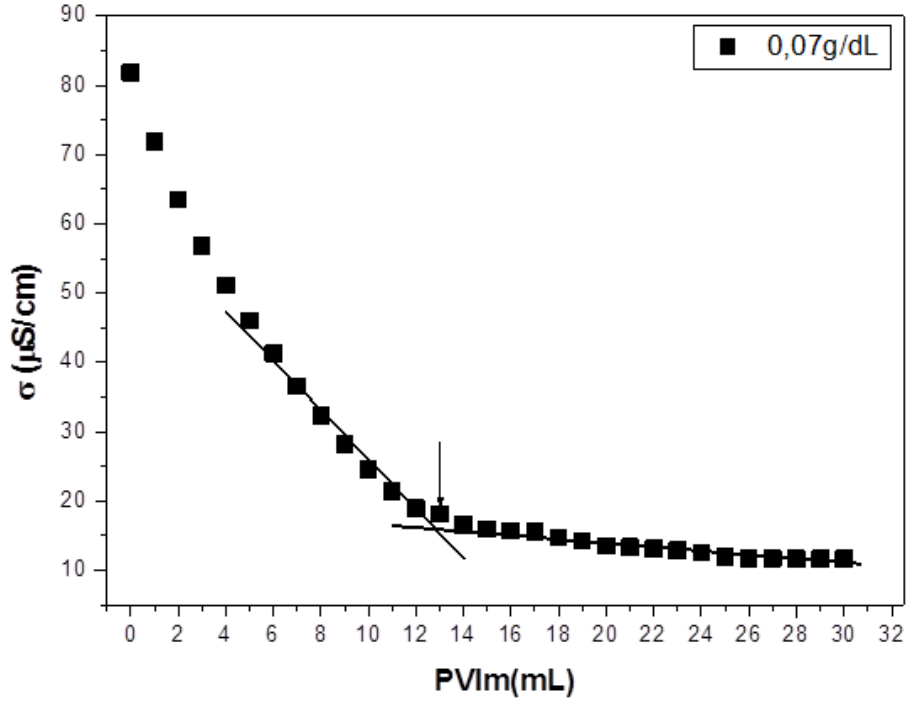
Şekil 6.23. 0.07g/dL PAA ve 0.04g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



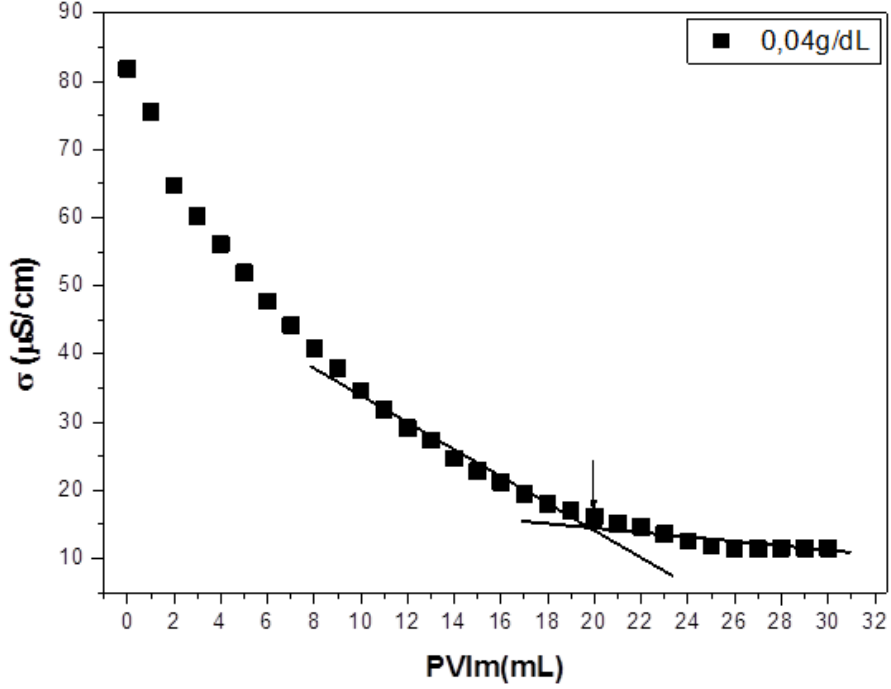
Şekil 6.24. PMAA ve PVIm'un iletkenlik titrasyon eğrileri.



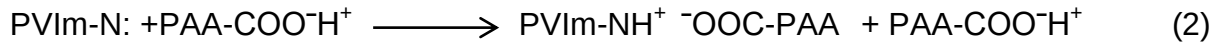
Şekil 6.25. 0.07g/dL PMAA ve 0.1g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



Şekil 6.26. 0.07/gL PMAA ve 0.07g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



Şekil 6.27. 0.07g/dL PMAA ve 0.04g/dL PVIm'un iletkenlik titrasyonunda dönüm noktasının tespiti.



PAA ve PMAA çözeltilerinde eşitlik (1) iletkenlik maksimum değerde PVIIm çözeltisi eklendiğinde eşitlik (2) IPC oluşumu gerçekleşir ve COO^- ve H^+ konsantrasyonu düşer ve iletkenlik azalır PVIIm çözeltisinin eklenmesinin devamında eşitlik (3) IPC oluşumu maksimum değere ulaştıktan sonra iletkenlik sabit bir değere ulaşır ve değişmemiştir. Fazladan eklenen PVIIm çözeltisi eşitlik (4) zayıf bir baz olarak iletkenliğin azalmasında bir katkı getirmez ve iletkenlikteki azalma durmuş ve değişmemiştir.

IPC oluşumu karboksilik gruplarının ayrışıp ayrışmamasında bir denge sağlar ($\text{COOH} \leftrightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+$) sistemin H^+ ve COO^- konsantrasyonu kompleks oluşumu sırasında düşer, bu nedenle iletkenlik azalır, IPC oluşum reaksiyonu bitip çökelek oluşuktan sonra iletkenlik sabit bir değere ulaşır ve değişmez (Pinteala vd., 2005). PAA ve PVIIm, PMAA ve PVIIm'un iletkenlik titrasyonlarında titrasyon sırasında kompleks oluşumu nedeni ile H^+ ve COO^- konsantrasyonu düşmüş ve IPC oluşumu bittikten sonra fazladan eklenen PVIIm zayıf bir baz olarak iletkenliğe bir katkıda bulunmamış ve iletkenlikteki azalma durmuş ve değişmemiştir (0.1, 0.07 ve 0.04g/dL PVIIm çözeltilerinin iletkenlikleri sırasıyla 18.3, 14.45 ve 8.35 $\mu\text{S/cm}$).

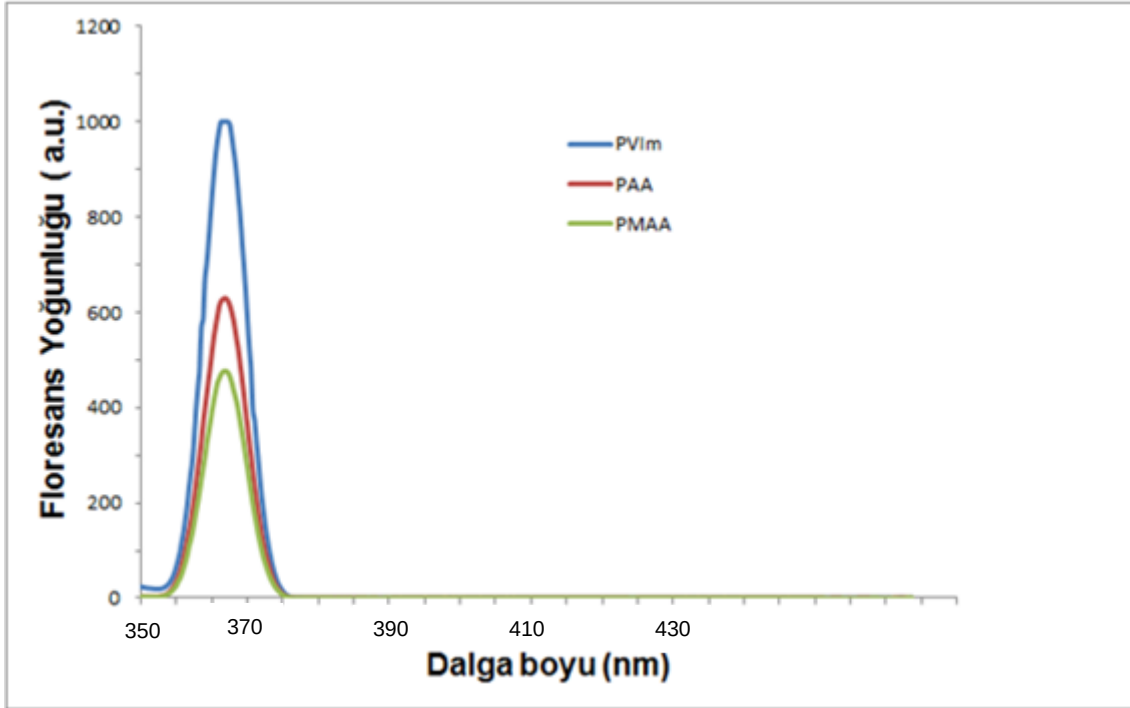
6.2.5. Kompleksleşmenin floresans ölçümleri ile incelenmesi

PAA, PMAA ve PVIIm arasında IPC oluşumunu incelemek amacıyla floresans ölçümleri hiç bir floresans aktif prop kullanılmadan yapılmıştır. Bu deneyde 0.04g/dL polimer derişimleri kullanılmıştır.

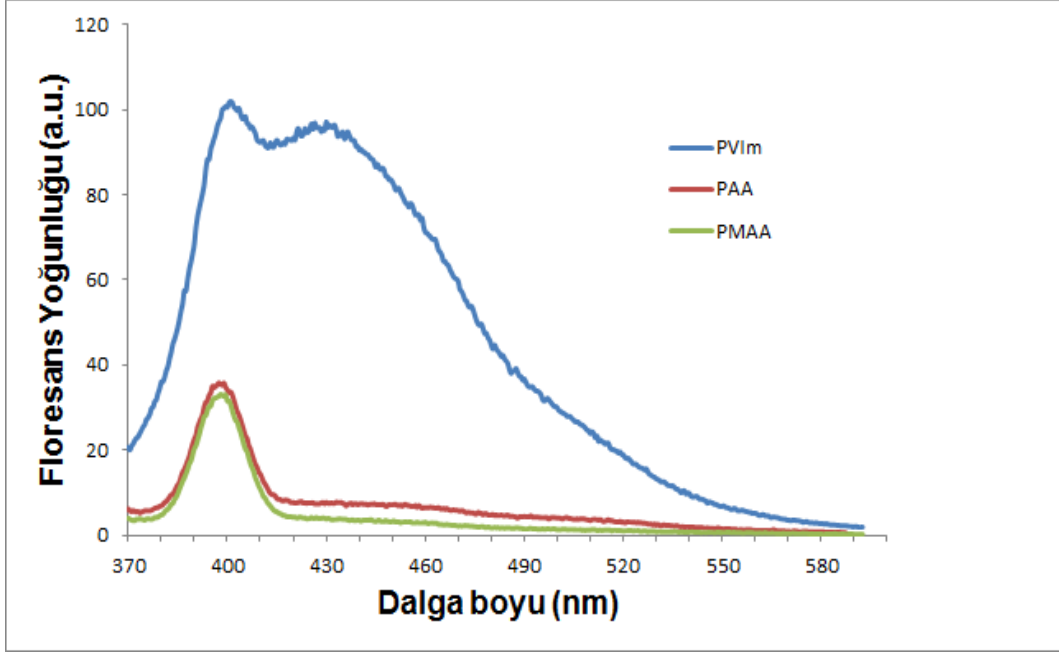
Uyarılma dalga boyu 350 nm, uyarma ve emisyon yarıkları 10nm, ve tarama hızı 500 nm/dakika seçilmiştir. Kullanılan çözücünün floresans ölçümü yapıldıktan sonra, örneklerin spektrumları alınmıştır. Önce kullanılan polimer çözeltilerinin uyarılma spektrumları ve sonra emisyon spektrumları alınmıştır. Uyarılma her üç polimer

çözeltisi için 363nm de oluşmuştur. Kompleks oluşumunu floresans ölçümleri ile incelenmesi için bir polimer çözeltisi diğer polimer çözeltisine karşı titre edildiğinde ilk saf polimer çözeltisinin emisyon spektrumu alınır ve daha sonra titrant eklendiğinde 2-3 dakika karıştırılır ve sonra spektrumu alınır.

PAA ve PMAA çözeltilerinin maksimum floresans emisyon spektrumları yaklaşık 397nm civarında ve PVIm çözeltisinin 401 ve 430nm civarında görülmüştür. Saf polimer çözeltileri için 500-540nm bölgesinde her hangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir, ama titrasyon sırasında IPC oluşumu gerçekleştiğinde 500-540nm bölgesinde yeni bir pik oluşumu gözlenir. Uyarılma ve emisyon spektrumları Şekil 6.28 ve 6.29'da sırasıyla verilmiştir.

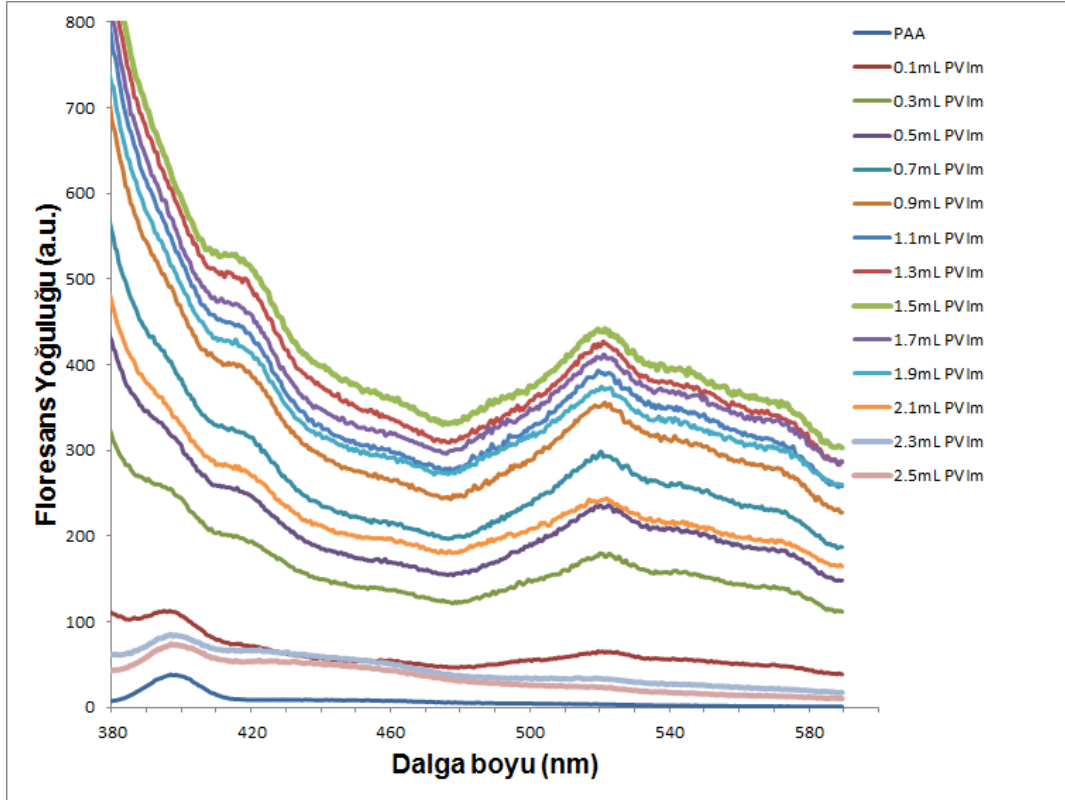


Şekil 6.28. PAA, PMAA ve PVIm çözeltilerinin floresans uyarılma spektrumları. ($\lambda_{\text{mak}} = 363\text{nm}$)

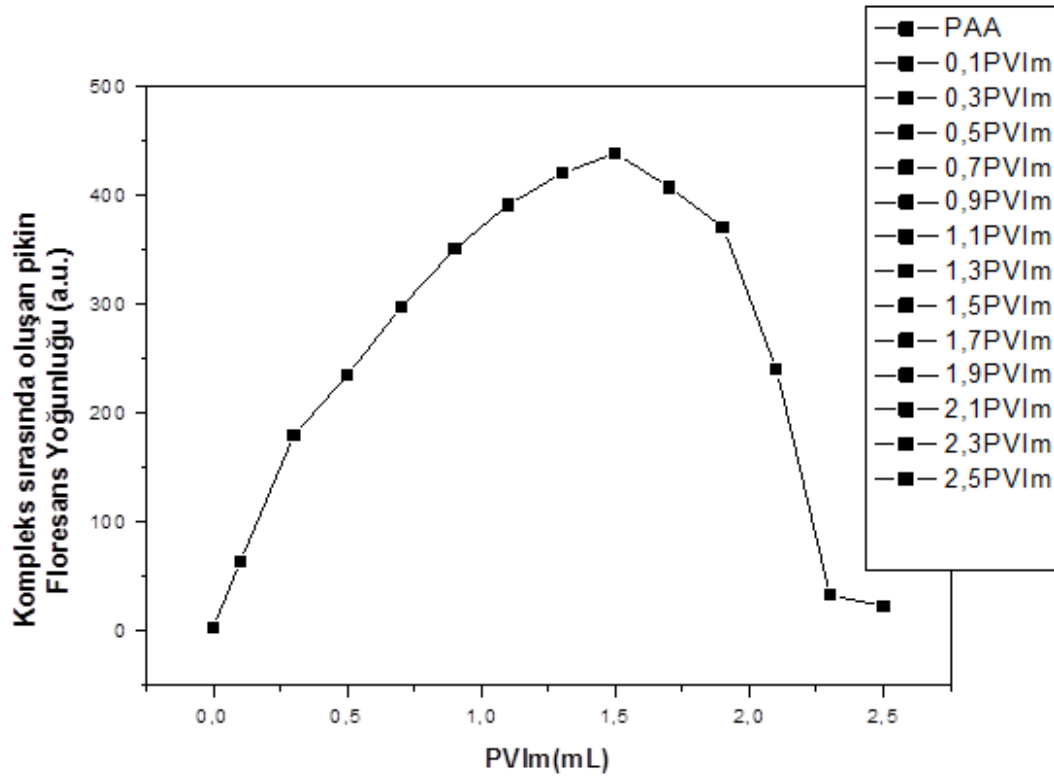


Şekil 6.29. PAA, PMAA ve PVIm çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları.

PVIm 1.5mL PAA'e karşı titre edilmiş, kaydedilen floresans emisyon spektrumları Şekil 6.30'da verilmiştir.



Şekil 6.30. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PAA'e karşı titrasyonunda kaydedilen floresans emisyon spektrumları.



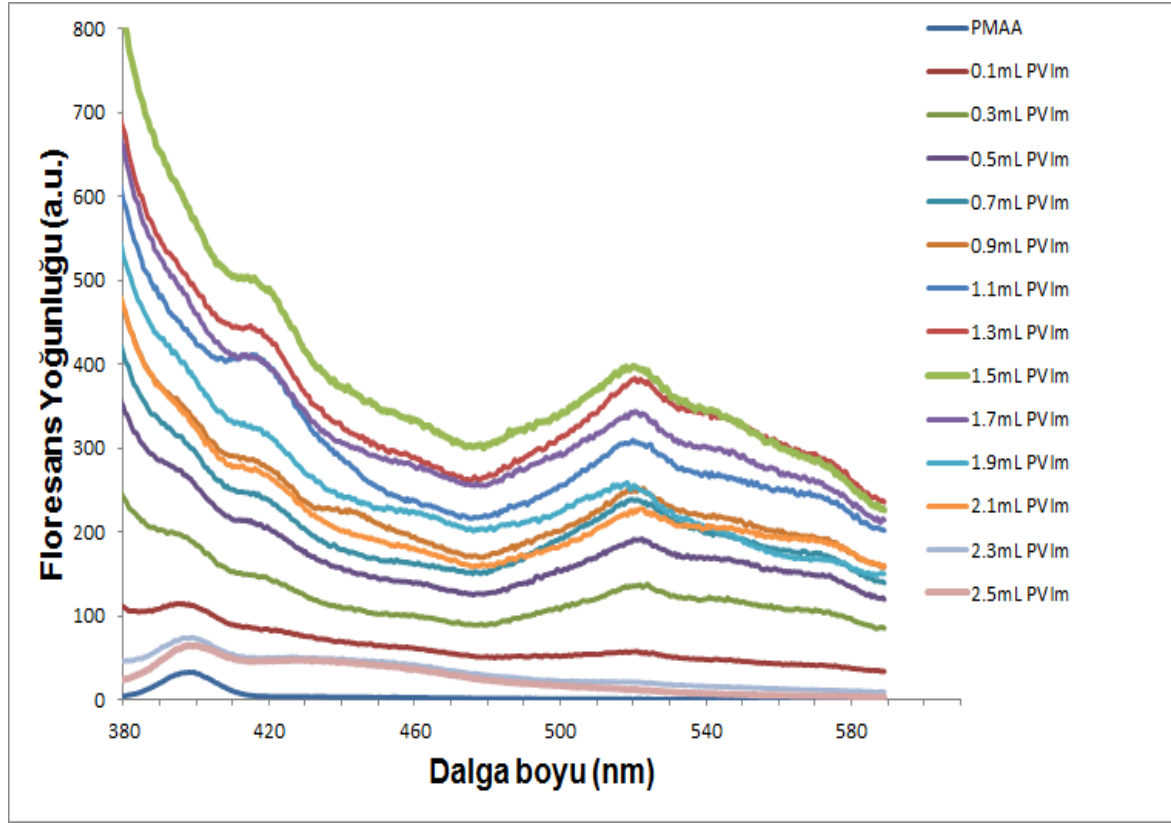
Şekil 6.31. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PAA'e karşı titrasyonunda kompleks sırasında oluşan pikin (520nm) floresans emisyon yoğunluğu

PAA, PVIm'a karşı titre edildiğinde titrantın eklenmesi ile kompleksleşme oluşumu gerçekleşir ve 500-540nm bölgesinde yeni bir tepe noktası oluşumu gözlenir, titrantın eklenmesi sırasında IPC oluşumu devam eder ve yeni oluşan pikin floresans yoğunluğu artar ve maksimum değere yani kompleksleşmenin bitiş noktasına ulaşıldıktan sonra floresans yoğunluğundaki artış düşer. Bu titrasyonda Şekil 6.30'da görüldüğü gibi maksimum değere karşı gelen titrantın hacmi 1.5mL olarak tespit edilmiş ve daha sonra titrantın eklenmesi ile seyrelme başlamış ve floresans şiddeti azalmıştır. 2.3 ve 2.5mL'de saf PVIm floresans emisyon davranışına yakın bir davranış tespit edilmiştir.

Kompleks oluşumunu incelenmesinde en iyi sonuçlar bu titrasyonda elde edilmiştir. Bu titrasyonda, kompleksin bire bir stokiyometride tamamlandığı ve titre edilen polimer çözeltisinde bulunan polimer zincirlerinin tamamının kompleksleşme reaksiyonuna dahil oldukları ve kompleksleşme bitiminde katılan titrantta bulunan polimer zincirlerinin spektrumlarının tespit edildiği söylenebilir.

