

**POLİ(VİNİL ALKOL)/KAPPA KARAGİNAN
VE POLİ(VİNİL ALKOL)/İOTA KARAGİNAN
İTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE RADYASYONLA ETKİLEŞİMİ**

Ömer KANTOĞLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2006
ANKARA**

Ömer KANTOĞLU tarafından hazırlanan RADYASYONLA POLİ(VİNİL ALKOL)/KAPPA KARAGİNAN ve POLİ(VİNİL ALKOL)/İOTA KARAGİNAN İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Oya ŞANLI
Üye : Prof. Dr. Olgun GÜVEN
Üye : Prof. Dr. Bekir SALİH
Üye : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN
Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Tarih : 10/07/2006

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

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ömer KANTOĞLU

**POLİ(VİNİL ALKOL)/KAPPA KARAGİNAN
VE POLİ(VİNİL ALKOL)/İOTA KARAGİNAN
İTERPOLİMER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE RADYASYONLA ETKİLEŞİMİ
(Doktora Tezi)**

Ömer KANTOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2006

ÖZET

Çözeltiden film hazırlama metoduyla bir seri poli(vinil alkol) (PVA) ile kappa-(KC) ve iota-karaginan (IC) interpolimer kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen interpolimer kompleksleri Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA-DTG), X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), değme açısı analizleri ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. KC ve IC'nin hangi metal tuzu olduğu ve kaynağının türü XRF tekniği kullanılarak *Euchema* türü ve potasyum tuzu olduğu belirlenmiştir. FT-IR ve Raman çalışmaları, PVA, KC ve IC'nin hidroksil grupları arasında hidrojen bağı etkileşiminin olduğunu göstermiştir. Yine FT-IR ve Raman çalışmalarından, ester sülfat ve eter grupları arasında ise herhangi bir etkileşimin olmadığı görülmüştür. Hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksi filmlerinin yüzey enerji bileşenleri değme açısı ölçümlerinden hesaplanmış, yüzey morfolojileri ise AFM ile belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin gama ışınlarına maruz bırakılmasıyla, iyonlaştırıcı radyasyonun (γ -ışınları) kompleks oluşumu, ısı kararlılık, yüzey enerjisi ve yüzey morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Işınlama sonuçlarına göre, 10

kGy ışınlanan % 17 KC ve IC içeren PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksleri, en iyi kompleksleşme oranına ve ısı kararlılığına sahip olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 201
Anahtar Kelimeler : İnterpolimer kompleksi, radyasyon, poli(vinil alkol),
kappa karaginan, iota karaginan, hidrojen bağı
Sayfa Adedi : 177
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

**PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INTERACTION WITH
RADIATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)/KAPPA CARRAGEENAN
AND POLY(VINYL ALCOHOL)/IOTA CARRAGEENAN
INTERPOLYMER COMPLEXES**

(Ph. D. Thesis)

Ömer KANTOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2006

ABSTRACT

A series of interpolymer complexes based on poly(vinyl alcohol) (PVA) with kappa-carrageenan (KC) and iota-carrageenan (IC) were prepared by solution casting method. The interpolymer complexes thus obtained were characterized by using X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle measurements and atomic force microscopy (AFM). The source and the metal salt type of KC and IC used in this study have been found to be *Eucheuma* type and potassium salt by using XRF. FT-IR and Raman studies indicate that there are hydrogen bonding interactions between the hydroxyl groups of PVA, KC and IC. There is no indication on the hydrogen bonding interactions of ester sulfate and ether groups of KC and IC with hydroxyl group of PVA followed by FT-IR and Raman techniques. Surface energy components of PVA/KC and PVA/IC interpolymer complex films have been calculated from contact angle measurements. Surface morphology of these films has been examined by AFM. Under the influence of gamma rays, the effect of ionizing radiation (γ -rays) on the complex formation, thermal stability, surface energy and surface

morphology have been investigated. According to irradiation results, 17 % KC and IC contents of PVA/KC and PVA/IC interpolymer complexes irradiated to 10 kGy have been found to be the best complexing ratio, the most thermally stable.