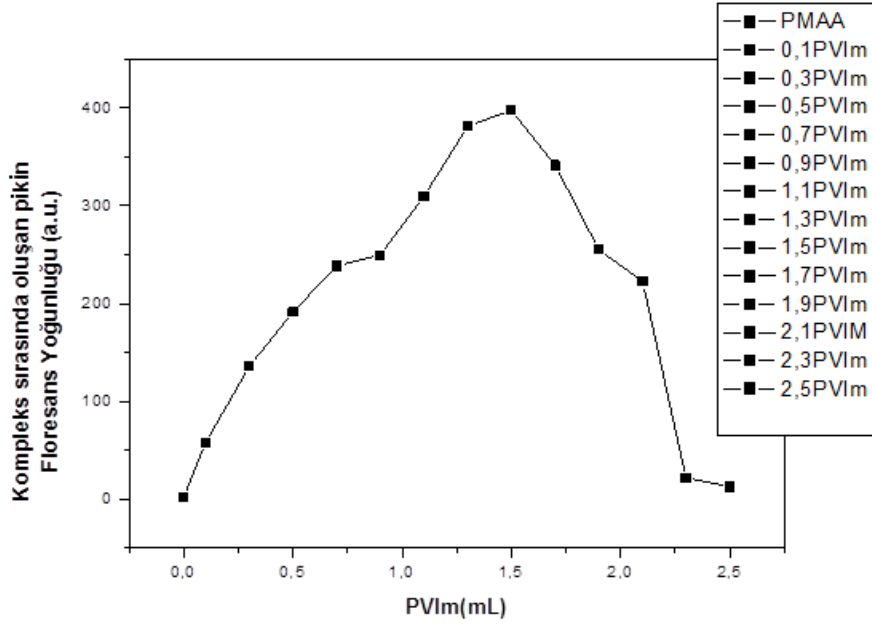
Bu titrasyonda aldığımız sonuçların diğer titrasyon sonuçları ile iyi bir uyum sağlamış olduğu söylenebilir. Karşılaştırmalı sonuçlar daha sonra verilecektir.

2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PMAA'e karşı titrasyonunda kaydedilen floresans emisyon spektrumları Şekil 6.32'de verilmiştir.



Şekil 6.32. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PMAA'e karşı titrasyonunda kaydedilen floresans emisyon spektrumları.

PMAA, PVIm'a karşı titre edildiğinde titrantın eklenmesi ile kompleksleşme oluşumu gerçekleşir. Diğer sistemde olduğu gibi 500-540nm bölgesinde yeni bir tepe noktası oluşumu gözlenir, titrantın eklenmesi sırasında IPC oluşumu devam eder ve yeni oluşan pikin floresans şiddeti artar ve maksimum değere yani kompleksleşmenin bitiş noktasına ulaştıktan sonra floresans yoğunluğundaki artış düşer. Bu titrasyonda Şekil 6.32'de görüldüğü gibi maksimum değere karşı gelen titrantın hacmi 1.5mL tespit edilmiş ve daha sonra titrantın eklenmesi ile ortaya çıkan seyrelme ile floresans şiddeti azalmıştır. 2.3 ve 2.5mL'de PVIm'a ait floresans emisyon piki tespit edilmiştir.



Şekil 6.33. 2.5mL 0.04g/dL PVIm'un 1.5mL 0.04g/dL PMAA'e karşı titrasyonunda kompleks sırasında oluşan pikin (520nm) floresans emisyon yoğunluğu.

Çizelge 6.1'de Farklı sistemlerde kompleks oluşumunun bitiş noktası verilmiştir. pH-metrik titrasyonunda kompleks oluşumu makroskobik düzeyde incelenmiştir. Bu titrasyonda 15mL PAA ve PMAA aynı derişimlerde 20mL PVIm'a karşı titre edilmiştir. Kompleks oluşumu sırasında pH'ın arttığı ve maksimum kompleks oluşumundan sonra PVIm'un fazlalığı ile pH durmuş ve değişmemiştir. Bu titrasyon kullanıcı tarafından kaynaklanan hatalardan dolayı çok hassas bir yöntem olarak seçilmemiştir. Türbidimetrik titrasyonda 1mL PAA ve PMAA sırasıyla 1.4 ve 1.5mL PVIm'a karşı titre edilmiştir. Bu titrasyonda kompleksleşme sırasında bulanıklık artmış ve maksimum kompleks oluşumundan sonra fazladan eklenen PVIm'un yarattığı seyreltme etkisi ile bulanıklık azalmıştır. Bu titrasyonda kompleks oluşumu makroskobik düzeyde incelenmiştir. Viskozimetrik titrasyonda 1mL PAA ve PMAA sırasıyla 1.2 ve 1.1mL PVIm'a karşı titre edilmiştir. Bu titrasyonda kompleks oluşumu esnasında PAA ve PMAA'in derişimi düşmüş ve vizkozite azalmıştır. Bu yöntem pH-metrik ve türbidimetrik yöntemlerine göre daha hassas bir yöntem olarak kabul edilmiştir. İletkenlik titrasyonunda kompleks oluşumu mikroskobik düzeyde incelenmiştir. Bu titrasyonda 20mL PAA ve PMAA 30mL PVIm'a karşı titre edilmiştir. Bu titrasyonda kompleks oluşumu sırasında H^+ ve COO^- derişimi azalmış ve iletkenlik düşmüş maksimum kompleks oluşumundan sonra iletkenlik sabit bir değere ulaşmış ve değişmemiştir, fazladan eklenen PVIm zayıf bir baz olarak iletkenliğe bir

katkıda bulunmamıştır. Bu titrasyon diğer yöntemlere göre daha hassastır. Floresans ölçümleri titrasyonu kompleks oluşumunu mikroskobik düzeyde incelemek için yapılmış ve tüm kullandığımız titrasyon yöntemlerinden daha hassas olup en iyi sonuçlar bu titrasyonda alınmıştır. Bu titrasyonda kompleksin 1:1 stokiometride tamamlandığı görülmüştür.

Farklı sistemlerde kompleks oluşumunun bitiş noktası (mL) Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Farklı sistemlerde kompleks oluşumunun bitiş noktası (mL)

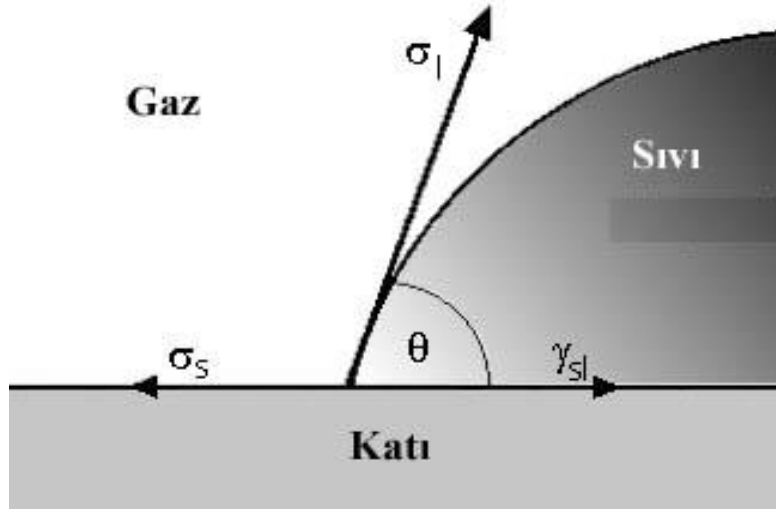
Polimer derişimi(g/dL)			pHmetrik titrasyonu		Türbidimetrik titrasyonu		Viskozimetrik titrasyonu	
PVIm	PAA	PMAA	PAA/PVIm	PMAA/PVIm	PAA/PVIm	PMAA/PVIm	PAA/PVIm	PMAA/PVIm
0.3	0.3	0.3	8	8	-	-	-	-
0.2	0.2	0.2	9	9	-	-	-	-
0.15	0.15	0.15	9	8	-	-	-	-
0.1	0.1	0.1	10	9	-	-	-	-
0.07	0.07	0.07	11	8	-	-	-	-
0.1	0.07	0.07	-	-	0.5	0.4	0.8	0.8
0.07	0.07	0.07	-	-	0.7	0.6	0.9	0.9
0.04	0.07	0.07	-	-	0.9	1.2	1.0	0.9

Polimer derişimi (g/dL)			İletkenlik titrasyonu		Floresans ölçümleri titrasyonu	
PVIm	PAA	PMAA	PAA/PVIm	PMAA/PVIm	PAA/PVIm	PMAA/PVIm
0.1	0.07	0.07	12	11	-	-
0.07	0.07	0.07	19	13	-	-
0.04	0.07	0.07	24	20	-	-
0.04	0.04	0.04	-	-	1.5	1.5

pH-metrik titrasyonunda 15mL PAA ve PMAA, 20 mL PVIm’a karşı, türbidimetrik titrasyonunda 1mL PAA ve PMAA sırasıyla 1.4 ve 1.5mL PVIm’a karşı, viskozimetrik titrasyonda 1mL PAA ve PMAA sırasıyla 1.2 ve 1.1 PVIm’a karşı, iletkenlik titrasyonunda 20mL PAA ve PMAA, 30mL PVIm’a karşı ve floresans ölçümleri titrasyonunda 1.5mL PAA ve PMAA, 2.5mL PVIm’a karşı titre edilmiştir.

6.3 İnterpolimer komplekslerin karakterizasyonu

6.3.1 Değme Açısı Ölçümleri



Şekil 6.34. Film yüzeyine damlatılan sıvı ve değme açısı hesaplaması

Bu bölümde önce saf polimerlerin film halinde ve daha sonra farklı pH'larda hazırlanan interpolimer komplekslerinin yüzey enerjileri değme açısı (contact angle) ölçüm yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

PAA, PMAA, PVIm ve farklı pH'larda hazırlanan interpolimer komplekslerine, su, etilen glikol ve parafin damlatılarak film yüzeyleri üzerinde damlaların oluşturdukları değme açıları ölçülmüştür. Bu değme açıları değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. PVIm, PAA ve PMAA filmleri için polar bir sıvı olan su ile ölçülen değme açıları sırasıyla 65.3 ± 0.4 , 66.6 ± 0.6 ve 69.7 ± 0.2 , bunun yanında apolar bir sıvı olan parafin ile ölçülen değme açıları sırasıyla 45.4 ± 0.2 , 48.4 ± 0.3 ve 44.5 ± 0.2 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre PMAA'nın hidrofobik karakterinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmüştür. PVIm ve PAA'den iki farklı pH'da 4.90 ve 1.03'de olmak üzere interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır. pH 4.90 ve pH 1.03 interpolimer kompleksleri için su ile ölçülen değme açıları sırasıyla 63.0 ± 0.0 ve 62.2 ± 0.2 , bunun yanında apolar bir sıvı olan parafin ile ölçülen değme açıları sırasıyla 59.5 ± 0.2 ve 45.6 ± 0.4 olarak belirlenmiştir. Bunların yanında pH 4.90'da hazırlanan IPC film haline

getirilmediği için değme açılarının değerleri pürüzlülükten etkilenebilir. Wenzel teorisine göre düzgün bir materyal yüzeyinin su ile yaptığı değme açısı 90° 'dan büyük ise bu yüzeyin pürüzlülüğü açığı arttırır; eğer 90° 'dan küçük ise yüzeyinin pürüzlülüğü açığı azaltır (Wenzel, 1936). Bu durumda pH 4.90 'daki interpolimer kompleksin değme açıları pürüzlülüğünden etkilenip azalabilir.

PVIm ve PMAA kullanarak PAA gibi 5.53 ve 1.34'de olmak üzere iki farklı pH'da interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır. Bu iki interpolimer komplekslerin, su ile ölçülen değme açıları sırasıyla 70.3 ± 0.6 ve 68.6 ± 0.2 , bunun yanında parafin ile ölçülen değme açıları sırasıyla 59.7 ± 0.2 , 43.4 ± 0.4 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre PVIm ve PMAA'ten hazırlanan interpolimer komplekslerinin hidrofobik karakteri daha yüksek olduğu görülmüştür.

İnterpolimer kompleksler ve saf polimerlerden elde edilen filmlerin yüzey enerji bileşenlerini hesaplamak için sıvıların Çizelge 4.1' de verilen yüzey enerji bileşenleri değerleri kullanılmıştır. Hesaplamalar için Eş. 4.2 Bölüm 4.1 de anlatılan ve Metot II uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'de verilmiştir.

PVIm, PAA ve PMAA'den yapılan filmlerde apolar Lifshitz-van der Waals bileşen (γ_k^{LW}) değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. PVIm, PAA ve PMAA'in elektron alıcı bileşenleri (γ_k^+) sırasıyla, 1.68, 4.21 ve 4.37 ve elektron verici bileşenleri sırasıyla, 22.22, 15.04 ve 11.21 olarak bulunmuştur bu değerlere göre PVIm daha yüksek bazik karakterdedir.

İnterpolimer komplekslerinin pH'ın değişmesi ile elektron alıcı bileşenlerde (γ_k^+) çok fazla bir değişim gözlenmedi, ancak elektron verici bileşenlerinde (γ_k^-) PVIm ve PAA'den pH 4.90'da hazırlanan interpolimer kompleksin daha yüksek bazik karakterde olduğu söylenebilir. Toplam yüzey enerjisine, apolar Lifshitz-van der Waals bileşen (γ_k^{LW}) ve elektron verici yüzey enerji bileşeninin (γ_k^-) katkısı, elektron alıcı yüzey enerji bileşenine (γ_k^+) göre daha yüksek değerde olduğu söylenebilir. Katının apolar (γ_k^{LW}) yüzey enerji bileşeni, katının toplam yüzey enerjisi içindeki apolar etkileşimlerin katkısını gösterir. Ayrıca bu bileşen, bir maddenin toplam yüzey enerjisi içinde büyük bir kısmı kapsar. PVIm, PAA ve PMAA'den hazırlanan

interpolimer komplekslerinde, düşük pH'daki interpolimer komplekslerin apolar Lifshitz-van der Waals bileşeni (γ_k^{LW}) daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni düşük pH'larda hazırlanan IPC'lerinde polimerler arasında çok güçlü etkileşim olmadığından kaynaklanır. Çizelge 6.3'de görüldüğü gibi bu interpolimer komplekslerinin apolar Lifshitz-van der Waals değerleri saf polimerin apolar Lifshitz-van der Waals değerlerine çok yakın oldukları görülmüştür.

Çizelge 6.2. PAA, PMAA, PVIm ve interpolimer komplekslerinin değme açıları

Örnek	Su	Etilenglikol	Parafin
PVIm	65,3±0,4	48,1±0,2	45,4±0,2
PAA	66,6±0,6	35,4±0,3	48,2±0,3
PMAA	69,7±0,2	34,3±0,8	44,5±0,2
IPC(PAA+PVIm) (1:1) (v/v) çökelti pH = 4.90	63,0±0,0	51,3±0,3	59,5±0,2
IPC(PAA+PVIm) (1:1) (v/v) film pH = 1.03	62,2±0,2	47,6±0,7	45,6±0,4
IPC(PMAA+PVIm) (1:1) (v/v) çökelti pH = 5.53	70,3±0,6	65,5±0,7	59,7±0,2
IPC(PMAA+PVIm) (1:1) (v/v) film pH = 1.34	68,6±0,2	53,0±0,6	43,4±0,4

Çizelge 6.3. PAA, PMAA, PVIm ve interpolimer komplekslerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m²)

Örnek	γ_K^{LW}	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
PVIm	20,75	1,68	22,22	15,43	36,18
PAA	20,07	4,21	15,04	24,42	44,5
PMAA	21,3	4,37	11,21	24,88	46,19
IPC(PAA+PVIm) (1:1)(v/v) çökelti pH = 4.90	16,42	2,07	28,0	17,13	33,55
IPC(PAA+PVIm) (1:1) (v/v) film pH = 1.03	20,87	2,58	22,41	19,12	40,0
IPC(PMAA+PVIm) (1:1) (v/v) çökelti pH = 5.53	16,35	2,23	19,41	17,78	34,13
IPC(PMAA+PVIm) (1:1) (v/v) film pH = 1.34	21,54	1,97	17,11	16,71	38,25

6.3.2 İnterpolimer komplekslerinin ATR-FTIR çalışmaları

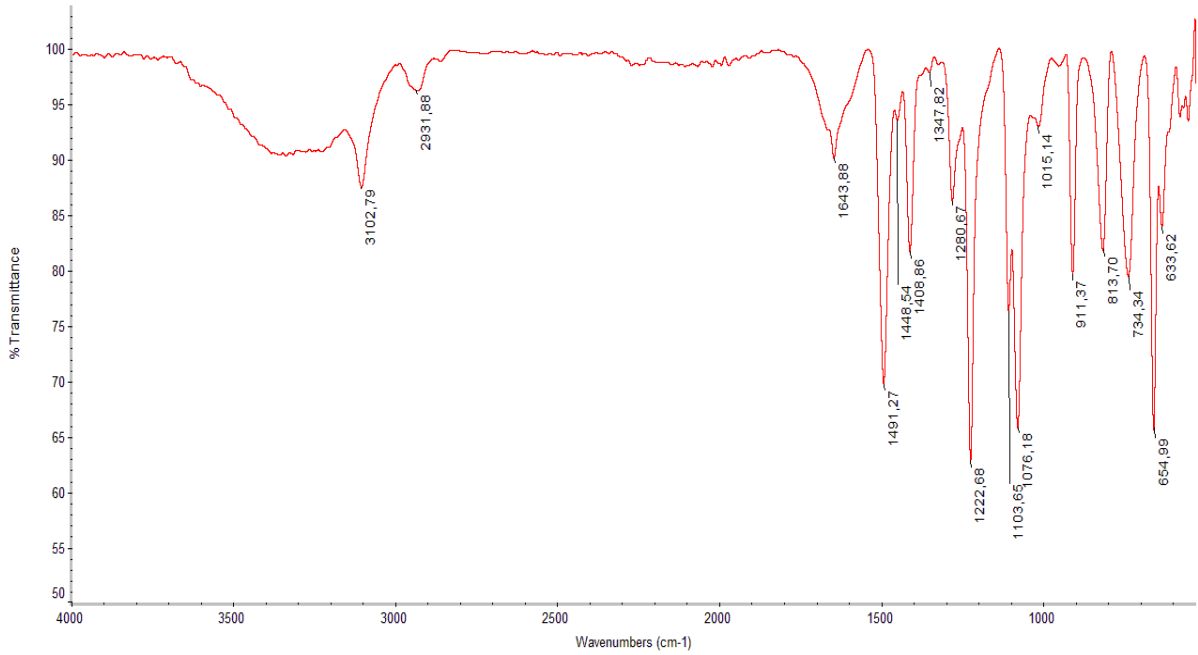
6.3.2.1 İnterpolimer komplekslerinin yapısal ATR-FTIR karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde PVIm/PAA ve PVIm/PMAA arasında moleküller arası iyonik ve H-bağının oluşumunun gerçekleşmesi ile hazırlanan interpolimer komplekslerinin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. FTIR çalışmaları ile polimerlerin moleküller arası etkileşimlerini incelemek mümkündür. Hidroksil grubu içeren polimerlerde hidroksil gruplarından frekans kaymaları genellikle H-bağı

etkileşimlerinin gücünü belirlemek için kullanılır. PAA ve PMAA'nın asidik H atomu ile PVIm'un üçüncü pozisyonundaki N atomu elektrostatik etkileşime katılmaktadır ve bunun sonucu PAA ve PMAA'nın asitliği azalır, bu nedenle PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer komplekslerinin oluşumunda PAA ve PMAA'nın $-COOH$ grupları ve PVIm'un $=N-$ gruplarından kaynaklanan bazı frekans kaymaları ile açıklayabiliriz.

PVIm, PAA ve PMAA'nın ATR-FTIR spektrumları bant analiz tabloları ile birlikte aşağıda verilmiştir

PVIm için karakteristik bantlar (Şekil. 6.35) 1491cm^{-1} , 1222cm^{-1} ve 908cm^{-1} civarında sırasıyla $C=N$, $C-N$ ve halka gerilme titreşimleridir.

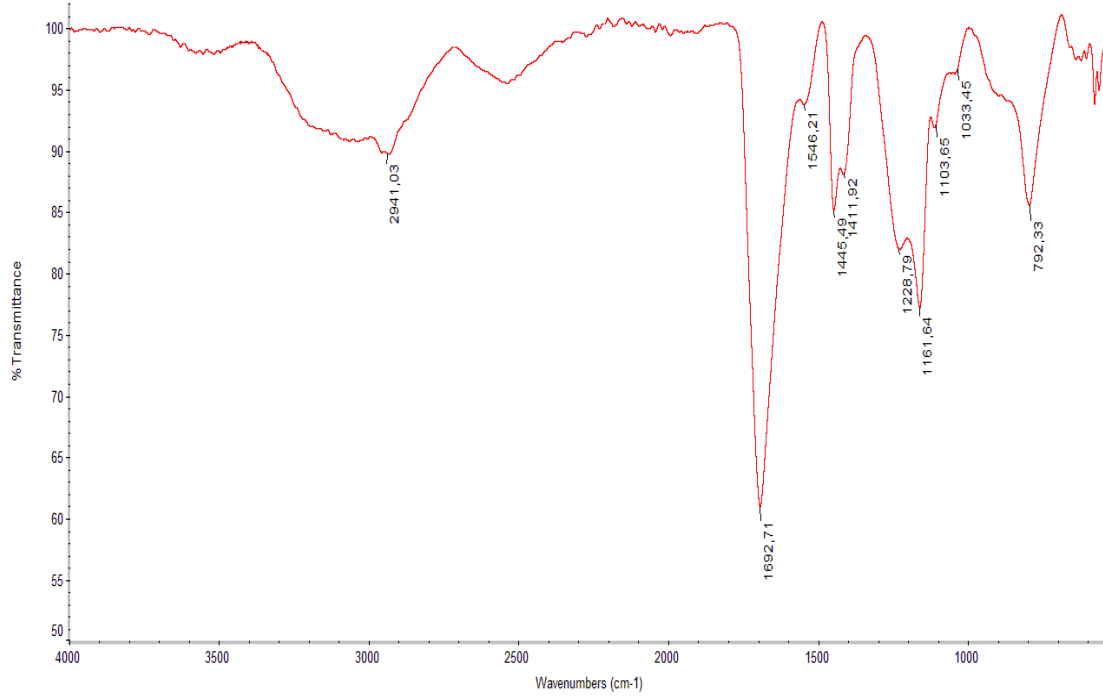


Şekil 6.35. PVIm'un ATR-FTIR spektrumu.

Çizelge 6.4. PVIm spektrumunun önemli absorbsiyon bantları. (Joseph L. Lippert,.1983)

Dalga sayısı (cm⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3103	C-H halka gerilme
2932	C-H ve C-H ₂ ana zincir gerilme
1644	C=C halka gerilme
1491	C-C, C=N halka gerilme
1448	C-H düzlem içi bükülme ana zincir
1408	halka gerilme
1348	halka gerilme
1280	C-H halka düzlem içi bükülme,C-N halka gerilme
1223	C-H halka düzlem içi bükülme, C-N halka gerilme
1104	C-H halka düzlem içi bükülme
1076	C-H halka düzlem içi bükülme, halka gerilme
1015	C-H ana zincir düzlem içi bükülme, C-C ana zincir gerilme
911	halaka gerilme ve düzlem içi bükülme
814	C-H düzlem dışı bükülme ve halaka düzlem dışı bükülme
734	C-H düzlem dışı bükülme ve halaka düzlem dışı bükülme
655	C-N gerilme ve halka düzlem içi bükülme
634	halka düzlem dışı bükülme

PAA'in ATR-FTIR spektrumu ve bant analiz tablosu aşağıda verilmiştir.

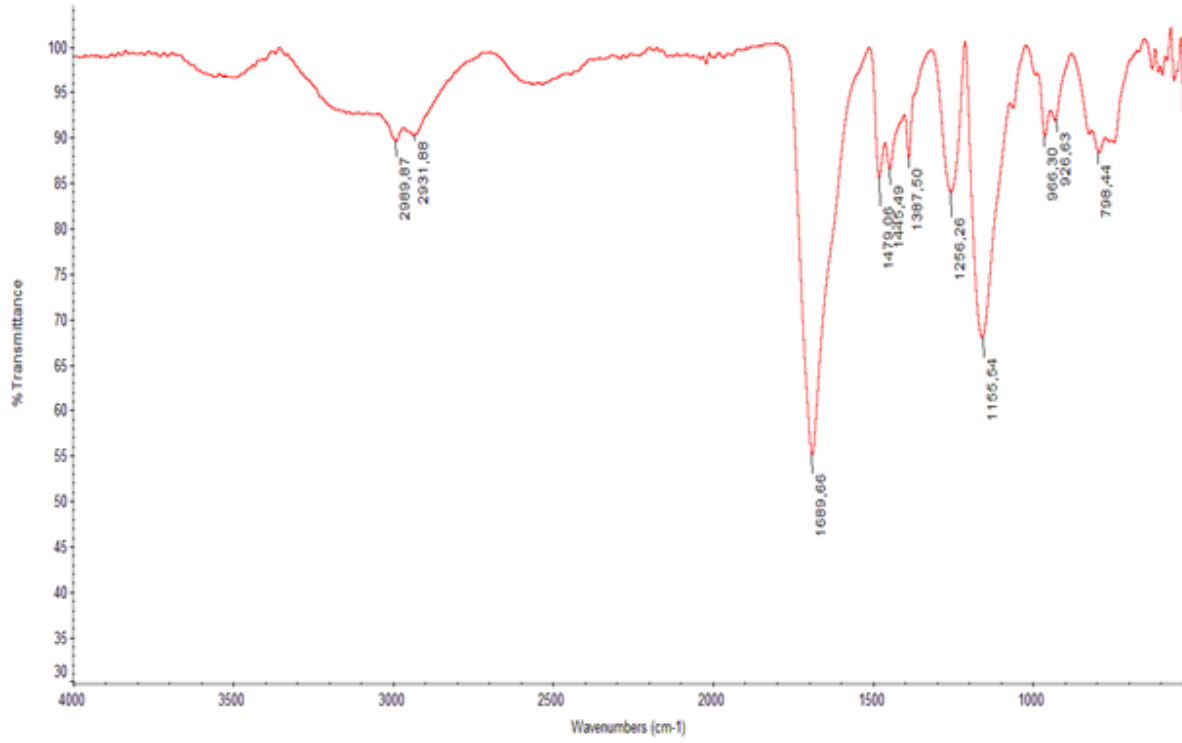


Şekil 6.36. PAA'in ATR-FTIR spektrumu.

Çizelge 6.5. PAA'in önemli absorpsiyon bantları. (Stanislav Dubinsky, 2003)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
3380-3707	O-H gerilme
2942	C-H ve CH ₂ ana zincir gerilme
1692	C=O gerilme
1445	CH-CO bükülme
1411	- CH ₂ - makaslama
1228	C-O gerilme, hidroksil grubuna bağlı olan
1161	OH düzlem içi bükülme

PMAA'in ATR-FTIR spektrumu ve bant analiz tablosu aşağıda verilmiştir.

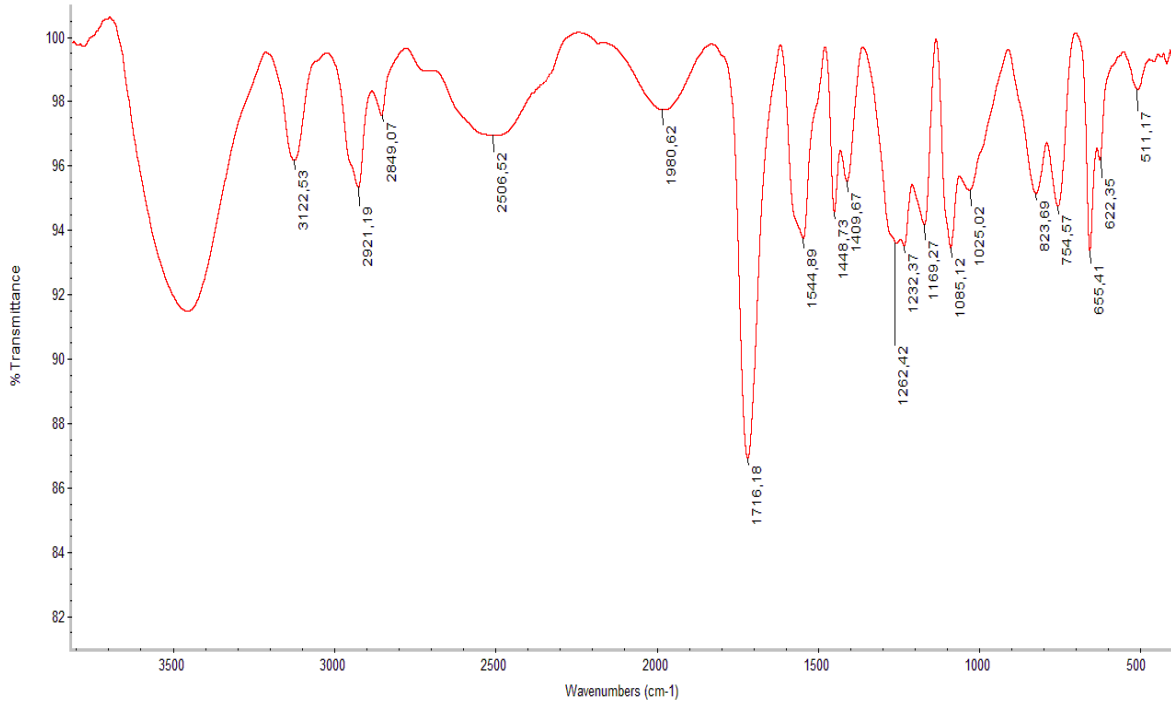


Şekil. 6.37. PMAA'in ATR-FTR spektrumu

Çizelge 6.6. PMAA'in önemli absorpsiyon bantları.(Svetlana A. Sukhishvili, 2002)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3530	O-H gerilme
2989	C-H gerilme
2931	C-H ve CH ₂ gerilme
1689	C=O gerilme
1479	CH ₂ bükülme
1445	CH ₃ bükülme asimetrik
1387	CH ₃ bükülme
1256	C-O gerilme, hidroksil grubuna bağlı olan
1155	OH düzlem içi bükülme

PAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranında elde edilen IPC'in ATR-FTIR spektrumu Şekil 6.38'de verilmiştir. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL dir.



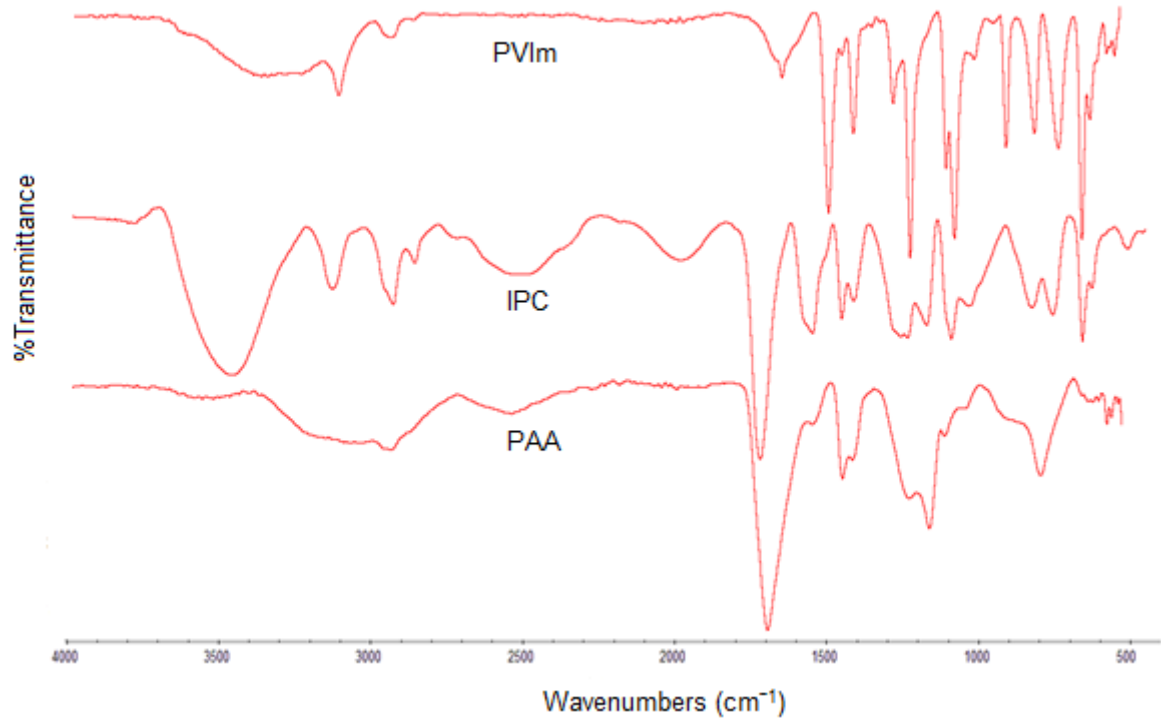
Şekil 6.38. PAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranına elde edilen interpolimer kompleksin ATR-FTIR spektrumu. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL dir.

IPC'in karakteristik pikleri Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. IPC'in önemli absorpsiyon bantları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3216-3692	OH gerilme ve N-H gerimeye ait
1716	C=O gerilme
1545	COO ⁻ asimetrik gerilme

PAA, PVIm ve bunlardan elde edile IPC'in ATR-FTIR spektrumları Şekil 6.39'da verilmiştir.

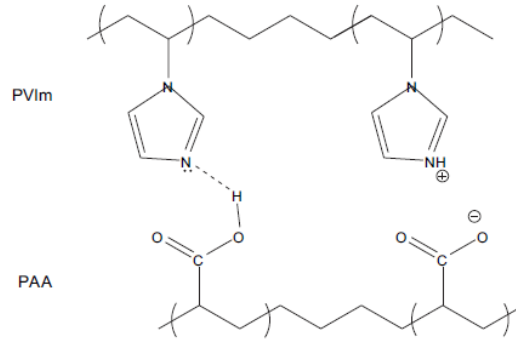


Şekil 6.39. Saf PAA, saf PVIm ve IPC'in ATR-FTIR spektrumları.

Şekil 6.39'da PAA, PVIm ve her ikisinin oluşturduğu IPC'in ATR-FTIR spektrumları karşılaştırma kolaylığı için birarada verilmiştir.

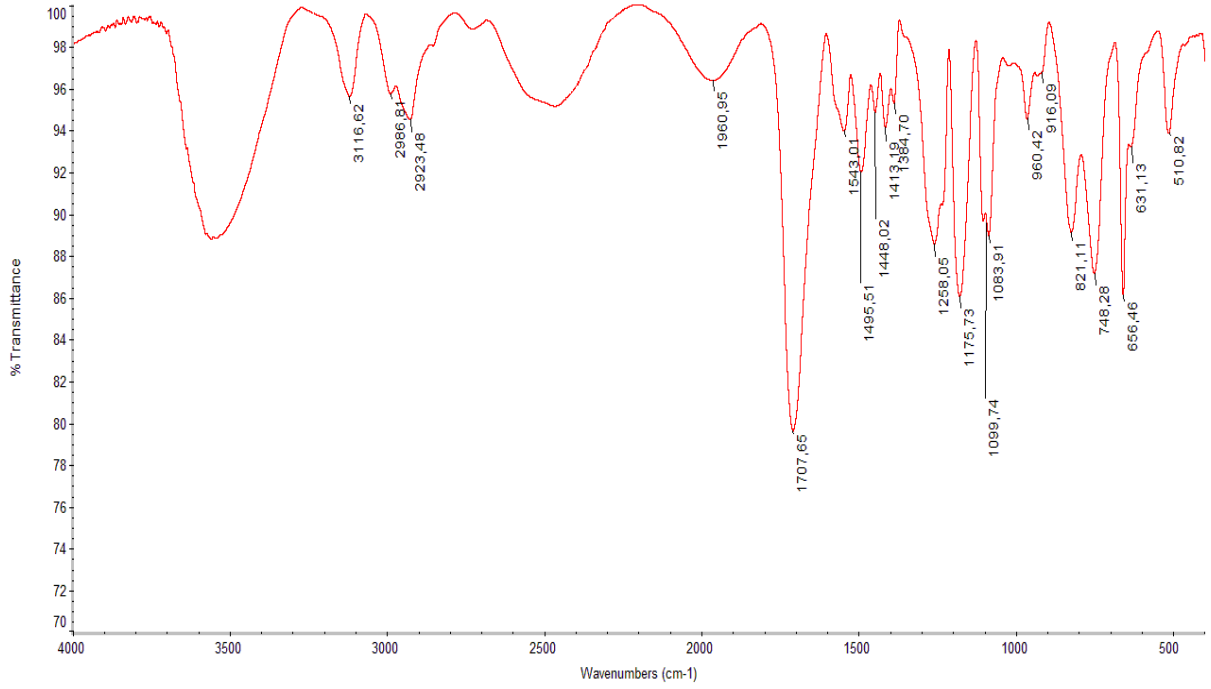
ATR-FTIR spektrumuyla Şekil 6.39'da görüldüğü gibi PAA ve PVIm arasında iyonik etkileşimleri nedeni ile gerçekleşen interpolimer kompleks oluşumu tespit edilmiştir. COO^- karakteristik anti-simetrik titreşimi genellikle $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünür. Ayrıca saf bileşenin C=O gerilme oranı, COO^- anti simetrik bantın 1610 cm^{-1} kaymasına neden olabilir, bu da COOH guruplarının COO^- ya ayrışmasına bağlıdır. PVIm'un yapısını karakterize eden 1491 ve 1280 cm^{-1} bantları düşük dalga sayılarına kaydktan sonra genişlemiş ve bazı yeni pikler oluşmuştur. 1545 cm^{-1} 'de oluşan ya da güçlenen yeni pik (COO^-) kompleksleşme sırasında çok sayıda VIm birimleri H atomu yakalayarak PAA birimleri tarafından protonlandığını göstermiştir. IPC'in ATR-FTIR spektrumunda diğer ilginç nokta $3216\text{-}3692\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünen geniş bant protonlanan VIm gruplarını ($=\text{N}^+\text{-H}$) ve PAA'in asidik gruplarını

OH karakterize eder. PAA'in serbest -OH grubuna ait bant, $3380-3707\text{ cm}^{-1}$ arasındayken interpolimer komplekslerdeki N-H (N-H gerilme genelde $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünür) ve O-H gruplarına ait gerilme bantları $3216-3692\text{ cm}^{-1}$ aralığın da gözlenmektedir. Her iki grup da (O-H ve N-H) aynı aralıkta gerilme bandı verdiklerinden dolayı birbirlerini kapatabilirler. Bununla birlikte, interpolimer kompleksinde moleküller arası H-bağının oluşması, O-H grubuna ait gerilme bandlarının genişlemesine ve düşük dalga sayılarına kaymasına neden olabilir. Interpolimer kompleksleşmeye bağlı olarak saf bileşenlerin yapısındaki tüm değişiklikler IR analizi ile görünebilir.



Şekil 6.40. IPC oluşumunda, PAA ve PVIm arasında olası H-bağı ve elektrostatik etkileşimler.

PMAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranına elde edilen IPC'in ATR-FTIR spektrumu Şekil 6.41'de verilmiştir. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL dir.

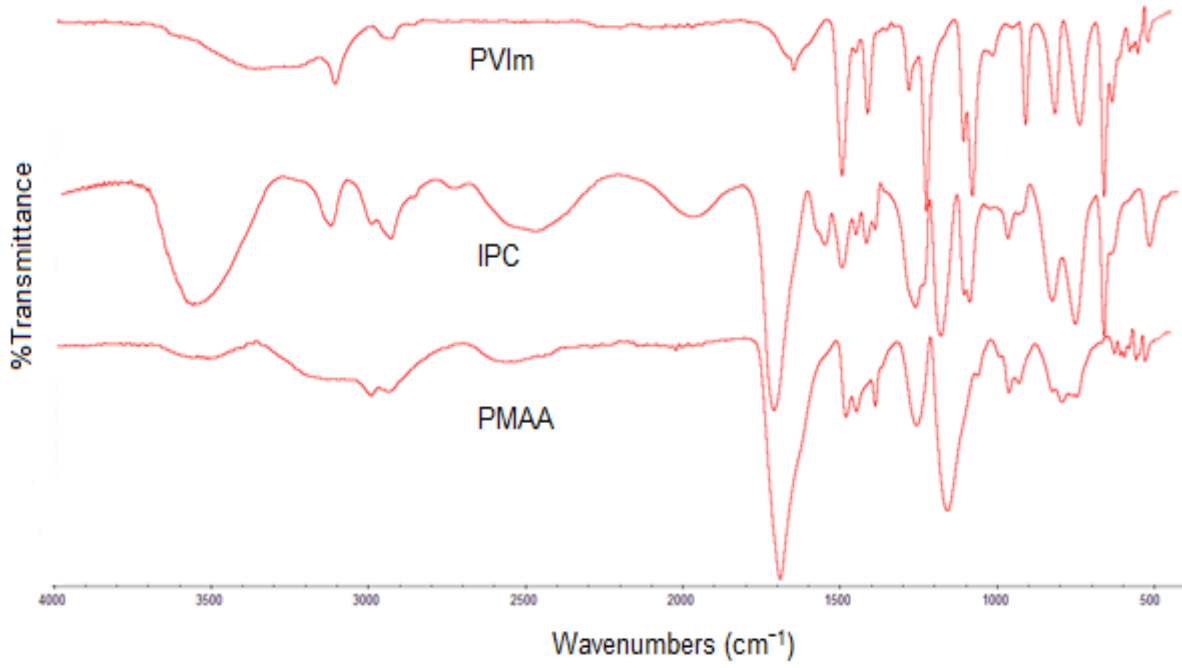


Şekil 6.41. PMAA ve PVIm'un (1:1) hacim oranına elde edilen interpolimer kompleksin ATR-FTIR spektrumu. Her iki polimerin derişimi 0.1g/dL dir.

IPC'in karakteristik bantları Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. IPC'in önemli absorpsiyon bantları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3301-3695	OH gerilme ve N-H gerilmeye ait
1706	C=O gerilme
1543	COO ⁻ asimetrik gerilme



Şekil 6.42. PVI, PMAA ve elde edilen IPC'in ATR-FTIR spektrumu

Şekil 6.42'de PMAA, PVI ve her ikisinin oluşturduğu IPC'in ATR-FTIR spektumları karşılaştırma kolaylığı için birarada verilmiştir.

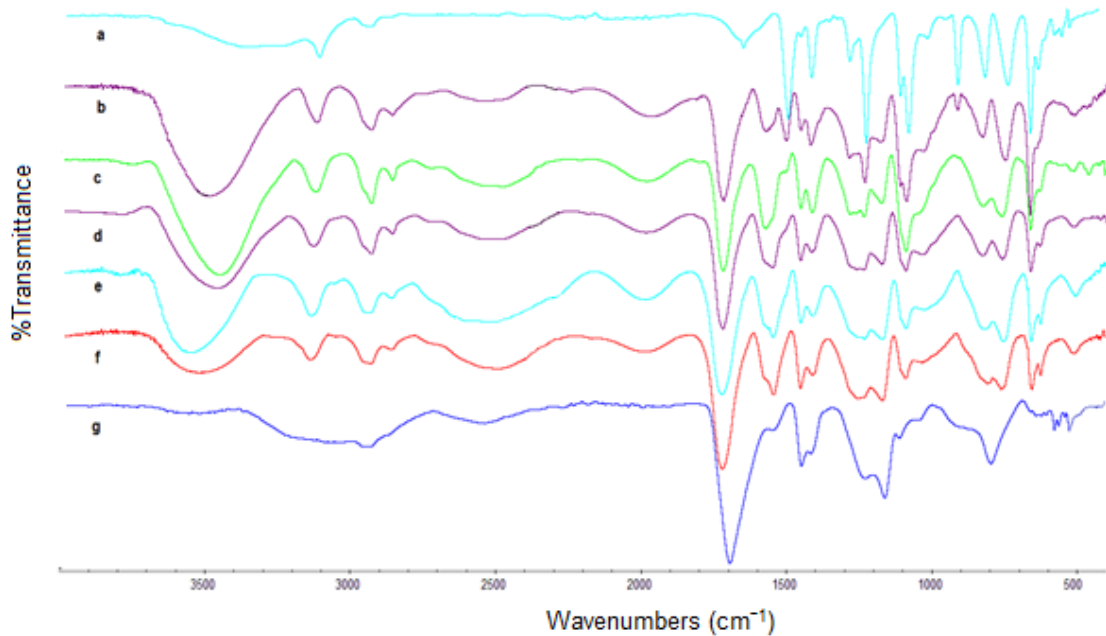
IPC'in ATR-FTIR spektrumunda Şekil 6.42'de görüldüğü gibi, PVI'un yapısını karakterize eden 1491 ve 1408 cm^{-1} bandların şiddeti azalmış ve PMAA'in yapısındaki 1479 cm^{-1} bandın yeni oluşan ya da diğer bandlar tarafından tamamen örtülmüş, 1543 cm^{-1} 'de oluşan ya da güçlenen yeni pik (COO^-) kompleksleşme sırasında VI birimlerinin H atomu yakayalarak PMAA birimleri tarafından protonlandığını göstermiştir, protonlanan $=\text{N}-\text{H}^+$ ait olan pikler 3300-3500 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkmaktadır.

PMAA ve PVI'un oluşturduğu IPC'i, PAA ve PVI'un oluşturduğu IPC ile karşılaştırdığımızda, PAA ve PVI'dan oluşan IPC'de C=O bandının daha yüksek enerjilere kayması ve yeni oluşan bantın (COO^-) şiddetli olması PVI birimlerinin PAA birimleri tarafından daha fazla protolanmasından kaynaklanır.

6.3.2.2 Değişik oranlarda PAA, PMAA ve PVIm içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR analizi

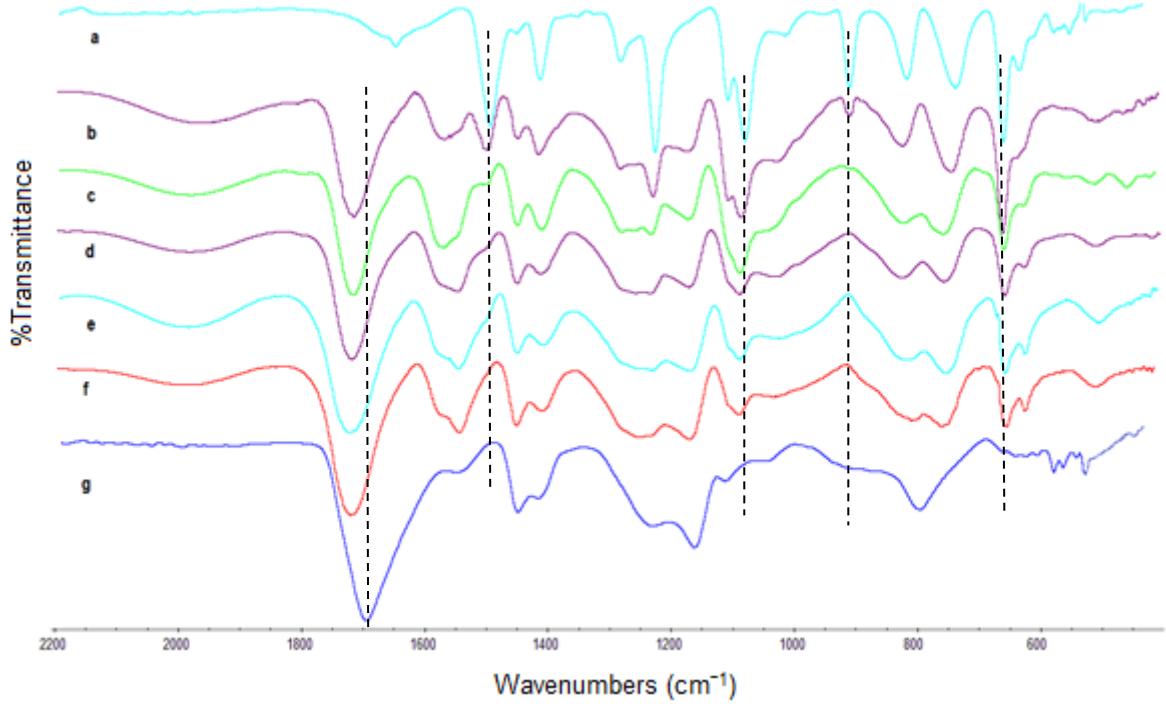
Çalışmanın bu bölümünde farklı oranlarda PVIm:PAA (3:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:3 v/v) ve farklı oranlarda PVIm:PMAA (3:1, 3:2, 1:1, 2:3,1:3, v/v) interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır. Kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL dir.