Science Code	: 201
Key Words	: Interpolymer complex, radiation, poly(vinyl alcohol), kappa carrageenan, iota carrageenan, hydrogen bonding
Page Number	: 177
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgilerinden yararlandığım, sürekli desteğini arkamda hissettiğim değerli hocam sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Doktora tezim sırasında ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Baki ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez konumun belirlenmesi, çalışmaların yorumlanması ve bilimsel değerlendirilmesinde desteğini sürekli hissettiren hocam sayın Prof. Dr. OLGUN GÜVEN'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez yazımı sırasında tüm şekillerin düzenlenmesini üstlenen sevgili Bl. Uzm. Serkan DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili arkadaşlarım Pınar ve Cengiz KAVAKLI'ya en sıkışık zamanlarımda hep yanımda olup, bana verdikleri destek ve yardımları için sonsuz teşekkür ederim.

Molekül ağırlığı analizlerinde yardımcı olan sayın Doç. Dr. Murat ŞEN'e teşekkür ederim.

Sevgili eşim Yaprak KANTOĞLU'na bir an olsun motivasyonumumu kaybetmemem için gösterdiği çaba, destek ve de en önemlisi sıkıntılara katlanarak bana moral aşılayıp, pozitif düşünmemi sağladığı için sonsuz teşekkür ederim.

Tüm aileme ve özellikle de kaybettiğim babama, benim bugünlere gelmemi sağladıkları ve bana kazandırdıkları her şey için minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ	7
2.1 İnterpolimer Komplekslerinin Sınıflandırılması	8
2.1.1 Polielektrolit kompleksler	8
2.1.2. Hidrojen bağlı kompleksler	9
2.1.3. Stereo kompleksler	12
2.1.4. Yük transfer kompleksleri	13
3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	14
3.1. Karaginanlar	14
3.2. Poli(vinil alkol) (PVA)	16
4. POLİMERLERİN RADYASYON KİMYASI	18
4.1. Radyasyonun Polimerlerle Etkileşimi	18
4.1.1. Serbest radikal reaksiyonları	19
4.1.2. Oksijen etkisi	20
4.1.3. Sıcaklık etkisi	20
4.1.4 Radyasyonun kimyasal yapı ve mekanik özelliklere etkisi	21
4.2. Yüzey Özelliklerinde Değişimler	21
4.2.1. Yüzey pürüzlülüğünde değişimler	21
4.2.2. Yüzey hidrofiliği veya hidrofobikliğindeki değişimler	22

Sayfa

5. X-IŞINLARI FLORESANS SPEKTROMETRİSİ (XRF)	23
6. FOURİER TRANSFORM İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ	24
6.1. FT-IR Spektroskopisiyle Hidrojen Bağı Tayini	25
7. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	27
8. YÜZEY ANALİZİ	29
8.1. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri	29
8.1.1. Fiziksel karakterizasyon	29
8.1.2. Kimyasal karakterizasyon	30
8.2. Yüzey Kirlenmesi	30
8.3. Değme Açısı Teori ve Hesaplamaları	31
9. ATOMİK KUVVET MİKROSKOPİSİ (AFM)	35
10. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC)	36
11. DENEYSEL KISIM	37
11.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
11.2. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Kompleksi Filmlerinin Hazırlanması	37
11.3. X-Işınları Floresans spektrometresi (XRF).....	38
11.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	38
11.5. Fourier Transform Raman Spektroskopisi (FT-Raman)	38
11.6. Dağılımlı (Dispersive) Raman Spektroskopisi	38
11.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	39
11.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
11.9. Değme Açısı Ölçümü	39
11.10. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	40
12. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
12.1. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Kompleksleri	41
12.2. X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF) ile Tür Tayini	41
12.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	43
12.3.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri	43

Sayfa

12.3.2. Işınlanmış PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer komplekslerinin yapısal analizleri	53
12.4. PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Komplekslerinin Raman Spektroskopisiyle Yapısal Analizleri	63
12.5. PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Komplekslerinin Dağılımlı (Dispersive) Raman Spektroskopisiyle Yapısal Analizleri	71
12.5.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri	71
12.5.2. Işınlanmış PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri	74
12.6. Differansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	84
12.6.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin DSC analizleri	84
12.6.2 PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin ısı geçişlerine radyasyonun etkisi	89
12.7. Termogravimetrik Analizler	102
12.7.1. PVA ile KC ve IC interpolimer komplekslerinin TGA ve DTG analizleri	102
12.7.2. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin ısısal kararlılıklarına radyasyonun etkisi	113
12.8. Değme Açısı Ölçümleri	127
12.8.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yüzey ölçümleri	127
12.8.2. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yüzey özelliklerine radyasyonun etkisi	131
12.9 Atomik Kuvvet Mikroskopisi	136
12.9.1. AFM ile yüzey analizleri	136
12.9.2. Işınlamanın yüzey özelliklerine etkisi	138
13. SONUÇLAR.....	143
KAYNAKLAR.....	146
ÖZGEÇMİŞ.....	154