Farklı oranlarda hazırlanan interpolimer komplekslerinin oluşması esnasında pH değerleri de kayıt edilmiştir, pH değerlerine bağlı olarak oluşan yeni bantın (COO^-) şiddeti COOH gruplarının COO^- gruplarına ayrışmasıyla doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Düşük pH'larda hazırlanan interpolimer kompleksleri ortam daha asidik olduğu için PVIm birimleri PAA ve PMAA'in COOH gruplarından daha fazla H atomu yakayalarak IPC'in yapısındaki COO^- gruplarının şiddeti artmıştır. Yüksek pH'larda COOH gruplarının ayrışması nedeni ile PVIm birimleri PAA ve PMAA birimleri tarafından daha az protonlanmış ve yeni bantın (COO^-) şiddeti düşmüştür. Diğer oluşan yeni bant (N-H) O-H gruplarıyla aynı aralıkta ortaya çıktıkları için birbirlerini kapatabilirler. Farklı oranlarda PVIm ve PAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 6.43'de verilmiştir.



Şekil 6.43. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=5.83, (c) 3:2 pH=5.39, (d) 1:1 pH=4.90, (e) 2:3 pH=4.43 (f) 1:3 pH=3.92 (g) saf PAA pH=3.2, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL

Farklı oranlarda PVIm ve PAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm^{-1} bölgesinde ATR-FTIR spektrumları Şekil 6.44'de verilmiştir.

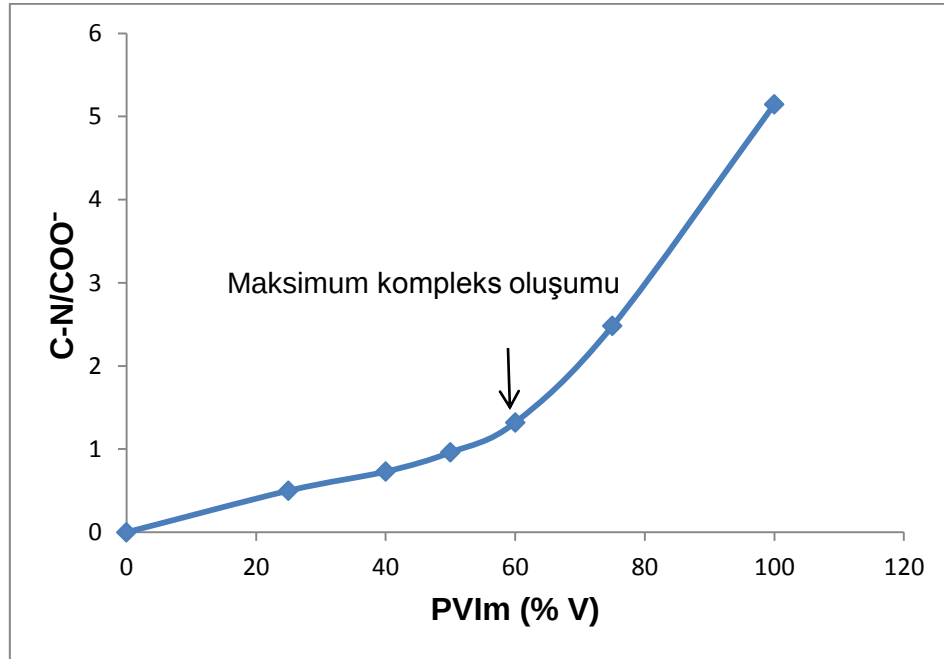


Şekil 6.44. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm^{-1} bölgesinde ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=5.83, (c) 3:2 pH=5.39, (d) 1:1 pH=4.90, (e) 2:3 pH=4.43 (f) 1:3 pH=3.92 (g) saf PAA pH=3.2. kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL

Genellikle FTIR analizlerinde interpolimer kompleks oluşumunun gözlemlendiği bölge 400-2000 cm^{-1} bölgesidir, bir çok değişiklik bu bölgede görünür. Biz de değişik oranlarda ve değişik pH'larda hazırlanan interpolimer komplekslerinde 400-2200 cm^{-1} bölgesinde önemli değişiklikler tespit ettik. Şekil 6.44'de görüldüğü gibi farklı oranlarda (v/v) hazırlanan PVIm ve PAA interpolimer komplekslerinde PAA ve PVIm'dan gelen karakteristik piklerde birçok şiddet değişimi ve kayma gözlenmiştir. En önemli kayma ve şiddet değişimi C=O pikine aittir, saf PAA'e C=O bantı 1692 cm^{-1} 'de görülmüştür ama kompleksleşme esnasında bu pik 1717-1713 cm^{-1} civarına kadar kaymıştır bu da PAA ve PVIm birimleri arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanır. 1491 cm^{-1} (C-C, C=N halka gerilme) PVIm'a ait bantının kompleksleşme sırasında daha belirgin ve yüksek dalga sayılarına kaymıştır. 1076 cm^{-1} (C-H halka

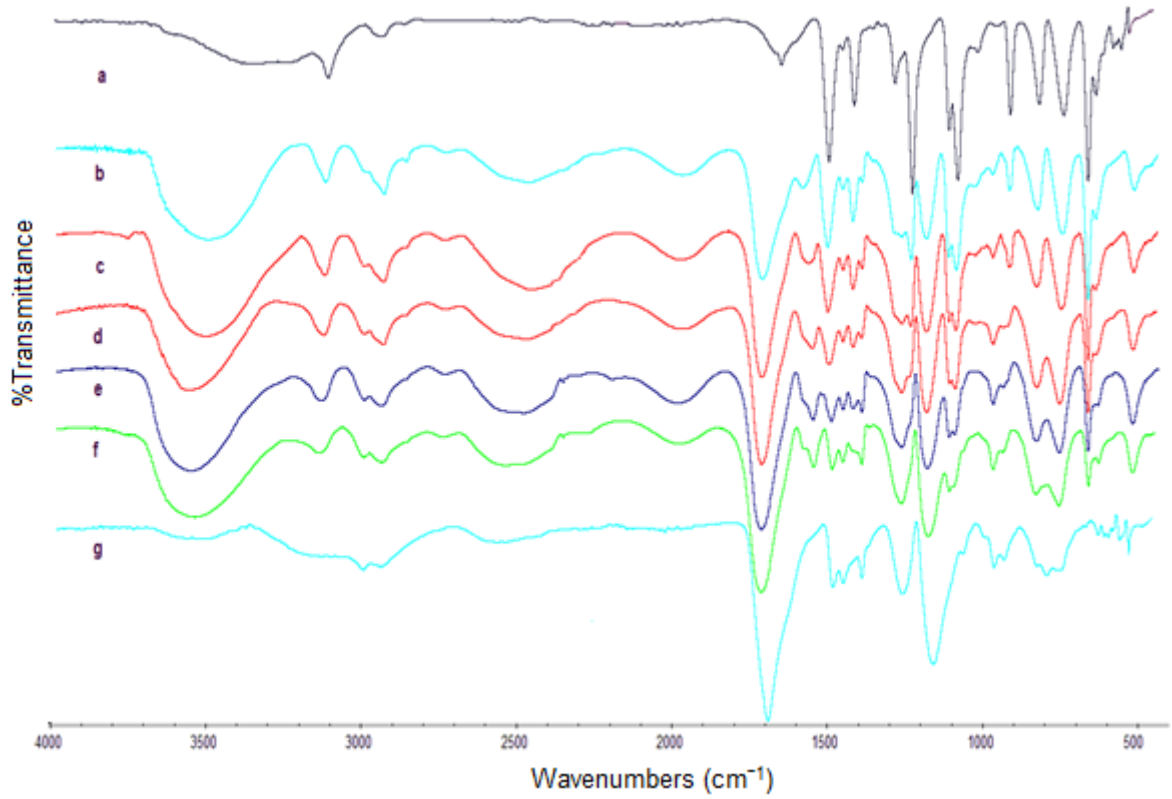
düzlem içi bükülme ve halka gerilme) PVIm'un yapısını karakterize eden diğer bant kompleksleşme sırasında yüksek dalga sayılarına kaymıştır ve şiddeti artmıştır, PVIm'un diğer karakteristik bantı 911cm^{-1} (halka gerilme ve düzlem içi bükülme) kompleksleşme esnasında belirgin hale gelmiştir ve 655 cm^{-1} (C-N gerilme ve halka düzlem içi bükülme) PVIm'a ait bantın kompleksleşme sırasında şiddeti artmıştır. Bu değişikliklerin nedeninin PAA ve PVIm arasındaki elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir.

Farklı oranlarda PVIm ve PAA içeren interpolimer komplekslerinin kantitatif değerlendirilmesinde C-N gerilme ve düzlem içi bükülme bandını, COO^- bandına oranladığımız zaman PVIm'un miktarı arttığında Şekil 6.45'de görüldüğü gibi %60 PVIm miktarında kompleks oluşumu maksimum miktara ulaşmış ve bu noktadan sonra fazladan eklenen PVIm kompleks oluşumuna katılmamıştır.



Şekil 6.45. Farklı oranlarda PVIm ve PAA içeren interpolimer komplekslerinde C-N/COO⁻ değişimi.

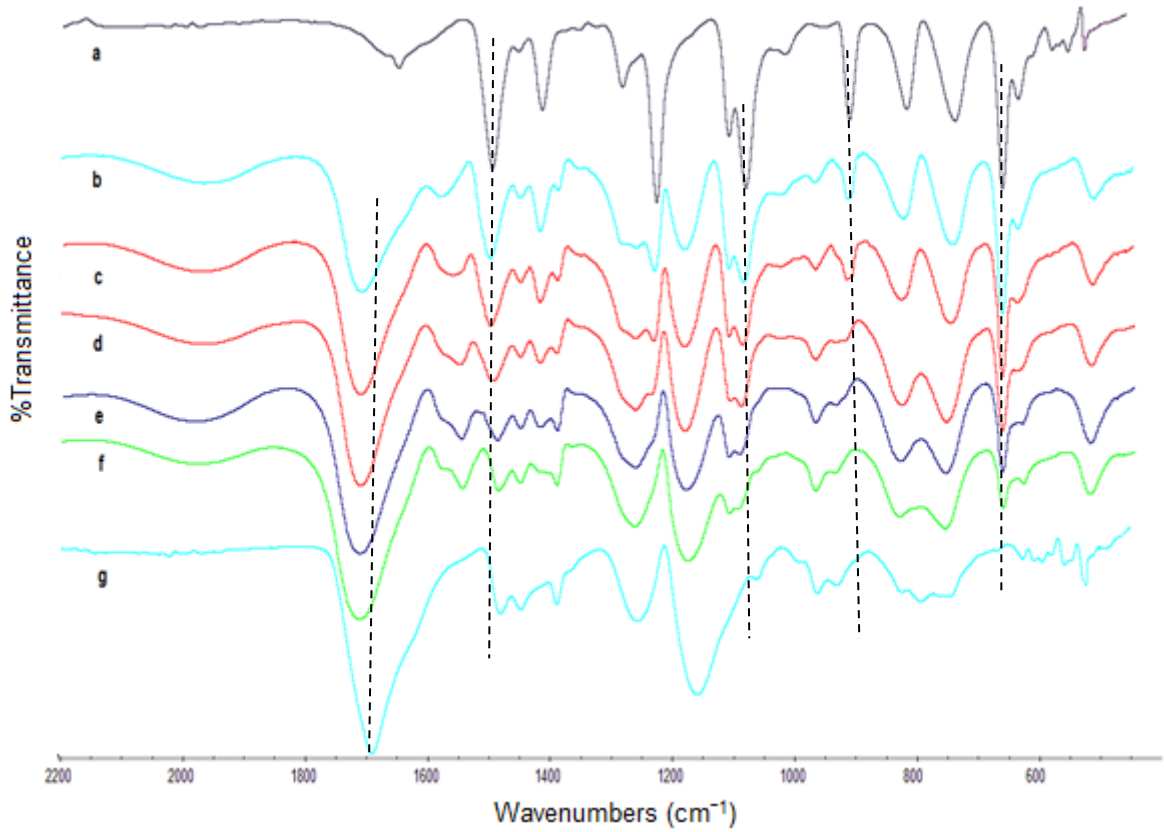
Farklı oranlarda PVIm ve PMAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumu Şekil 6.46'da verilmiştir.



Şekil 6.46. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PMAA içeren interpolimer komplekslerinin ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=6.03, (c) 3:2 pH=5.74, (d) 1:1 pH=5.53, (e) 2:3 pH=4.90 (f) 1:3 pH=4.09 (g) saf PMAA pH=3.43, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL

PVIm ve PMAA'den farklı oranlarda (v/v) hazırlanan interpolimer komplekslerinde Şekil 6.46'da görüldüğü gibi PAA/PVIm kompleksleri gibi düşük pH'larda hazırlanan IPC'lerinde COOH grupları ayrışmamış ve PVIm birimleri daha fazla protonlanmış ve yeni oluşan bandın (COO⁻) şiddeti artmıştır. Burada da diğer oluşan yeni bant (N-H), O-H bantı ile aynı aralıkta ortaya çıktığı için birbirlerini kapatabilirler.

Farklı oranlarda (v/v) PVIm ve PMAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm⁻¹ bölgesinde ATR-FTIR spektrumları Şekil 6.47'de verilmiştir.

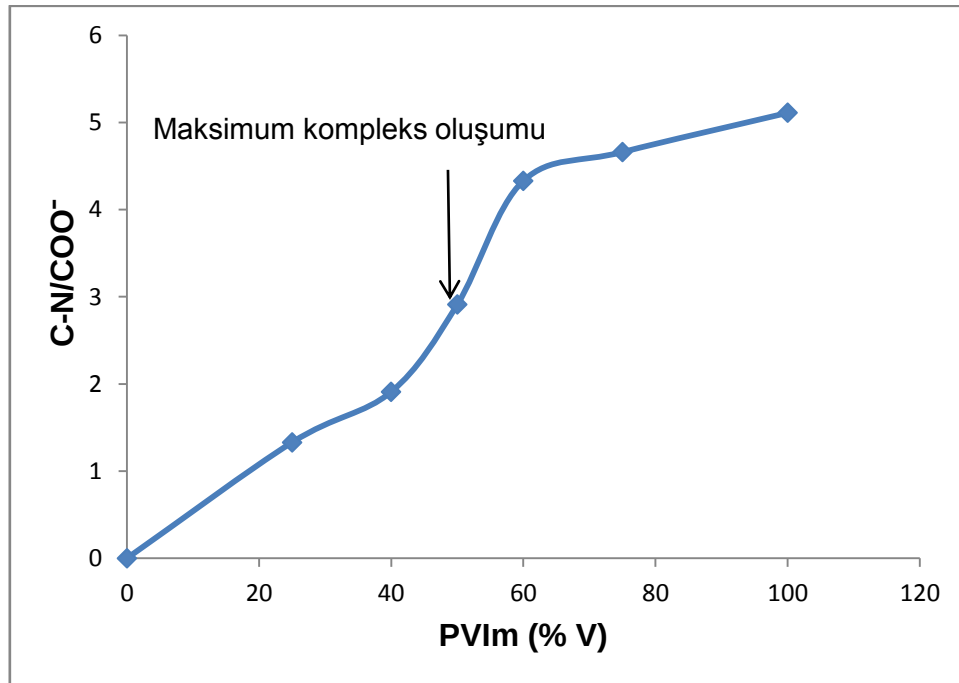


Şekil 6.47. Farklı oranlarda (V/V) PVIm:PMAA içeren interpolimer komplekslerinin 400-2200 cm^{-1} bölgesinde ATR-FTIR spektrumları (a) saf PVIm pH=7.63, (b) 3:1 pH=6.03, (c) 3:2 pH=5.74, (d) 1:1 pH=5.53, (e) 2:3 pH=4.90 (f) 1:3 pH=4.09 (g) saf PMAA pH=3.43, kullanılan polimer derişimleri 0.1g/dL

Şekil 6.47’de görüldüğü gibi farklı oranlarda (v/v) hazırlanan PVIm ve PMAA interpolimer komplekslerinde, PMAA ve PVIm’den gelen karakteristik piklerde birçok şiddet değişimi ve kayma gözlenmiştir. En önemli kayma ve şiddet değişimi C=O pikine aittir, saf PMAA’ye C=O bantı 1689 cm^{-1} ‘de görülmüştür ama kompleksleşme esnasında bu pik $1707\text{-}1704 \text{ cm}^{-1}$ (miktara bağlı olarak) kadar kaymıştır bu da PMAA ve PVIm birimleri arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanır. PMAA’ye ait 1479 cm^{-1} (CH_2 bükülme) bantı kompleksleşme esnasında 1491 cm^{-1} (C-C, C=N halka gerilme) PVIm’a ait banttı tarafından tamamen örtülmüştür ve PVIm’a ait bantın şiddeti artmıştır. 1076 cm^{-1} (C-H halka düzlem içi bükülme ve halka gerilme) PVIm’un yapısını karakterize eden diğer bant kompleksleşme sırasında şiddeti artmıştır ve yüksek dalga sayılarına kaymıştır, PVIm’un 911 cm^{-1} (halka gerilme ve düzlem içi bükülme) deki diğer karakteristik bantı PMAA’ye ait 926 cm^{-1} daki bantı

kompleksleşme esnasında tamamen örtülmüştür ve 655 cm^{-1} (C-N gerilme ve halka düzlem içi bükülme) PVIm'a ait bantın kompleksleşme sırasında şiddeti artmıştır. Bu değişikliklerin nedeni PMAA ve PVIm arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir.

Farklı oranlarda PVIm ve PMAA içeren interpolimer komplekslerinin kantitatif değerlendirilmesinde C-N gerilme ve düzlem içi bükülme bandını, COO^- bandına oranladığımız zaman PVIm'un miktarı arttığında Şekil 6.48'de görüldüğü gibi %50 PVIm miktarında kompleks oluşumu maksimum miktara ulaşmış ve bu noktadan sonra fazladan eklenen PVIm kompleks oluşumumuna katılmamıştır.



Şekil 6.48. Farklı oranlarda PVIm ve PMAA içeren interpolimer komplekslerinde C-N/COO⁻ değişimi

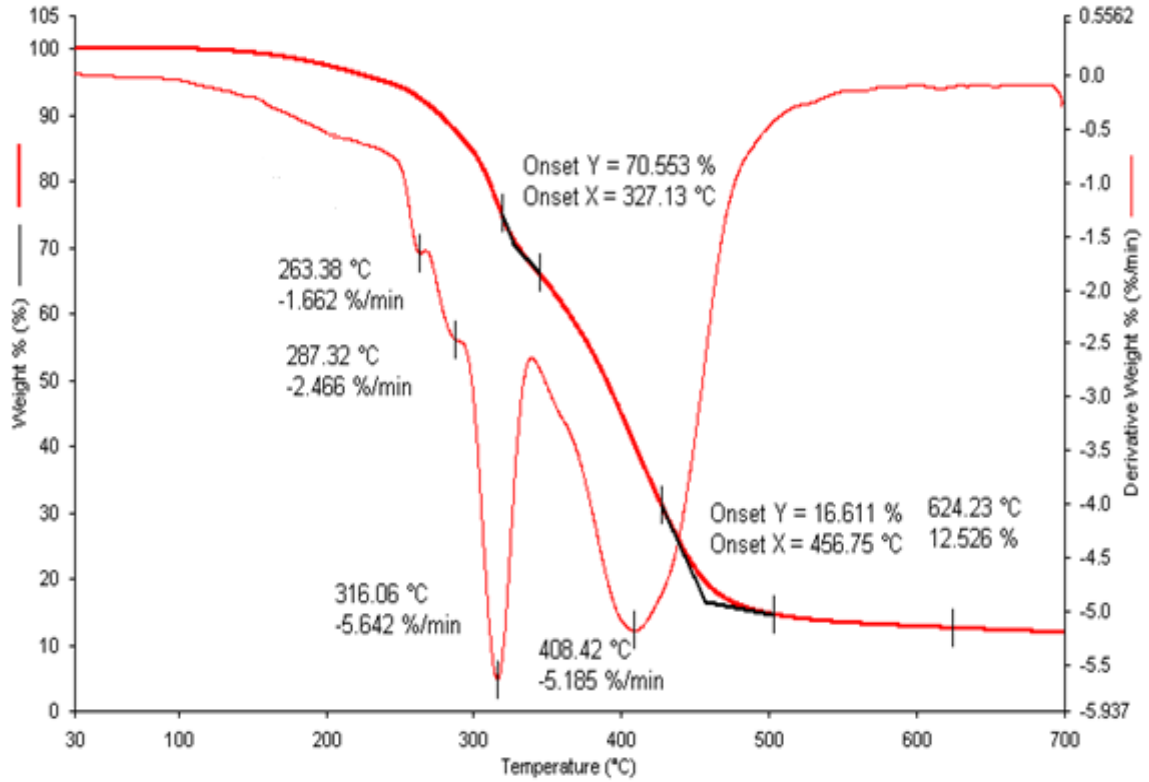
6.3.3 İnterpolimer komplekslerinin termal karakterizasyonu

6.3.3.1 TGA Analizi

PVIm/PAA ve PVIm/PMAA interpolimer komplekslerinin termogravimetrik (TGA-DTG) analizleri yapılarak saf halleri ve kompleks oluşumu sonrası başlangıç ve

maksimum bozunma sıcaklıklarındaki değişim incelenmiştir. Bu amaçla değişik pH'larda PVIm/PAA (pH=1.03 film halinde ve pH=4.90 çökelti halinde) PVIm/PMAA (pH=1.34 film halinde ve pH=5.53 çökelti halinde) kompleksleri hazırlanmıştır. pH 1.03 ve pH 1.34'de hazırlanan kompleksler 5-10 dakika suda bekletildikten sonra kurutulmuş tekrar TGA-DTG analizleri yapılmıştır (bu komplekslerin hazırlanması ayrıntılı olarak bölüm 5.4'de verilmiştir). Hazırlanan örneklerin termogravimetrik analizleri 30-700 °C sıcaklık arasında 10 °C/dk ısıtma hızında azot (N₂) ortamında gerçekleştirilmiştir.

PAA ve PVIm'a ait TGA-DTG termogamları Şekil 6.49. ve 6.50'de verilmiştir.



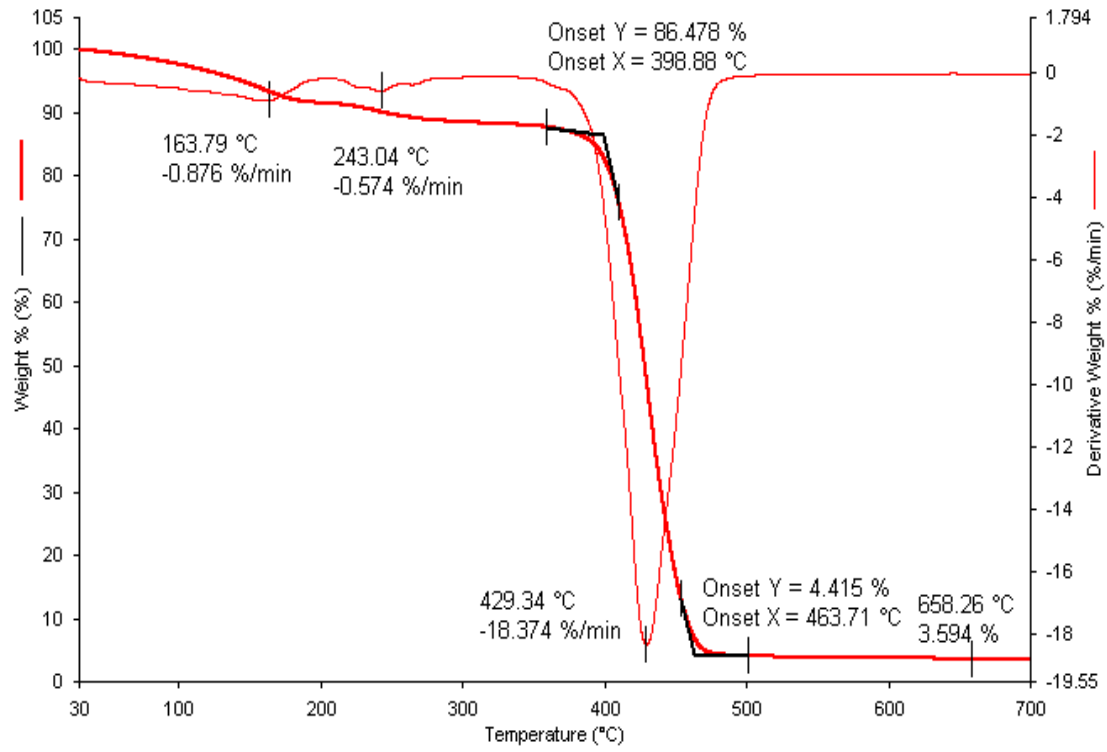
Şekil 6.49. PAA'nın TGA-DTG termogramı

TGA-DTG verilerine göre 256-327 °C bölgesindeki bozunmalar PAA'de dehidratasyon ve dekarboksilasyon olduğunu gösterir (McNeill, Sadeghi,1990, Fyfe Mc Kinnon, 1986). Dehidratasyon PAA'nın birinci bozunma aşamasıdır ve moleküller arası ve moleküller içi karboksilik grupların reaksiyonuyla devam eder, moleküller içi

dehidratasyon polimer zincirlerinde siklik yapıların (anhidrid) oluşumuna yol açar. Dehidratasyon 170 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda başlar ve maksimum 250°C'ye kadar devam eder, oysa dekarboksilasyon 200 °C üstündeki sıcaklıklarda belirgin ve 250 °C üstündeki sıcaklıklarda daha önemli hale gelir (Qu, 1997) 350 °C üstündeki sıcaklıklarda polimer zincirleri ayrışmaya başlar ve yüksek doymamış yapıların oluşumu gerçekleşir (McNeill, Sadeghi,1990, Fyfe Mc Kinnon, 1986) .

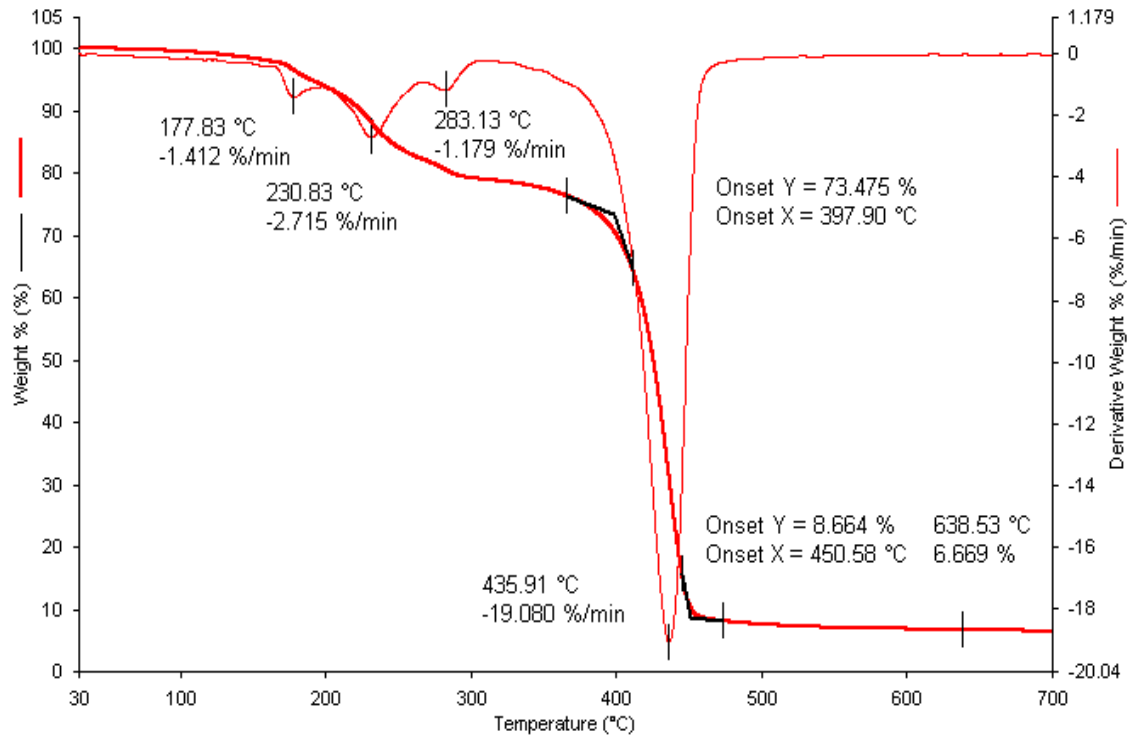
Şekil 6.49'daki DTG termogramına göre PAA'in dört bozunma aşaması vardır birinci, ikinci ve üçüncü aşamalar polimerin dekarboksilasyon bozunmasını gösterir (256-327 °C aralığındaki bozunmalar). Birinci aşamadaki maksimum bozuma 263 °C ve ikinci aşamadaki maksimum bozunma 287 °C ve üçüncü aşamadaki maksimum bozuma 316 °C 'de görülmüştür. Son aşamadaki maksimum bozunma 408 °C 'de gerçekleşir, bu bozunma PAA'in ana zincirlerindeki kopmaları gösterir. Yaklaşık %87 ağırlık kaybı 624 °C'de görülmüştür.

PVIm'un TGA-DTG termogramı Şekil 6.50'de verilmiştir. Genelde PVIm tek bir bozunma aşamasına sahiptir. Düşük sıcaklıklardaki küçük ağırlık kayıpları polimerin yapısındaki nem veya çözücünden ve monomerlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Son bozunma aşaması 399 °C' de başlamış ve 463 °C' de tamamlanmıştır, bu aşamanın maksimum bozunması 429 °C' de görülmüştür. PVIm'un ağırlık kaybının 658 °C'de yaklaşık %96 olduğu görülmüştür.



Şekil 6.50. PVIIm'un TGA-DTG termogramı.

PMAA'in TGA-DTG termogramı Şekil 6.51'de verilmiştir.



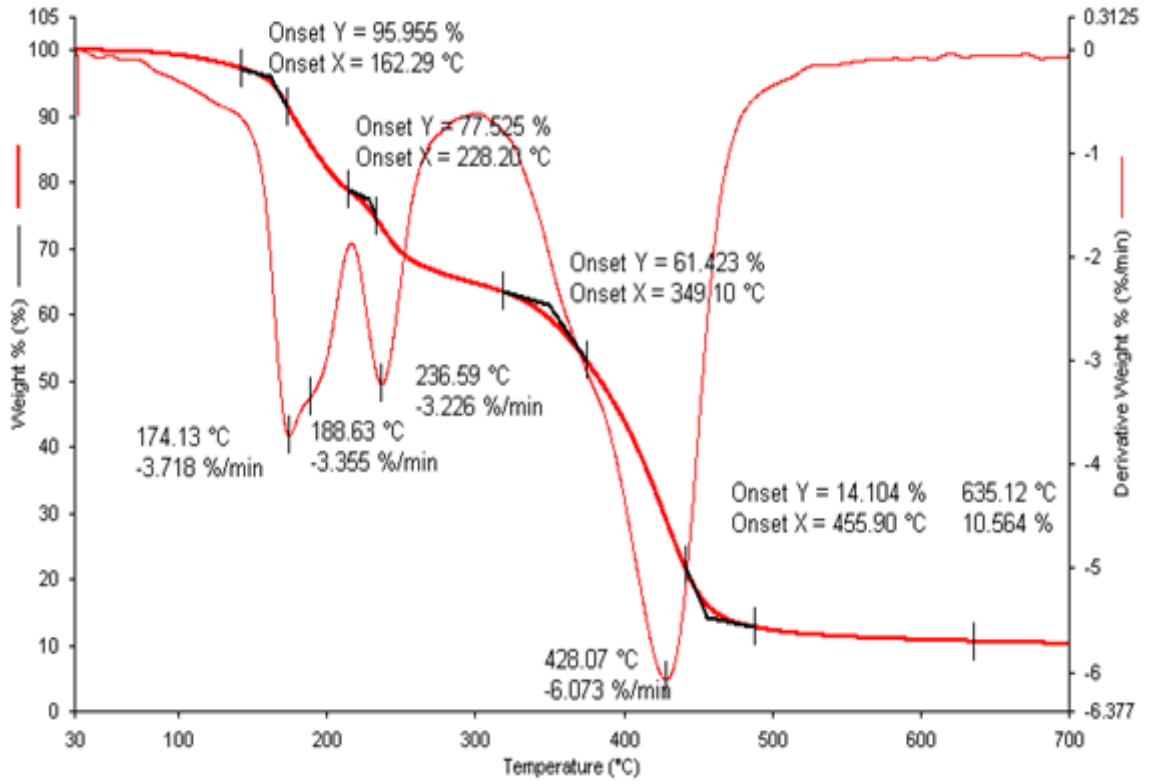
Şekil 6.51. PMAA'in TGA-DTG termogramı.

McNeill ve arkadaşları, tarafından 1995'te açıklandığına göre PMAA'nın ilk bozunma aşaması moleküller arası ve moleküller içi dehidratasyon ve daha sonra dekarboksilasyonla ilgilidir. İkinci bozunma aşamasında polimer zincirleri CO ve CO₂ oluşumuyla parçalanır ve küçük derişimlerde doymamış yapılar oluşur (McNeill.,vd 1995).

PAA ve PMAA'nın bozunma aşamalarını karşılaştırdığımızda, PAA'e anhidrid oluşumu 350°C'nin üstündeki sıcaklıklarda fenolik yapıların oluşumuyla devam eder, ama PMAA'e anhidrid oluşumu 350°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşir ve yüksek sıcaklıklarda devam eden bozunma fenolik gruplarıyla ilgili değil, belki metil ve metilen grupları içeren kuarterner karbonları birbirine bağlayan yapıların bozunmasıyla devam etmektedir (Fyfe, Mc Kinnon, 1986).

PMAA'nın TGA-DTG verilerine göre 169-298 °C aralığındaki bozunmalar, polimerin dehidratasyon ve dekarboksilasyoun bozunmalarını gösterir. İlk maksimum bozunma 178 °C'de ve ikinci maksimum bozunma 231 °C'de ve üçüncü maksimum bozunma 283 °C'de görülmüştür. Son bozunma aşaması 398-451 °C bölgesinde maksimum 436 °C bozunmayla görünmüştür, bu aşama polimer zincirlerinin parçalanmasına aittir. PMAA'nın ağırlık kaybının 638 °C'de yaklaşık %93 olduğu tespit edilmiştir.

PVIm ve PAA'ın oluşan pH 1.03 deki interpolimer kompleksin TGA-DTG termogramı Şekil 6.52'de verilmiştir.

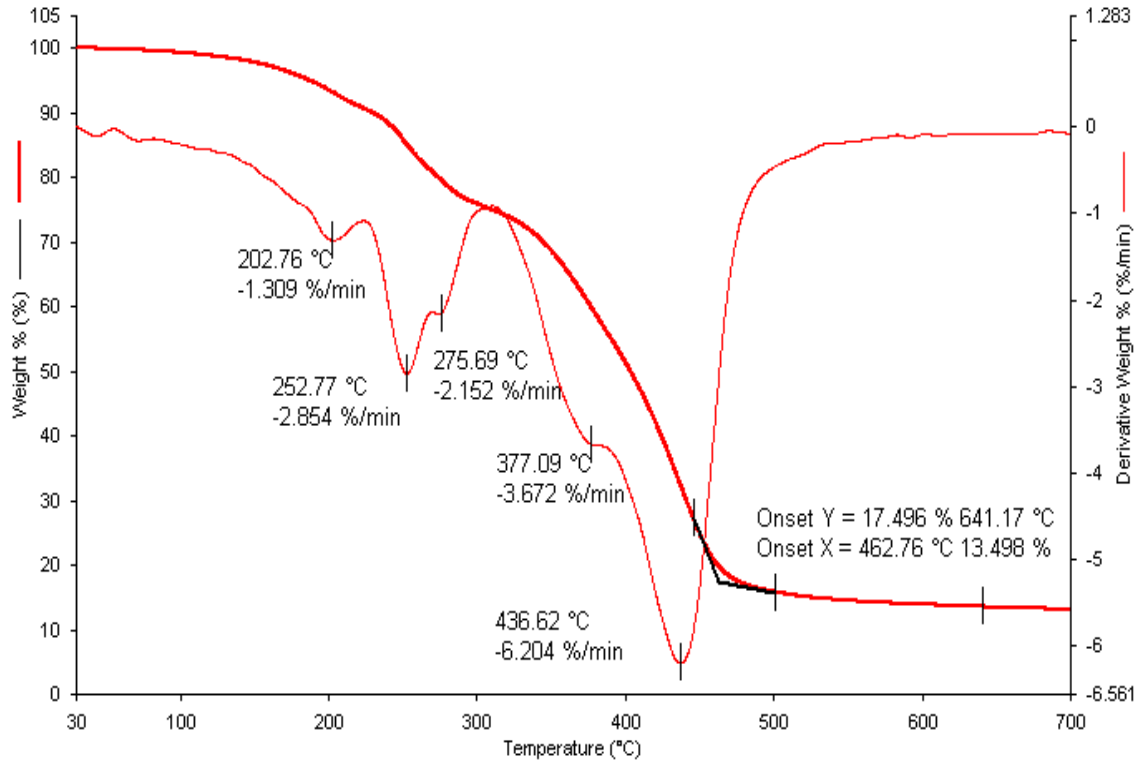


Şekil 6.52. PVIm ve PAA'den hazırlanan pH 1.03 deki interpolimer kompleksin TGA-DTG termogramı.

PVIm ve PAA'den elde edilen pH 1.03 deki interpolimer kompleksin TGA-DTG verilerine göre, pH 1.03'de hazırlanan interpolimer kompleksine formik asit eklendiğinde (bu komplekslerin hazırlanması ayrıntılı olarak bölüm 5.4'de verilmiştir) PVIm birimleri protonlanmış ve PAA birimleri ayrılmamış halde oldukları için PVIm ve PAA birimleri arasında neredeyse hiç etkileşim gözlenmemiştir. 162-261 °C aralığında bozunmalar PAA zincirlerine aittir ve anhidrid yapıların oluşumu ortaya çıkmıştır. 428 °C deki maksimum bozunma PVIm'un maksimum bozunmasıyla yaklaşık aynı olduğu için bu bozunma yapıdaki PVIm zincirlerinin bozunmasını gösterir. PVIm ve PAA'den pH 1.03 'de hazırlanan IPC'inde birinci ve ikinci aşamada birbirinden ayırt edilmediği için bu aşamadaki maksimum bozunmalar 174°C ve 188 °C 'de ve üçüncü aşamadaki maksimum bozunma 236 °C 'de görülmüştür. Son

aşamadaki maksimum bozunma 428 °C 'de ve IPC'in ağırlık kaybının yaklaşık 635 °C'de %90 olduğu görülmüştür.

PVIm ve PAA'en pH 1.03 'de hazırlanan IPC suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramı alınmıştır bu veriler Şekil 6.53'de verilmiştir

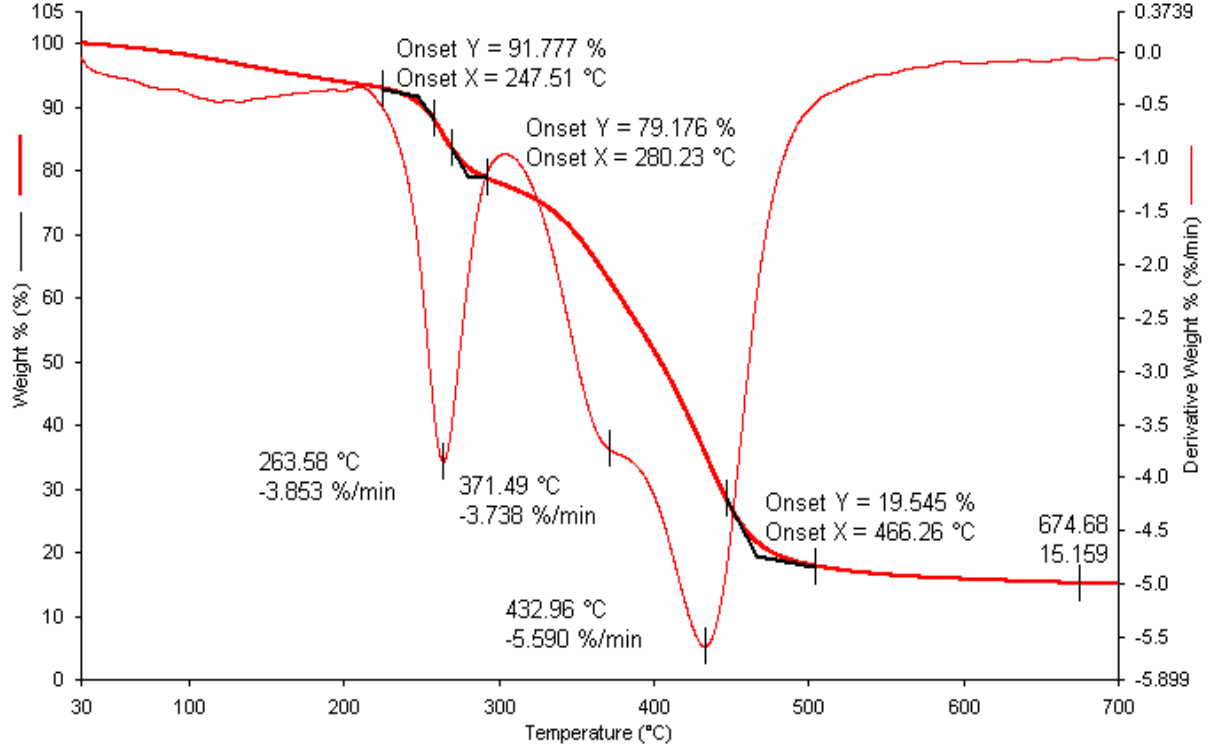


Şekil 6.53. PVIm ve PAA'den pH 1.03 'de hazırlanan IPC'nin suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramı.

pH 1.03 deki interpolimer kompleksi suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramları alınmıştır. Bu verilere göre pH 1.03'deki IPC'i suya daldırdığımız zaman yapıdaki formik asidin bir miktarı uzaklaşır (suda az beklettiğimiz için). Bu nedenle PVIm birimlerinin bir kısmı PAA birimleri tarafından protonlanır ve PVIm ve PAA birimleri arasında elektostatik etkileşimler gerçekleşir ve kompleks oluşumu gözlenir. pH 1.03 IPC'in suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramında görüldüğü gibi ilk aşamadaki maksimum bozunma 203 °C'de ve ikinci ve üçüncü aşamaların maksimum bozunması ise sırasıyla 253 ve 276 °C 'de olduğu görülmüştür. Bu maksimum bozunmalar PAA deki komplekse katılmayan kısımların bozunma sıcaklıklarıdır. 377 °C'de görülen maksimum bozunma PVIm ve PAA birimleri arasında gerçekleşen iyonik etkileşimler ile açıklanabilir. Son aşamadaki

maksimum bozunma 437 °C'de ve ağırlık kaybının 641 °C' de yaklaşık %87 olduğu görülmüştür.

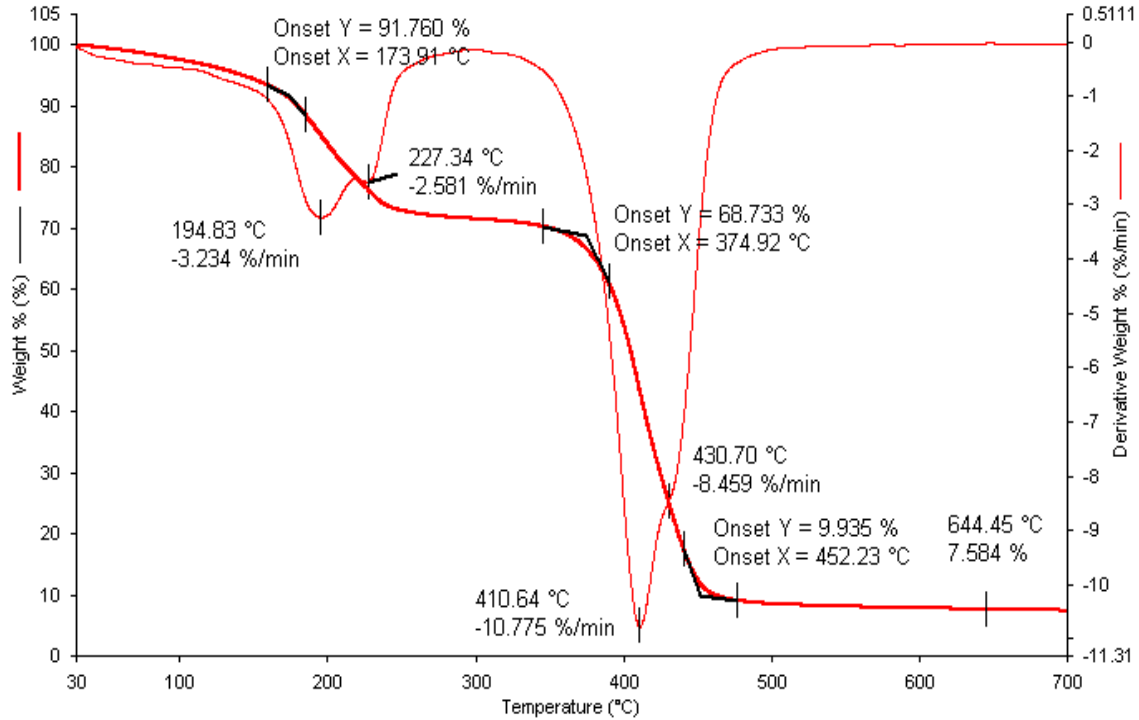
PVIm ve PAA'ten pH 4.90 'da hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı Şekil 6.54'de verilmiştir.



Şekil 6.54. PVIm ve PAA'n pH 4.90'da hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı.