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen bağıyla interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri.....	11
Çizelge 2.2. Hidrojen bağı sınıflandırması.....	12
Çizelge 6.1. A-H...B molekülünde görülen başlıca absorpsiyon titreşimleri (cm^{-1})	26
Çizelge 8.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C 'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m^2)	32
Çizelge 12.1. KC ve IC'ye ait absopsiyon bantları.....	43
Çizelge 12.2. PVA'ya ait absopsiyon bantları.....	44
Çizelge 12.3. 0, 15, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait -OH bant maksimum değerleri (cm^{-1} raman kayması).....	83
Çizelge 12.4. PVA/KC ve PVA/IC karışımlarına ait başlangıç bozunma ve maksimum bozunma sıcaklığının KC ve IC oranı ile değişimi.....	107
Çizelge 12.5. Değişik doz değerlerinde ışınlanan PVA/KC interpolimer komplekslerinin başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklıkları	118
Çizelge 12.6. Değişik doz değerlerinde ışınlanan PVA/IC interpolimer komplekslerinin başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklıkları	118
Çizelge 12.7. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin değme açıları	128
Çizelge 12.8. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2)	129
Çizelge 12.9. 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m^2).....	133

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Poli(vinil alkol)'ün sentez reaksiyonu.....	17
Şekil 12.1. KC'ye ait XRF spektrumu.....	42
Şekil 12.2. IC'ye ait XRF spektrumu.....	42
Şekil 12.3. FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	44
Şekil 12.4. FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	45
Şekil 12.5. KC konsantrasyonuna bağlı olarak PVA/KC interpolimer kompleks karışımındaki sülfat ester grupları titreşim bandındaki değişim. (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	47
Şekil 12.6. IC konsantrasyonuna bağlı olarak PVA/IC interpolimer kompleks karışımındaki sülfat ester grupları titreşim bandındaki değişim. (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	48
Şekil 12.7. FT-IR spektrumları (a) % 17 KC (b) KC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)	50
Şekil 12.8. FT-IR spektrumları (a) % 17 IC, (b) IC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)	51
Şekil 12.9. PVA ile κ -karaginanın (a) ve ι -karaginanın (b) intermoleküler etkileşim mekanizmasının şematik gösterimi.....	52
Şekil 12.10. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf PVA'e ait FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 12.11. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf KC'ye ait FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 12.12. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf IC'ye ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 12.13. 10 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 12.14. 10 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	60
Şekil 12.15. 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 KC'ye ait FT-IR spektrumları.....	61
Şekil 12.16. 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 IC'ye ait FT-IR spektrumları.....	62
Şekil 12.17. FT-Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) KC....	65
Şekil 12.18. FT-Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) IC.....	66
Şekil 12.19. PVA/KC ve PVA/IC örneklerinde % KC ve IC ile raman kayma değerlerinin değişimi.....	67
Şekil 12.20. FT-Raman spektrumları (a) % 17 KC, (b) KC, (c) (b)-(a), (b) saf PVA, (e) (c)-(d)	69
Şekil 12.21. FT-Raman spektrumları (a) % 17 IC, (b) IC, (c) (b)-(a), (c) saf PVA, (e) (c)-(d)	70
Şekil 12.22. Dağılımlı Raman Spektrumları(a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	72
Şekil 12.23. Dağılımlı Raman Spektrumları(a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	73
Şekil 12.24. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf PVA'ya ait Raman spektrumları.....	75
Şekil 12.25. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf KC'ye ait Raman spektrumları.....	76
Şekil 12.26. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf IC'ye ait Raman spektrumları.....	77
Şekil 12.27. 10 kGy ışınlanmış PVA/KC örneklerine ait Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	78
Şekil 12.28. 10 kGy ışınlanmış PVA/IC örneklerine ait Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	79
Şekil 12.29. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış %17 KC içeren örneklerle ait Raman spektrumları.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 12.30. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış %17 IC içeren örneklerle ait Raman spektrumları.....	82
Şekil 12.31. (a) Film PVA, (b) toz PVA örneklerinin DSC termogramları.....	85
Şekil 12.32. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC), (e) KC.....	87
Şekil 12.33. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	88
Şekil 12.34. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait DSC termogramları.....	91
Şekil 12.35. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait DSC termogramları.....	92
Şekil 12.36. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait DSC termogramları.....	93
Şekil 12.37. 10 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (b) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	94
Şekil 12.38. 25 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	95
Şekil 12.39. 50 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	96
Şekil 12.40. 10 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (d) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	97
Şekil 12.41. 25 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	98
Şekil 12.42. 50 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (b) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	99