PVIm ve PAA'den pH 4.90'da hazırlanan interpolimer kompleksinde ilk maksimum bozunma 263 °C' de görülmüştür bu bozunma PAA'deki dehidratasyon bozunmayla aynıdır (PAA'de dehidratasyon bozunma 263 °C'de görülmüştür). Bunun anlamı PAA'deki bazı karboksilik gruplarının komplekse katılmamasıdır. İkinci maksimum bozunma ise 371 °C'de görülmüştür. Bu gözlem PAA karboksil grupları ile PVIm birimleri arasında güçlü etkileşim kapasitesi ile açıklanabilir. PVIm, PAA'e eklendiği zaman PVIm'un üçüncü pozisyonunda olan azot (N) atomu PAA'in COOH gruplarının H atomu yakalamasıyla güçlü elektrostatik etkileşimler gerçekleşir. Son maksimum bozunma 432 °C'de görülmüştür. Ağırlık kaybının, 674 °C'de yaklaşık %85 olduğu görülmüştür.

PVIm ve PMAA'n pH 1.34'de hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı Şekil 6.55'de verilmiştir.

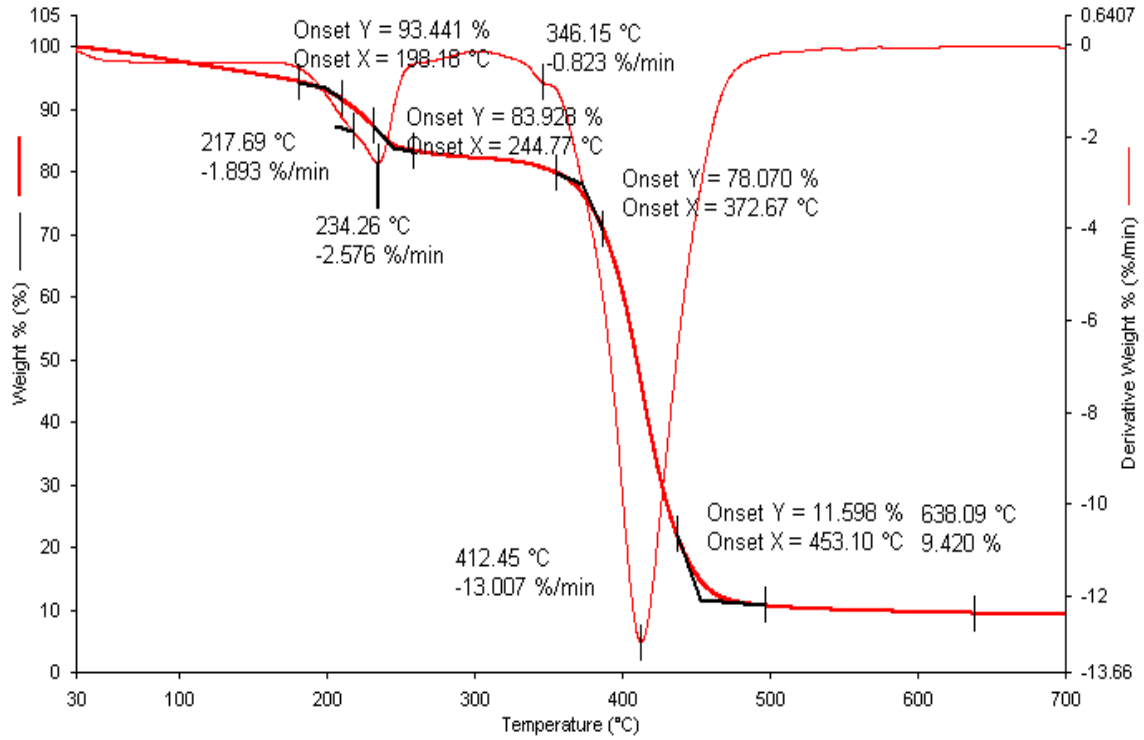


Şekil 6.55. PVIm ve PMAA'tenn hazırlanan pH 1.34'deki IPC'in TGA-DTG termogramı.

PVIm ve PMAA'den elde edilen pH 1.34 deki interpolimer kompleksin TGA-DTG verilerine göre, pH 1.34'de hazırlanan interpolimer kompleksine formik asit eklendiğinde (bu komplekslerin hazırlanması ayrıntılı olarak bölüm 5.4'de verilmiştir) PVIm birimlerinin bir kısmı protonlanmış ve PMAA birimleri ayrışmamış halde oldukları için protonlanmayan PVIm birimleri ve PMAA birimleri arasında elektrostatik etkileşimler gerçekleşmiştir. pH 1.34'de hazırlanan interpolimer kompleksinde anhidrid oluşumu bölgesi PMAA'e göre yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bunun nedeni PVIm ve PMAA birimleri arasında elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerdir. Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler IPC'in termal karalığını artırır. Bu interpolimer kompleksin TGA-DTG verilerine göre ilk maksimum bozunması 195 °C 'de ve ikinci maksimum bozunması küçük bir dekarboksilasyon olduğu düşünülür 227°C'de görülmüştür. 410 °C'deki maksimum bozunma PVIm ve PMAA arasındaki elektrostatik etkileşimleri ile açıklanabilir. 430 °C deki maksimum bozunma ile

yapıdaki PVIm zincirlerinin komplekse katılmayan kısımlarının kopmaları düşünülür. Ağırlık kaybının 644 °C'de yaklaşık %92 olduğu görülmüştür.

PVIm ve PMAA'den pH 1.34 hazırlanan IPC'in suda bekletildikten ve kurutuduktan sonra TGA-DTG termogramı alınmıştır, bu veriler Şekil 6.56'da verilmiştir.

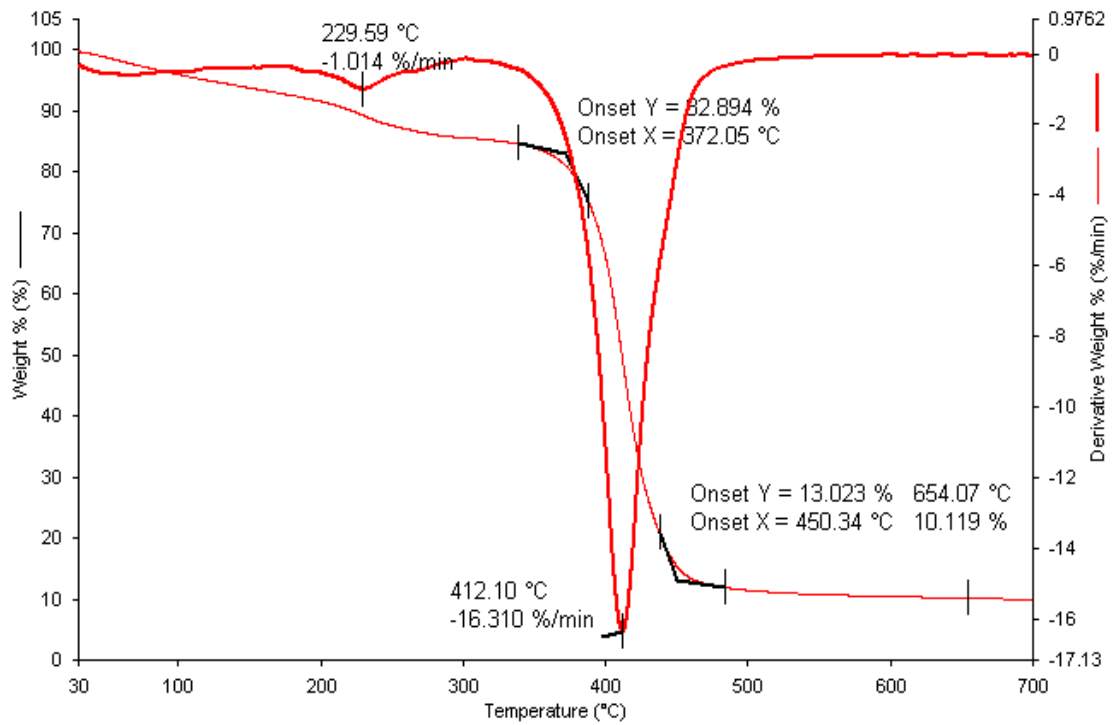


Şekil 6.56. PVIm ve PMAA'ten pH 1.34 hazırlanan IPC'in suda bekletildikten ve kurutuduktan sonra TGA-DTG termogramı

PVIm ve PMAA'den hazırlanan pH 1.34' deki IPC suda bekletildikten ve kurutulduktan sonra TGA-DTG termogramı alınmıştır. Bu verilere göre anhidrid oluşumu daha yüksek sıcaklıklara kaymış, pH 1.34'de hazırlanan IPC suya daldırdığımız zaman PVIm birimleri PMAA birimleri tarafından protonlanmış, PVIm birimleri ve PMAA birimleri arasında elektrostatik etkileşimler gerçekleşmiş ve siklik yapıların oluşumundaki bozunma yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Aynı zamanda ilginç bir değişiklik PVIm'un ana zincirindeki bozunmasıyla ilgilidir. PVIm'un ana zincirindeki bozunmalar, düşük sıcaklıklara kaymış bunun nedeni PVIm birimlerindeki halkanın istikrarıyla ilişkilidir. Bu istikrar eşleşmemiş elektronlardan kaynaklanır. PVIm birimleri PMAA birimlerinden H-atomu yakaladıktan sonra PVIm birimlerindeki halkanın

istikrarı zayıflamış ve PVIm'un ana zincirindeki bozunmalar düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bu IPC'in TGA-DTG verilerine göre ilk maksimum bozunmanın 218 °C'de ve ikinci maksimum bozunmanın 234 °C'de olduğu görülmüştür. Bu bozunmalar anhidrid yapıların oluştuğu bozunmaya aittirler. Son aşamadaki maksimum bozunmanın 412 °C'de ve ağırlık kaybının ise 638 °C'de yaklaşık %91 olduğu görülmüştür.

PVIm ve PMAA'ten pH 5.53 hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı Şekil 6.57'de verilmiştir.

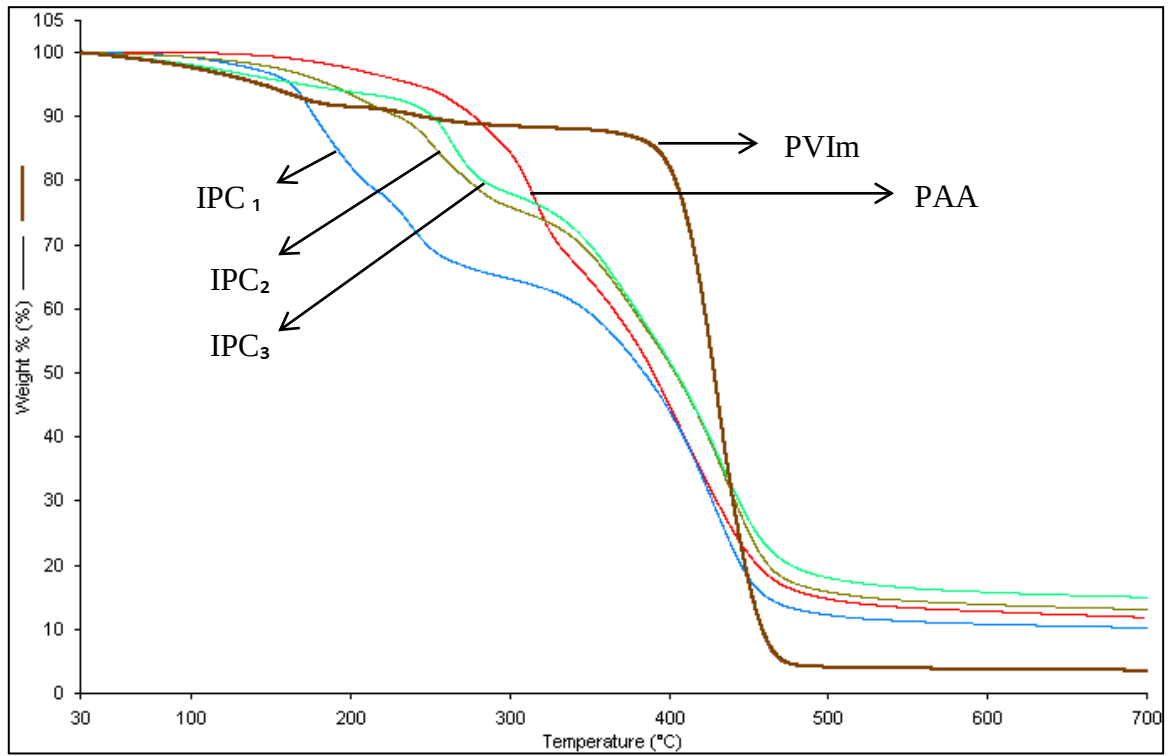


Şekil 6.57. PVIm ve PMAA'ten pH 5.53 hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramı

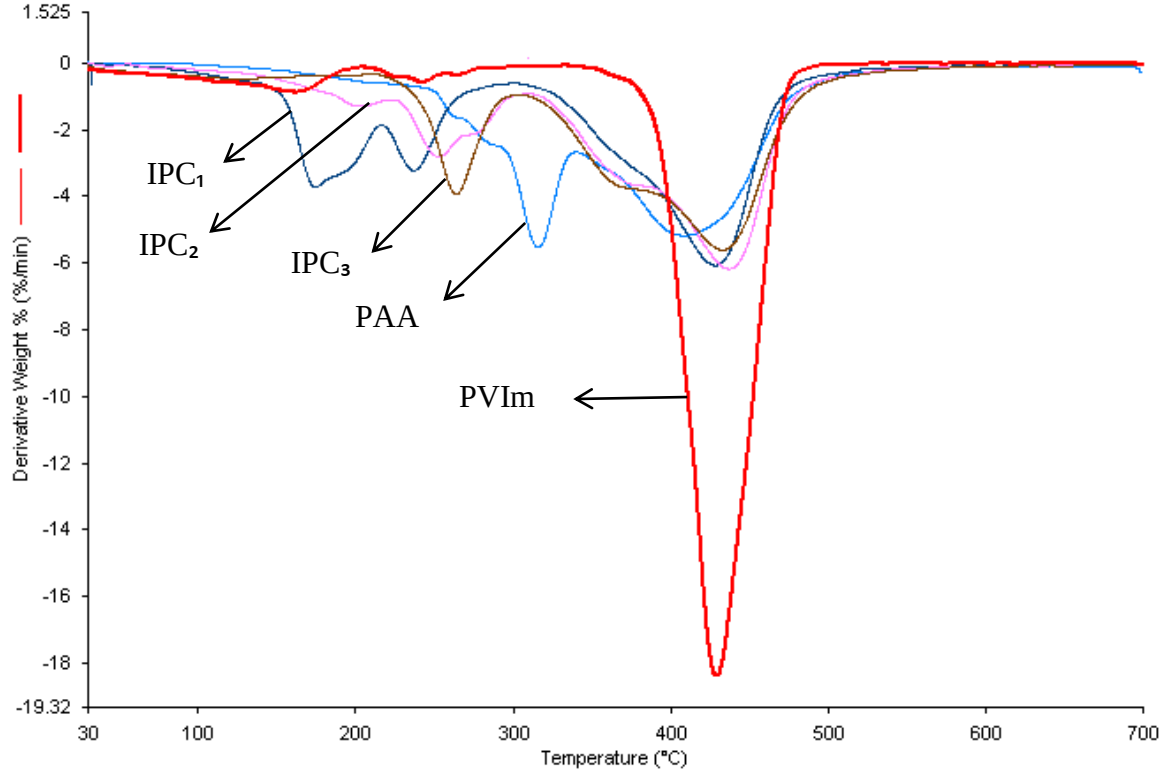
PVIm ve PMAA'ten pH 5.53 hazırlanan IPC'in TGA-DTG termogramına göre, 230 °C'de küçük bir anhidrid oluşumu gözlemlendiği için PMAA birimlerinin büyük miktarının PVIm birimleri ile etkileştiği söylenebilir. Anhidrid oluşumunun yüksek sıcaklıklara kayması PVIm ve PMAA birimleri arasında güçlü elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanır. pH 5.53'de PVIm ve PMAA'ten hazırlanan IPC'i iki aşamada bozunmuştur. İlk maksimum bozunma 230 °C'de küçük bir anhidrid oluşumunu gösterir, ikinci maksimum bozunma ise 412 °C'de ana zincirlerin parçalanmasına aittir. Maksimum ağırlık kaybının 654 °C'de %90 olduğu görülmüştür.

PVIm ve PAA'den farklı pH'larda elde edilen IPC'lerin TGA-DTG sonuçlarına göre yüksek pH'lara doğru komplekslerin termal kararlılığı artar. Bu interpolimer komplekslerinde termal kararlılık iki bölgede görülmüştür; anhidrid oluşumu ve zincir bozunma bölgesi. Anhidrid oluşumu bölgesinde artan termal kararlık pH 4.90'da hazırlanan IPC'inde ve zincir kesilme bölgesinde artan termal kararlık pH 1.03 IPC'i suda bekletildikten sonraki IPC'inde görülmüştür.

PVIm, PAA ve IPC'lerinin TGA ve DTG termogramları Şekil 6.58 ve 6.59'da sırasıyla verilmiştir.



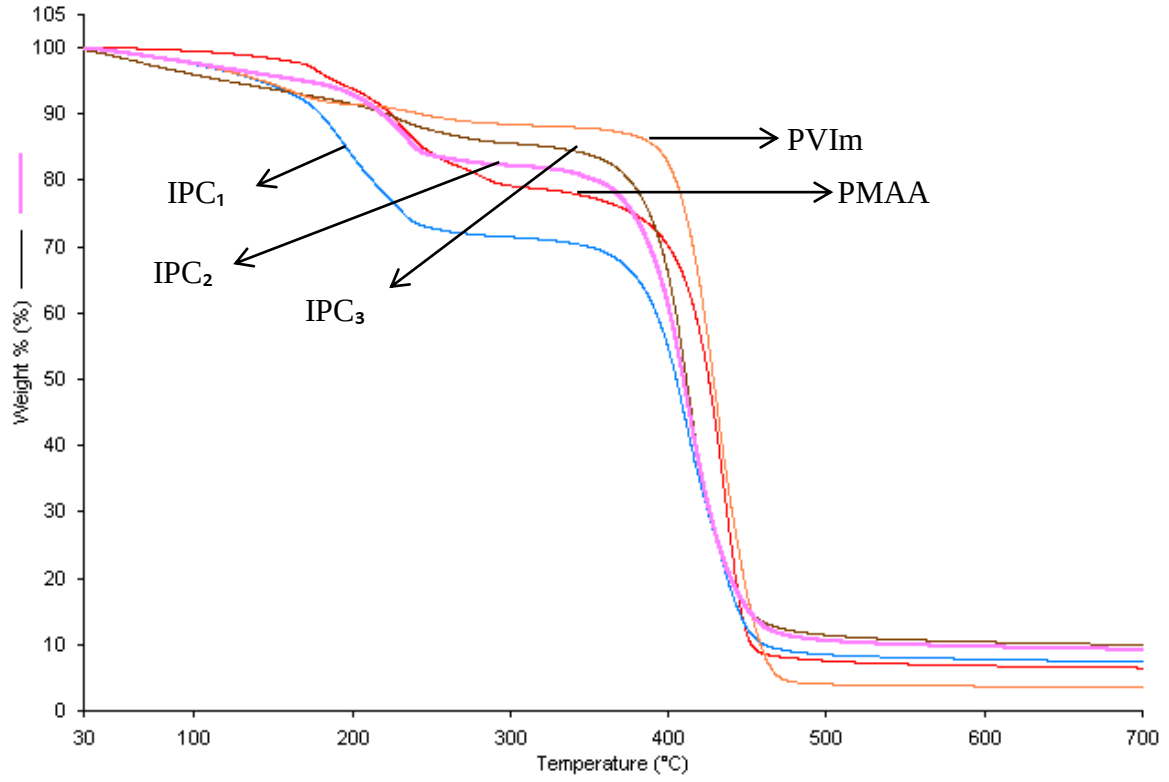
Şekil 6.58. PVIm, PAA ve IPC'lerinin TGA termogramları, IPC₁ (pH 1.03) , IPC₂ (IPC₁ suda bekletildikten sonra), IPC₃ (pH 4.90)



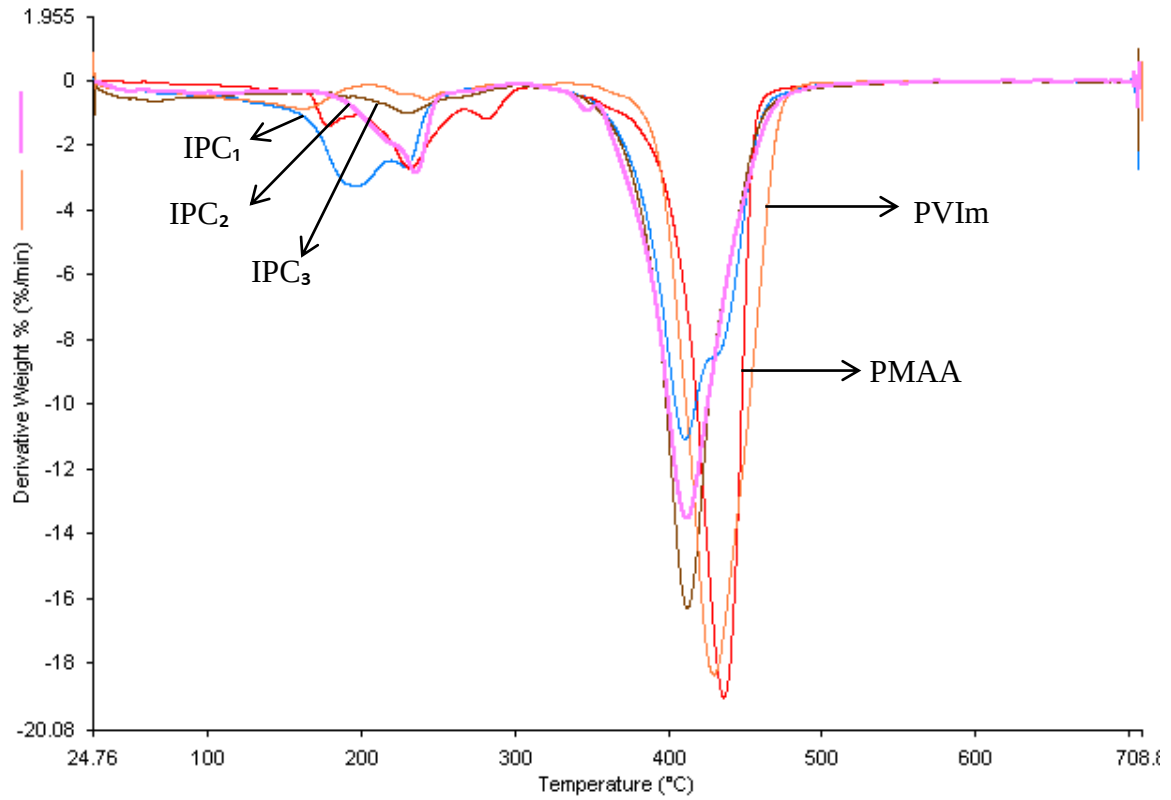
Şekil 6.59. PVIIm, PAA ve IPC'lerinin DTG termogramları, IPC₁ (pH 1.03) , IPC₂ (IPC₁ suda bekletildikten sonra), IPC₃ (pH 4.90)

PVIIm ve PMAA'den farklı pH'larda hazırlanan IPC'lerin TGA-DTG sonuçlarına göre, bu interpolimer komplekslerinde termal kararlık anhidrid oluşumu bölgesinde görülmüştür. Anhidrid oluşumu bölgesinde artan termal kararlılık pH 5.53'de hazırlanan IPC'inde diğer komplekslere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

PVIIm, PMAA ve IPC'lerinin TGA ve DTG termogramları Şekil 6.60 ve 6.61'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.60. PVIIm, PMAA ve IPC'lerinin TGA termogramları, IPC₁ (pH 1.343) , IPC₂ (IPC₁ suda bekletildikten sonra), IPC₃ (pH 5.53)



Şekil 6.61. PVIIm, PMAA ve IPC'lerinin DTG termogramları, IPC₁ (pH 1.34), IPC₂ (IPC₁ suda bekletildikten sonra), IPC₃ (pH 5.53)

PVIm/PAA ve PVIm/PMAA'ten hazırlanan interpolimer komplekslerini karşılaştırdığımızda, PAA'den hazırlanan interpolimer komplekslerinde termal kararlık anhidrid oluşumu bölgesinde ve zincir kesilme bölgesinde görülmüştür ama PMAA'den hazırlanan interpolimer komplekslerinde termal kararlık sadece anhidrid oluşumu bölgesinde görülmüştür.

PVIm, PAA ve IPC'lerinin, PVIm, PMAA ve IPC'lerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları sırasıyla Çizelge 6.9 ve 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.9. PVIm, PAA ve IPC'lerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları. IPC₁ (pH 1.03) ,IPC₂ (IPC₁ suda bekletildikten sonra), IPC₃ (pH 4.90)

Polimer sistemi	Sıcaklık (°C)					Ağırlık kaybı 700 °C (%)
	Tmak ₁	Tmak ₂	Tmak ₃	Tmak ₄	Tmak ₅	
Saf PAA	263	287	316	408		87
Saf PVIm	164	243	429			96
IPC ₁	174	188	236	428		90
IPC ₂	203	253	276	377	436	87
IPC ₃	263	371	432			85

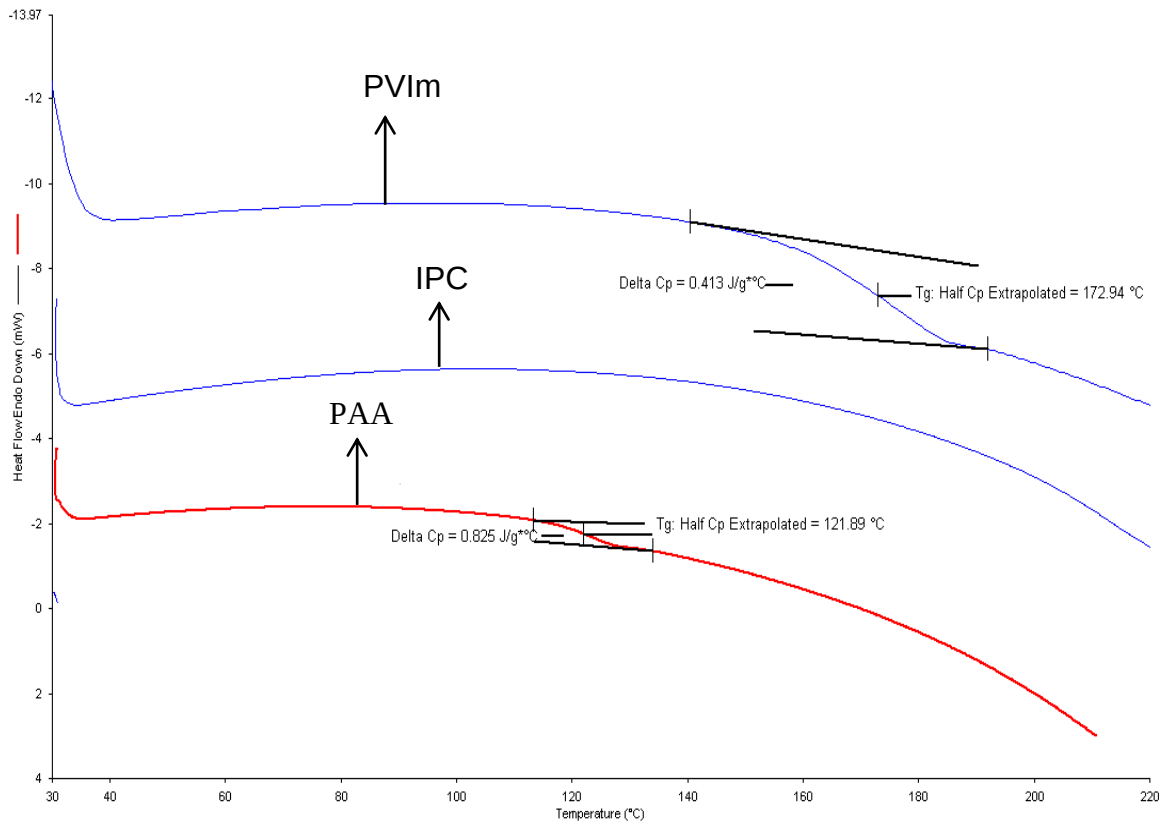
Çizelge 6.10. PVIm, PMAA ve IPC'lerinin maksimum bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları. IPC₁ (pH 1.34), IPC₂ (IPC₁ suda bekledildikten sonra), IPC₃ (pH 5.53)

Polimer sistemi	Sıcaklık (°C)				Ağırlık kaybı 700 °C (%)
	Tmak ₁	Tmak ₂	Tmak ₃	Tmak ₄	
Saf PMAA	178	230	283	435	93
Saf PVIm	164	243	429		96
IPC ₁	195	277	410	430	92
IPC ₂	217	234	412		91
IPC ₃	230	412			90

6.3.3.2 DSC Analizi

PVIm, PAA, PMAA ve IPC'lerin T_g sıcaklıklarını incelemek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 6.62 ve 6.63'e göre PVIm, PAA ve PMAA'nın camısı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 173, 122 ve 156 °C bulunmuştur. Bu değerler literatürde verilen değerler ile uyum göstermektedir (Luo vd., 1999; Huang vd., 2007). Ancak PVIm ve PAA'den hazırlanan IPC'lerin camısı geçiş sıcaklıkları net olarak gözlenmemiştir bu da VIm ve karboksilik grupları arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. PVIm ve PAA zincirleri çok sık bir birleri ile tutuldukları için esneklik göstermemişler ve bu IPC'lerin T_g sıcaklıkları gözlenmemiştir.

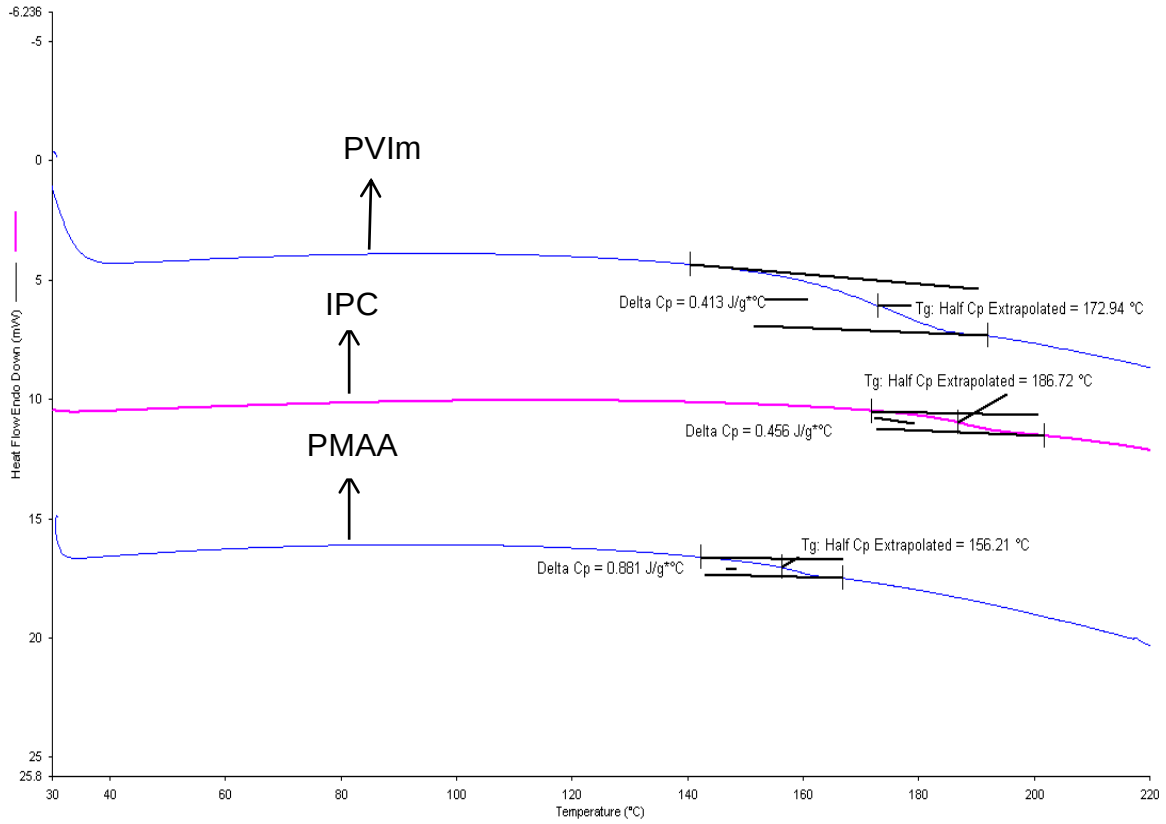
PVIm, PAA ve IPC'in DSC termogramı şekil 6.62'de verilmiştir.



Şekil 6.62. PVIm, PAA ve IPC'in DSC termogramı

PVIm ve PMAA'den hazırlanan IPC'i için 187 °C tek bir camısı sıcaklığı gözlenmiştir. Bu sıcaklık PVIm ve PMAA'nın T_g değerlerinden yüksek olduğu için PVIm ve PMAA birimleri arasında elektrostatik etkileşimlerin sonucu olarak tanımlanmıştır.

PVIm, PMAA ve IPC'in DSC termogramları şekil 6.63'de verilmiştir.



Şekil 6.63. PVIm, PMAA ve IPC'in DSC termogramı

6.3.4. Zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü ölçümleri

Polielektrolit komplekslerin zeta potansiyeli genellikle sistemin yüzey yükünü bulmak için incelenir. Özellikle ilaç taşıyıcı ve kontrollü salım sistemlerinde bu değer önemlidir. Yüzeye başka bir polimer adsorpsiyonu ile mikro veya nanokürecikli yüklü bir ilaç yüzey yükü değişimi literatürde yaygın olarak incelenmiştir. Bu ölçümler, genellikle bir matriks üzerine adsorpsiyonu sırasında yapılır ve yüzey yükü son kullanılan ürünün en iyi performansı için kontrol edilir.

PVIm, PAA'den farklı eklenme sıralarında elde edilen IPC'lerin yüzey yükü negatif değerlerde bulunmuştur. Bunun anlamı eklenme sırasına bağlı olmadan PVIm'un yüzeyine PAA kaplanmıştır. Bu deneylerin sonuçları Çizelge 6.11 ve 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.11. PAA ve PVIm'dan farklı eklenme sıralarında elde edilen IPC'lerin Zeta potansiyel ve Z- ortalama büyüklüğü

PVIm/PAA (hacim oranı)	Zeta Pot.(mV)		Z- ortalama büyüklüğü(nm) (cihaz tarafından okunan)	
	PAA'e PVIm eklenmiş IPC1	PVIm'a PAA eklenmiş IPC2	PAA'e PVIm eklenmiş IPC1	PVIm'a PAA eklenmiş IPC2
3:1	-43.5	-1.9	810.2	70.5
3:2	-32.7	-2.6	234.7	87.0
1:1	-32.3	-14.7	262.6	117.8
2:3	-8.0	-28.9	225.4	137.3
1:3	-2.5	-32.5	189.9	306.3

PVIm'u titrant olarak kullanıldığı zaman, PVIm ortamda fazladan bulunan PAA ile kaplanır ve PAA kaplı ve PVIm çekirdekli bir küre oluşturulur.

Reaksiyonda fazladan bulunan PAA miktarı arttıkça, eklenme sıralarına bağlı olmadan IPC1 ve IPC2 yapılarında negatif yüzey yük derecesi artmıştır. PAA için ekleme sırasının hiçbir önemi yoktur, negatif yüzey yüklerini taşımak için 1:1 PVIm:PAA kompleksleri bulunmuştur. Bu durum IPC'lerin yüzeyine ekleme sırasına bağlı olmadan PAA kaplandığını göstermiştir.

PAA fazladan veya az kullanıldığı sürece bütün IPC'ler negatif yüklüdür. PVIm:PAA oranı 3:2, 1:3 ve 3:1 olan IPC'ler için, negatif yük miktarı ekleme sırasına göre azalmıştır. Bu durum gösterir ki fazla olan PVIm miktarı arttıkça, IPC'lerin yapısının yüzeyine daha az PAA kaplanmaktadır.

PAA çözeltisi PVIm çözeltisine eklenerek hazırlanan örnekler için (IPC2) Çizelge 6.11'de görüldüğü gibi yukarıdan aşağıya doğru gittikçe komplekslerin Z-ortalama boyutlarında bir artış eğilimi vardır. Bu durum IPC yüzeyinde PAA'nin çoklu tabaka adsorpsiyonundan dolayı gerçekleşebilir.

PAA çözeltisine PVIm çözeltisi eklendiği zaman komplekslerin boyutu 1:3 bileşiminde azalırken 3:1 bileşiminde artmıştır. Buradan polimerlerin ekleme sırasının elde edilen IPC'lerin boyutunu etkilediği sonucu çıkartılmıştır.

Çizelge 6.12. PMAA ve PVIm'dan farklı eklenme sırasında elde edilen IPC'lerin zeta potansiyel ve Z-ortalama büyüklüğü

PVIm/PMAA (hacim oranı)	Zeta Pot.(mV)		Z-ortalama büyüklüğü(nm) (cihaz tarafından okunan)	
	PMAA'e PVIm eklenmiş IPC1	PVIm'a PMAA eklenmiş IPC2	PMAA'e PVIm eklenmiş IPC1	PVIm'a PMAA eklenmiş IPC2
3:1	-25.4	9.2	479.2	215.5
3:2	-19.8	2.5	233.3	123.2
1:1	-15.7	-13.9	166.6	137.7
2:3	2.6	-16.2	203.5	156.1
1:3	11.8	-19.9	262.9	756.2

PMAA ve PVIm'dan farklı eklenme sıralarında elde edilen IPC'lerin zeta potansiyel sonuçlarına göre, ortamda fazladan bulunan PMAA'nin miktarı arttıkça, IPC1 ve IPC2 yapılarında negatif yüzey yük derecesi artmıştır. Bu sonuçlara göre PVIm reaksiyon sırasında fazladan bulunan PMAA ile kaplanmıştır.

PVIm fazladan kullanılmadığı sürece bütün IPC'ler negatif yüklüdür. PVIm:PMAA oranı 2:3, 1:3, 3:1 ve 3:2 olan IPC'ler için, IPC'ler pozitif yüklüdür ve pozitif yük miktarı ortamda fazla olan PVIm miktarı arttıkça, IPC'lerin yapısının yüzeyine daha fazla PVIm kaplanmaktadır.

PMAA ve PVIm'dan elde edilen IPC'lerin boy dağılımı eklenme sırasından etkilenmektedir. PMAA çözeltisine PVIm çözeltisi eklediğinde (IPC1), 3:1 bileşiminin boyutu artmış ve 1:3 bileşiminde azalmıştır. PVIm çözeltisine PMAA çözeltisi eklendiği zaman (IPC2), 3:1 bileşiminin boyutu azalırken 1:3 bileşiminin boyutu artmıştır.

SONUÇLAR

- ❖ PVI_m/PAA ve PVI_m/PMAA arasında interpolimer kompleks oluşumunu incelemek için, pH-metrik titrasyon çalışmaları yapılmıştır, kompleksleşme sırasında pH'ın arttığı görülmüş ve kompleks maksimum değere ulaştıktan sonra PVI_m'un ortamdaki fazlalığı ile kompleksleşme reaksiyonu durmuş ve pH'ın değişmediği gözlenmiştir.
- ❖ Türbidimetrik titrasyonu kompleks oluşumunu makroskobik düzeyde incelemek için yapılmıştır. Kompleksleşme sırasında bulanıklığın arttığı görülmüştür. Kompleksin bitiş noktasından sonra fazladan eklenen titrantın seyreltme etkisi nedeni ile bulanıklığın azaldığı tespit edilmiştir.
- ❖ Kompleksleşmenin viskozimetrik titrasyonu yapılmıştır. Kompleksleşme sırasında viskozitenin azaldığı görülmüştür. Kompleksleşmenin tam olduğu PVI_m'un yüksek derişiminde görülmüş ve bu noktada ortamda PAA ve PMAA'nın bulunmadığı tespit edilmiştir.
- ❖ İletkenlik titrasyonu, kompleksleşmeyi daha detaylı incelemek için yapılmıştır, kompleksleşme sırasında H⁺ ve COO⁻ derişiminin azaldığı gözlenmiş ve kompleksin bitiş noktasından sonra iletkenlik sabit bir değere ulaşmış ve fazladan eklenen titrantın zayıf bir baz olarak iletkenliğe önemli bir katkıda bulunmadığı tespit edilmiştir.
- ❖ Floresans ölçümlerinde kompleks oluşurken emisyon spektrumlarında 500-540 nm aralığında yeni bir band oluşumu gözlenmiş ve titrantın eklenmesi ile yeni oluşan bandın şiddeti artmıştır. Bu titrasyonda kompleksin 1:1 stokiyometride tamamlandığı tespit edilmiş ve daha sonra fazladan eklenen titrantın seyreltme etkisi nedeni ile yeni oluşan bandın şiddeti azalmıştır. Titrasyonun sonunda eklenen titrantın floresans davranışına yakın bir davranış tespit edilmiştir. Sonuç olarak yeni oluşan bandın nedeni COO⁻ ve =NH⁺ gruplarının arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

- ❖ Komplekslerin yüzey enerjileri farklı pH'larda hesaplanmıştır düşük pH'larda hazırlanan komplekslerinde apolar Lifshitz-vander Waals bileşenin (γ_K^{LW}) değerleri yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin düşük pH'larda hazırlanan IPC'lerinde polimerler arası etkileşimlerin güçlü olmadığı tespit edilmiştir.
- ❖ ATR-FTIR sonuçları PAA ve PMAA'nın COOH grupları ve PVIm'un üçüncü pozisyonunda olan azot (N) atomu arasında elektrostatik etkileşimlerini kanıtlamıştır. Bu etkileşimler sonucu düzgün ve uyumlu yapılar elde edilmiştir.
- ❖ Termogravimetrik analizlerinde (TGA-DTG) düşük pH'lardan yüksek pH'lara doğru komplekslerde anhidrid oluşumunun yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Bunun sonucu düşük pH'larda hazırlanan IPC'lerinde elektrostatik etkileşimlerin daha etkin olmadığı tespit edilmiştir.
- ❖ Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizlerinde, PVIm ve PAA'den hazırlanan IPC'lerin camısı geçiş sıcaklıkları, PVIm ve PAA birimleri arasında güçlü elektrostatik etkileşimler nedeni ile PVIm ve PAA zincirleri çok sık bir birleri ile tutuldukları için esneklik göstermemişler ve bu IPC'lerin T_g sıcaklıkları gözlenmemiştir. PVIm ve PMAA'den hazırlanan IPC'i için 187 °C tek bir camısı sıcaklığı gözlemlendi bu sıcaklık PVIm ve PMAA'nın T_g değerlerinden yüksek olduğu için PVIm ve PMAA birimleri arasında elektrostatik etkileşimlerin sonucu olarak tanımlanmıştır.
- ❖ Son olarak, PVIm:PAA ve PVIm:PMAA'den farklı hacimsel oranlarda ve farklı eklenme sıralarında hazırlanan IPC'lerin zeta potansiyel ve Z-ortalama boyutları ölçülmüştür. Zeta potansiyel değerleri, PVIm ve PAA'den hazırlanan IPC'leri için eklenme sırasına bağlı olmadan PAA'nın PVIm yüzeyine kaplandığını göstermiştir. PAA çözeltisi PVIm çözeltisine eklenerek hazırlanan örnekler için (IPC2) yukarıdan aşağıya doğru gittikçe komplekslerin Z-ortalama boyutlarında bir artış eğilimi olduğunu ve bu durum IPC yüzeyinde PAA'nın çoklu tabaka adsorpsiyonunu göstermiştir. PAA çözeltisine PVIm çözeltisi eklendiği zaman komplekslerin boyutu eklenme sırasından etkilenmiştir. PVIm ve PMAA'den hazırlanan IPC'leri için zeta potansiyel değerleri ortamda fazladan bulunan polimerin IPC yüzeyine kaplandığını ve Z-ortalama boyutları eklenme sırasından etkilendiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abe, K., Ohno, H., Nii, A., Tsuchida, E., 1978. Calorimetric study on the formation of polymer complexes through electrostatic interaction and hydrogen bonding. *Makromol. Chem.* 179, 2043–2050.
- Abe, K., Ohno, H., Tsuchida, E., 1977, Phase-changes of polyion complex between poly(methacrylic acid) and a polycation carrying charges in chain backbone. *Makromolekulare Chemie Macromolecular Chemistry and Physics*, 178, 2285-2293.
- Amaiike, M.; Senoo, Y.; Yamamoto, H, 1998, Sphere, honeycomb, regularly spaced droplet and fiber structures of polyion complexes of chitosan and gellan. *Macromolecular Rapid Communications*, 19, 287-289.
- Brandrup, J. Immergut, E.H. 1989, *Polymer Handbook*, third ed., Wiley– Interscience, New York, , pp. 7–10.
- Brandrup, J. Immergut, E.H. 1989, *Polymer Handbook*, third ed., Wiley, New York PP VII/2-17.
- Baranovsky, V.Y., Kotlyarsky, I.V., Etlis, V.S., Kabanov, V.A., 1992, Template polymerization of methacrylic-acid in the presence of poly(ethylene glycol) and poly(*N*-vinylpyrrolidone) in benzene. *Eur. Polym. J.* 28, 1427–1432.
- Baranovsky, V. Yu.; Litmanovich, A. A.; Papisov, I. M. 1981, Quantitative studies of interaction between complementary polymers and oligomers in solutions. *European Polymer Journal*, 17, 969-979.
- Bakeev, K.N., Izumrudov, V.A., Kuchanov, S.I., Zezin, A.B., Kabanov, V.A, 1988, Kinetics and mechanism of the macromolecular exchange in a interpolyelectrolytic complex. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 300, 132- 135.
- Barck, K., Butler, M.F. 2005, Comparison of morphology and properties of polyelectrolyte complex particles formed from chitosan and polyanionic biopolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1581-1593.
- Bartkowiak, A., Hunkeler, D. 1999, Alginate-oligochitosan microcapsules: A mechanistic study relating membrane and capsule properties to reaction conditions. *Chem. Mater.*, 11, 2486-2492.
- Bartkowiak, A., Hunkeler, D, 2001, carrageenan-oligochitosan microcapsules: optimization of the formation process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 21, 285-298.
- Bekturov, E.A., Frolova, V.A., Bimendina, L.A., 1999, Swelling behaviour of a non-ionic poly(*n*-vinyl-2-pyrrolidone) gel in a linear poly(acrylic acid) solution. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 431–435.

- Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Gurny, R. 2004, Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 35-52.
- Berth, G., Dautzenberg, H. 2002, The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 47, 39-51.
- Bokias, G., Staikos, G., 1999, The study of the interpolymer hydrogen bonding interactions in aqueous solution, based on the isoionic dilution method. *Recent Res. Dev. Macromol. Res.* 4, 247–259.
- Budtova, T.V., Suleimenov, I.E., Frenkel, S.Y., 1994, Interpolymer complexformation of some nonionogenic polymers with linear and cross-linked polyacrylic-acid. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32, 281–284.
- Cárdenas, A., Argüelles-Monal, W., Goycoolea, F.M., Higuera-Ciapara, I., Peniche, C. 2003, Diffusion through membranes of the polyelectrolyte complex of chitosan and alginate. *Macromol. Biosci.*, 3, 535-539.
- Chavasit, V., and Torres, J. A. 1990, Chitosan-Poly(acrylic acid): Mechanism of Complex Formation and Potential Industrial Applications. *Biotechnol. Prog.*, 6, 2-6.
- Chavasit, V., Kienzle-Sterzer, C.A, Torres, J.A. 1988, Formation and characterization of insoluble polyelectrolyte complex: chitosan-poly(acrylic acid). *Polymer Bulletin*, 19, 223-230.
- Cooper, C.L., Dubin, P.L., Kayitmazer, A.B., Turksen, S., 2005, "Polyelectrolyte-protein complexes", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 10, 52-78.
- Commandur, B., Arneodo, C., Benoit, J. P., Thies, C., 1989., "A study of the viscosity of gelatin-based complex coacervates", *Controlled Release of Bioactive Materials*, Chicago, Abstract 132, 89.
- Çimen N. S., 2006, Proteinlerin poliakrilik asit ile suda çözünmeyen kompleksleri, Y. Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dautzenberg, H. 2000, Polyelectrolyte complex formation: Role of a double hydrophilic polymer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 1765-1773.
- Demeftahi MV, Frechet JMJ., 1988, Study of the compatibility of blends of polymers and copolymers containing styrene, 4-hydroxystyrene and 4-vinylpyridine. *Polymer* 29 477–82.
- Dubolazov, A.V., Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Lukmanova, D.M., Khutoryanskiy, V.V., 2004. Temperature effect on solution properties of interpolymer complexes based on poly(acrylic acid) and some cellulose ethers. *Euras. Chem. Technol. J.* 6, 299–303.

- DeLongchamp, D.M., Hammond, P.T., 2004. Highly ion conductive poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes from hydrogen bonding layer-by-layer assembly. *Langmuir* 20, 5403–5411.
- Eagland, D., Crowther, N.J., Butler, C.J., 1994. Complexation between polyoxyethylene and polymethacrylic acid—the importance of the molar mass of polyoxyethylene. *Eur. Polym. J.* 30, 767–773.
- Fleischer, C. A., Morales, A. R., Koberstein, J. T., 1994, Interfacial modification through end group complexation in polymer blends, *Macromolecules*, 27 379-385.
- Fujimori K, Trainor GT, Costigan MJ, 1984, Complexation and rate of polymerization of acrylic-acid and methacrylic-acid in the presence of poly(4-vinylpyridine) in dilute methanol solution. *J Polym Sci Polym Chem*, 22 2479–87.
- Fukuda, H., Kikuchi, Y. 1977, Polyelectrolyte complexes of sodium dextran sulfate with chitosan. *Makromol. Chem.*, 178, 2895-2899.
- Fyfe CA, Mc Kinnon MS. 1986, Investigation of the thermal degradation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) by high resolution ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 19, 1909-12.
- Gåserød, O., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G. 1998, Microcapsules of alginate chitosan I: A quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. *Biomaterials*, 19, 1815-1825.
- Geissler, U., Schulz, R.C., 1980, Polymeric charge – transfer complexes based on poly(vinyl-alcohol acetal), *Makromolekulare Chemie-Macromol Chem and Phys*, 181 1483-1494.
- Greenwald H.L. and Luskin L.S., 1980, In: *Handbook of water-soluble gums and resins.* (Davidson, R.L. Ed.), McGraw-Hill, New York, pp.17.1-17.19.
- Goosen, M.F.A., O'Shea, G.M., Gharapetian, H.M., Chou, S., Sun, A.M. 1984, Optimization of microencapsulation parameters: Semipermeable microcapsules as a bioartificial pancreas. *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 146- 150.
- Hugert, A., Caram-Lelham, N., Sondelöf, L. O., 1997, The effect of charge density and conformation on the polyelectrolyte complex formation between carrageenan and chitosan”, *Carbohydrate Polymers*, 34: 149-156.
- Huang YH, Lu J, Xiao CB. 2007 Thermal and mechanical properties of cationic guar gum/poly(acrylic acid) hydrogel membranes. *Polym Degrad Stab*; 92 1072–81.
- Huguet, M. L.; Groboillot, A.; Neufeld, R. J.; Poncelot, D.; Dellacherie, E. 1994, Hemoglobin encapsulation in chitosan/calcium alginate beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1427-1432.

- Hugerth, A., Caram-Lelham, N., Sundelöf, L.O. 1997, The effect of charge density and conformation on the polyelectrolyte complex formation between carrageenan and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 34, 149-156.
- Ikawa, T., Abe, K., Honda, K., Tsuchida, E., 1975. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 13, 1505–1514.
- Izumrudov, V.A., Kharenko, O.A., Kharenko, A.V., Gulaeva, Z.G., Kasaikin, V.A., Zezin, A.B., Kabanov, V.A. 1980, Behavior of non-stoichiometric polyelectrolyte complexes in aqueous salt solutions. *Vysokomol. Soedin A*, 22, 692-699.
- Izumrudov, V.A., Bronich, T.K., Saburova, O.S., Zezin, A.B., Kabanov, V.A. 1988, The influence of chain length of a competitive polyanion and nature of monovalent counterions on the direction of the substitution reaction of polyelectrolyte complexes. *Macromolecular Rapid Communication*, 9, 7- 12.
- Jaycox, G.D., Sinta, R., Smid, J., 1982. Complexes of polyacids with poly(vinylbenzocrownether)s and polyvinylbenzoglimes in water. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 20, 1629–1638.
- Jiang, M., Li, M., Xiang, M.L., Zhou, H., 1999. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding. *Adv. Polym. Sci.* 146, 121–196.
- Kabanov, V.A., Zezin, A.B. 1984, Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure and Applied Chemistry*, 56, 343- 354.
- Kabanov, V.A. 1994. In: Dubin, P., Bock, J., Davies, R.M., Schulz, D.N., Thies, C. (eds) *Macromolecular complexes in chemistry and biology*. Springer Verlag: Berlin, CH:10, pp:151.
- Karakane, H., Tsuyumoto, M., Maeda, Y., Satoh, K. Honda, Z. 1988, Separation of water-ethanol by pervaporation through polyelectrolyte complex composite membrane, in R. Bakish (Ed.), *Proc. Third Int. Conf. on Pervaporation*.
- Khutoryanskiy, V. V., Dubolazov, A.V., Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., 2004, Effects in the complex formation and blending of poly(acrylic acid) with poly(ethylene oxide) *Langmuir*, 20, 3785-3790.
- Khutoryanskiy, V.V., Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Dubolazov, A.V., 2004a, Effect of temperature on aggregation/dissociation behavior of interpolymer complexes stabilized by hydrogen bonds. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1946–1950.
- Khutoryanskiy, Vitaliy V., 2007, Hydrogen-bonded interpolymer complexes as materials for pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics* 334, 15–26.
- Knill, C.J., Kennedy, J.F., Mistry, J., Mirafteb, M., Smart, G., Grocock, M.R., Williams, H.J. 2004, Alginate fibres modified with unhydrolysed and

- hydrolysed chitosans for wound dressings. *Carbohydrate Polymers*, 55, 65–76.
- Koetz, J., Linow, K. J., Burkart, P., Li Ping, H., 1986., “Effects of charge density and structure of side-chain branching on the composition of polyanion-polycation complexes”. *Polymer*, 27, 10, 1574.
- Kurokawa, Y., Ueno, K., Yui, N., 1980. Reverse osmosis rejection of organic solute from aqueous solution by using cellulose acetate phthalatepolyvinylpyrrolidone membrane. *J. Colloid Interf. Sci.* 74, 561–563.
- Lee, K.Y., Park, W.H., Ha, W.S. 1997, Polyelectrolyte complexes of sodium alginate with chitosan or its derivatives for microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 425-432.
- Linda Gärdlund, Lars Wågberg, Magnus Norgren, 2007, , *Journal of Colloid and Interface Science* 312 237–246.
- Lohmeyer, JHGM., Kransen, G., Tan, Y. Y., Challa, P., 1975, Stereo-association between poly(methyl-methacrylate) and poly(methacrylic-acid)”, *J Polymer Sci C Polymer Lett* , 13 725-729.
- Lohmeyer, JHGM, Tan, Y.Y., Lako, P., Challa, G., 1978, Stereoselective association between isotactic poly(methylmethacrylate) and syndiotactic poly(methacrylic acid)”, *Polymer*, 19 1171-1175.
- Levine, I.N. 1995, *Physical Chemistry*. Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc.: New York, pp: 350-363.
- Maria Helena Ventura Cabral Ada, Benilde Jesus Vieira Saramago, and Anabela Catarino Fernandes, 1999, Estimation of the Surface Properties of Styrene-Acrylonitrile Random Copolymers from Contact Angle Measurements, *J Colloid Interface Sci* 217 94–106.
- Mariana Pintealaa, Tatiana Budtovab, Virginia Epured, Nina Belnikevich, Valeria Harabagiua, Bogdan C. Simionescu. 2005, Interpolymer complexes between hydrophobically modified poly(methacrylic acid) and poly(N-vinylpyrrolidone) *Polymer* 46 7047–7054.
- Mathur, A.M., Drescher, B., Scranton, A.B., Klier, J., 1998. Polymeric emulsifiers based on reversible formation of hydrophobic units. *Nature* 392, 367–370.
- Mazyar, N.L., Annenkov, V.V., Kruglova, V.A., 2000, “Acid-base properties of poly(1-vinylazoles) in aqueous solution”. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 49,12.
- Myung-Hak Lee, Myung-Kwan Chun, and Hoo-Kyun Choi, , 2008, Preparation of Carbopol/Chitosan Interpolymer Complex as a Controlled Release Tablet Matrix; Effect of Complex Formation Medium on drug Release Characteristics, *Arch Pharm Res* 31 932-937.

- McNeill IC, Sadeghi SMT. 1990, Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts. Part 1 Poly(acrylic acid). *Poly Deg Stab*, 29,233-246.
- McNeill, I.C., Ahmed, S., Memetea, L., 1995 , Thermal degradation of vinyl acetate-methacrylic acid copolymer and homopolymers. I. An FTIR spectroscopic investigation of structural changes in the degrading material. *Polym Degrad Stab*, 4, 423-433.
- Michaels, A.S., Miekka, R.G. 1961, Polycation-polyanion complexes: preparation and properties of poly (vinylbenzyltrimethyl ammonium)-poly(styrene sulfonate). *Journal of Physical Chemistry*, 65, 1765-1773.
- Mika Masaki & Kazuyoshi Ogawa & Etsuo Kokufuta, 2009, Unusual behavior in light scattering experiments of poly(*N*-vinylimidazole) prepared by precipitation polymerization *Colloid Polym Sci* 287 1405–1415.
- Michaels, A.S., 1968 “In: encyclopedia of polymer technology, vol. 16” , Wiley, New York, 169.
- Mitsumata, T., Suemitsu, Y., Fujii, K., Fujii, T., Taniguchi, T., Koyama, K. 2003, pH response of chitosan, kappa-carrageenan, carboxymethyl cellulose sodium salt complex hydrogels. *Polymer*, 44, 7103-7111.
- Mi, F.L., Shyu, S.S., Tee, S.T., Wong, T.B. 1999, Kinetic study of chitosantripolyphosphate complex reaction and acid-resistive properties of the chitosan-tripolyphosphate gel beads prepared by in-liquid curing method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37, 1551-1564.
- Molina, M.J., Gomez-Anton, M.R., Pierola, I.F. 2004, Factors Driving the Protonation of Poly(*N*-vinylimidazole) Hydrogels, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 2294–2307.
- Mulvaney, J.E., Brand, R.A., 1980. "Synthesis of electron-acceptor monomers and their co-polymers with *n*-vinylcarbazole", *Macromolecules*, 13 244-248.
- Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., 2000. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly(vinyl ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 381–384.
- Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Kan, V.A., Sergaziev, A.D., Shaikhutdinov, E.M., 2001. Effect of hydrophobic interactions on complexing behavior of vinyl ether copolymers. *Polym. Sci. B* 43, 289–293.
- Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Sergaziyev, A.D., 2002 ,Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethylene glycol with poly(acrylic acid). *Colloid Polym. Sci.* 280, 282–289.
- Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Sarybayeva, G.S., Dubolazov, A.V., 2003. pH-effects in the complex formation of polymers. Part I. Interaction of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide). *Eur. Polym. J.* 39 1687–1691.

- Mun, G.A., Khutoryanskii, V.V., Nam, I.K., Nurkeeva, Z.S., Kudaibergenov, S.E., 1998. Complex formation between linear and cross-linked vinyl isobutyl ether acrylic acid copolymers and poly(ethylene glycol vinyl ether). *Vysokomolek. Soed. Ser. A & Ser. B* 40, 1403–1406.
- Nakajima, A., Sato, H. 1972, Phase relationships of an equivalent mixture of sulfated polyvinyl alcohol and aminoacetylated polyvinyl alcohol in microsalt aqueous-solution. *Biopolymers*, 11, 1345.
- Nakajima, A., SHINODA, K. 1977, Permeation Properties of Glycol Chitosan-Mucopolysaccharide Complex Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1249-1255.
- Nguyen, T.Q. (1986), “Interactions of human hemoglobin with high-molecular-weight dextran sulfate and diethylaminoethyl dextran”, *Makromol. Chem.*, 187, 11, 2567-2578.
- Nikolaeva, O., Budtova, T., Alexeev, V., Frenkel, S., 2000, “Interpolymer complexation between polyacrylic acid and cellulose ethers: formation and properties”, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 38 1323-1330.
- Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., Khutoryanskiy, V. V., 2003 “Interpolymer complexes of water-soluble non-ionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications”, *Macromolecule Bioscience* , 3 283-295.
- Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Zotov, A.A., Mangazbaeva, R.A., 2000, Interpolymer complexes of poly(vinyl ether) of ethylene glycol with poly(carboxylic acids) in aqueous, alcohol and mixed solutions. *Polymer* 41, 7647 7651.
- Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., 2001a, Interpolymer complexes of poly(glycol vinyl ethers) and related composite materials. *Polym. Sci. Ser. B* 43, 148–157.
- Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Sergaziev, A.D., 2001b, Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. Part 1. Effect of low molecular salts and phenols additives. *Eur. Polym. J.* 37, 1233–1237.
- Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., 2003a, Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications. *Macromol. Biosci.* 3 283–295.
- Nurkeeva, Z.S., Mun, G.A., Khutoryanskiy, V.V., Bitekenova, A.B., Dubolazov, A.V., Esirkegenova, S.Z., 2003b, pH effects in the formation of interpolymer complexes between poly(*N*-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid) in aqueous solutions. *Eur. Phys. J. E* 10 65–68.
- Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, M. T., 1979, *Polymer-polymer miscibility*, Academic Press, New York, 206-211.

- Orazzhanova, L.K., Yashkarova, M.G., Bimendina, L.A., Kudaibergenov, S.E., 2003. Binary and ternary polymer–strontium complexes and the capture of radioactive strontium-90 from the polluted soil of the Semipalatinsk nuclear test site. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 759–764.
- Papisov, I.M., Litmanovich, A.A., 1988, Molecular “recognition” in interpolymer interactions and matrix polymerization. *Adv. Polym. Sci.* 90 139–179.
- Papisov, I.M., Baranovskii, V.Y., Sergieva, E.I., Antipina, A.D., Kabanov, V.A., 1974, Thermodynamics of formation of complexes of polymethacrylic and polyacrylic acids with poly(ethylene glycols)—calculation of decomposition temperatures of complexes of oligomers and matrices. *Vysokomolekul. Soedin. Ser. A* 16, 1133–1141.
- Pergushov, D.V., Izumrudov, V.A., Zezin, A.B., Kabanov, V.A. 1993, Effect of low molecular mass salts on the behavior of water soluble non-stoichiometric polyelectrolyte complexes. *Vysokomol. Soedin A*, 35, 844-849.
- Permyakova, N., Zheltonozhskaya, T., Strilchik, N., Zagdanskaya, N., Momot, L., Syromyatnikov, V., 2003. Polymer–colloid complexes in three-component system: poly(styrene-*alt*-maleic acid)–poly(ethylene oxide)–silica sol in aqueous medium. *Macromol. Symp.* 203, 247– 258.
- Philipp, B., Dautzenberg, H., Linow, K.J., Kötz, J., Dawydoff, W. 1989, Polyelectrolyte complexes- recent developments and open problems. *Progress in Polymer Science*, 14, 91-172.
- Philipp, B., Hong, L.T., Linow, K.J., Cowie, J.M.G. 1981, Polysalt formation with poly(carboxylic acid)s. *European Polymer Journal*, 17, 615-618.
- Philipp, B., Hong, L.T., Dawydoff, W., Linow, K.J., Arnold, K. 1980, Über Symplexe von Cellulosederivaten. 7. Mitt. Untersuchungen zum Einfluss der Ladungsdichte auf das Verhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen in der Simplex fällung. *Acta Polymerica*, 31, 592-595.
- Polowinski, S., 2002. Template polymerisation and co-polymerisation. *Prog. Polym. Sci.* 27, 537–577.
- Polk, A., Amsden, B., De Yao, K., Peng, T., Goosen, M.F.A. 1994, Controlled release of albumin from chitosan-alginate microcapsules. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 83, 178-185.
- Qu X, Wrzyszczyński A, Pielichowski K, Pielichowski J, Adamczak E, Morge S, Lindehn LAs, Rabek JF. 1997, Polymerization of chitosan}acrylic salt for use in dentistry. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 34A, 881-99.
- Rivas, B.L., Moreno-Villoslada, I., 1998. Chelation properties of polymer complexes of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide), and poly(acrylic acid) with poly(*N,N*-dimethylacrylamide). *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1153–1160.
- Rogachova, B., Zezin, A.B., Kargin, V.A., 1970, "Interaction of polymeric acids and polymeric bases", *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Section B*, 12 526.

- Schatz, C., Lucas, J.-M., Viton, C., Domard, A., Pichot, C., and Delair T. 2004, Formation and Properties of Positively Charged Colloids Based on Polyelectrolyte Complexes of Biopolymers. *Langmuir* 20, 7766-7778.
- Shuping Jin, Mingzhu Liu, Shilan Chen, Yong Chen, 2005, Complexation between. poly(acrylic acid) and poly(vinylpyrrolidone): Influence of the molecular weight of poly(acrylic acid) and small molecule salt on the complexation, *European Polymer Journal* 41, 2406–2415.
- Shulga, G., Rekner, F., Varshavan, J., 2001. Lignin-based interpolymer complexes as a novel adhesive for protection against erosion of sandy soil. *J. Agric. Eng. Res.* 78, 309–316.
- Simsek-Ege, F.A., Bond, G.M., Stringer, J. 2003, Polyelectrolyte complex formation between alginate and chitosan as a function of pH. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 346-351.
- Smith, K.L., Winslow, A.E., Petersen, D.E., 1959. Association reactions for poly(alkylene oxides) and polymeric poly(carboxylic acids). *Ind. Eng. Chem.* 51, 1361–1364.
- Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. 2004, Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes in fuel cells. *Macromolecules*, 37, 2233-2239.
- Starodubtsev, S.G., 1991. Collapse of slightly charged networks of polymethacrylic acid in the presence of polyethylene-glycol. *Vysokomolek. Soed. Ser. B* 33, 5–7.
- Staikos, G., Karayanni, K., Mylonas, Y., 1997. Complexation of polyacrylamide and poly(*N*-isopropylacrylamide) with poly(acrylic acid). The temperature effect. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 2905–2915.
- Sukhishvili, S.A., Granick, S., 2000. Layered, erasable, ultrathin polymer films. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9550–9551.
- Sulzberg, T., Cotter, R.J., 1970. "Charge-transfer complexing in polymer mixtures. Acceptor polymers from nitrophthalic acids and their mixtures with donor polymers from aryliminodiethanols", *J. Polymer Sci. A-1- Polymer Chem*, 8, 2747.
- Susanna Holappa, 2005, Complexation of Poly(ethylene oxide)-*block*-poly(methacrylic acid) in Aqueous Medium, , Helsinki Finland.
- Thu, B., Espevik, T., Smidsrød, O., Soon-Shiong, P., Skjåk-Bræk, G. 1996, Alginate polycation microcapsules II. Some functional properties. *Biomaterials*, 17, 1069-1079.
- Thünemann, Andreas F., Müller, Martin, Dautzenberg, Herbert, Joanny, Jean-François, Löwen, Hartmut., 2004, Polyelectrolyte complexes. *Adv. Polym. Sci.*, 166, 113-171.

- Tsuchida, E., Takeoka, S., 1994, "Interpolymer Complexes and Their Ion-Conduction", *Macromolecular complexes in chemistry and biology*, Eds: Dublin, Bock, Davis, Schuls, Thies, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 183-185.
- Tsuchida, E., Abe, K., 1982. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes. *Adv. Polym. Sci.* 45, 1–147.
- Tsuchida, E., Osada, Y., Ohno, H., 1980, Formation of interpolymer complexes. *J. Macromol. Sci.-Phys. B* 17, 683–714.
- Tsuchida, E., Osada, Y., 1974., "The role of the chain length in the stability of polyion complexes"., *Makromol. Chem.*, 175, 2, 593-601.
- Tsuchida, E., Osada, Y., Sanada, K. 1972, Interaction of poly(styrene sulfonate) with polycations carrying charges in the chain backbone. *Journal of Polymer Science A*, 10, 3397-3404.
- Vandegrampel HT, Tan YY, Challa G., 1991, Template polymerization of N-vinylimidazole along poly(methacrylic acid) in water. 3. Molecular weights of the formed polymers. *Macromolecules* 24, 3773–8.
- Vasheghani B,F. Rajabi H., Ahmadi M. H, Nouhi S., 2006, Stability and thermodynamic parameters of some selective intermacromolecular complexation, *Polymer Bulletin* 56,395–404.
- Xiaofeng Luo, S. H. Goh, S. Y. Lee., 1999, Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers. *Macromol. Chem. Phys* 200, 399–404.
- Yale L. Meltzer(editor), 1972, *Water-soluble polymers; technology and applications*.
- Yan, X.L., Khor, E., Lim, L.Y. 2001, Chitosan-alginate films prepared with chitosan of different molecular weight. *Journal of Biomedical Material Research*, 58, 358-365.
- Yao, K.D., Tu, H., Cheng, F., Zhang, J.W., Liu, J. 1997, pH sensitivity of the swelling of a chitosan-pectin polyelectrolyte complex. *Angew Makromol. Chem.*, 245, 63-72.
- Yolaçan B., 2007, Factors affecting polyelectrolyte complex formation in aqueous solutions of sodium alginate/chitosan, Y. Lisans Tezi, HÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zauresh S. Nurkeeva,¹ Grigoriy A. Mun,² Vitaliy V. Khutoryanskiy, 2003, Interpolymer Complexes of Water-Soluble Nonionic Polysaccharides with Polycarboxylic Acids and Their Applications, *Macromol. Biosci* 3 283–295.
- Zeizin, A.B., Rogachova, B., Kovavov, V.A., Kargin, V.A., 1972, Cooperative interaction of synthetic polyelectrolytes in aqueous-solutions, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Section A*, 14 772.

Zezin, A.B., Kabanov, V.A. 1982, New form of polyelectrolytes: water soluble complexes. *Usp Khim*, 51, 1447-1483.

Zhou X, Goh SH, Lee SY, Tan KL., 1997, Interpolymer complexation between poly(vinylphosphonic acid) and poly(vinylpyridine)s. *Polymer* 38, 5333–8.