Şekil	Sayfa
Şekil 12.43. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış 17% KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları.....	100
Şekil 12.44. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları.....	101
Şekil 12.45. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	103
Şekil 12.46. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DTG termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC.....	104
Şekil 12.47. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	105
Şekil 12.48. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC.....	106
Şekil 12.49. PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait başlangıç bozunma sıcaklığının KC ve IC miktarı ile değişimi.....	108
Şekil 12.50. PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait maksimum bozunma sıcaklığının KC ve IC miktarı ile değişimi.....	108
Şekil 12.51. (a) Oda sıcaklığı, (b) 200 °C, (c) 275 °C, (d) 300 °C'ye ısıtılmış %17 KC örneğine ait FT-IR spektrumları.....	110
Şekil 12.52. (a) Oda sıcaklığı, (b) 200 °C, (c) 275 °C, (d) 300 °C'ye ısıtılmış %17 IC örneğine ait FT-IR spektrumları.....	112
Şekil 12.53. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait TGA termogramları.....	114
Şekil 12.54. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait TGA termogramları.	115
Şekil 12.55. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait TGA termogramları.....	116
Şekil 12.56. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait DTG termogramları.....	119
Şekil 12.57. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait DTG termogramları.....	120

Şekil	Sayfa
Şekil 12.58. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait DTG termogramları.....	121
Şekil 12.59. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları.....	123
Şekil 12.60. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine TGA termogramları.....	124
Şekil 12.61. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC interpolimer komplekslerine DTG termogramları.....	125
Şekil 12.62. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine DTG termogramları.....	126
Şekil 12.63. $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ oranlarının, KC ve IC'nin kütlece yüzdesiyle değişimi.....	130
Şekil 12.64. 10 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerinin kütlece KC ve IC değişimiyle $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ oranının değişimi.....	135
Şekil 12.65. % 17 KC-IC içeren örneklerin dozla $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ oranındaki değişimi.....	136

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 12.1. Film yüzeyine damlatılan sıvı ve değme açısı hesaplaması.....	128
Resim 12.2. % 17 KC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	137
Resim 12.3. % 17 IC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	138
Resim 12.4. 50 kGy ışınlanmış KC'ye ait değişik büyütmelerdeki AFM topoğrafik (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	139
Resim 12.5. 50 kGy ışınlanmış IC'ye ait değişik büyütmelerdeki AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	140
Resim 12.6. 50 kGy ışınlanmış % 17 KC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	141
Resim 12.7. 50 kGy ışınlanmış % 17 IC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri.....	141

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

ι

κ

Açıklamalar

İota

Kappa

Kısaltmalar

PVA

KC

IC

FT-IR

DSC

TGA

DTG

AFM

T_g

T_m

°C

Açıklamalar

Poli(vinil alkol)

Kappa karaginan

İota karaginan

Fourier Transform Infrared

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Termogravimetrik Analiz

Diferansiyel Termogravimetrik Analiz

Atomik Kuvvet Mikroskopisi

Camsı geçiş sıcaklığı

Erime sıcaklığı

Santigrad

1. GİRİŞ

İnterpolimer kompleksleşmesi, ikincil bağlanma kuvvetleri (hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi ...vb.), sterik faktörler, çözünme ve polimer zincirlerinin iç içe geçmesi sonucunda gözlenmektedir. Polimerlerin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri, polimer zincir yapısı ve özelliklerini tanımlamada önemli bir etkidir. Polimerler arası bu etkileşimlerin önemine rağmen, sentetik ve doğal polimerlerin etkileşimi ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır [1-5]. Sentetik polimerler, biyopolimerlere göre daha basit makromoleküler yapıya sahip olduklarından zincirler arası etkileşimler daha kolay anlaşılabilir. Bu nedenle, polimer zincirleri arasındaki etkileşimin artması için zincirde hangi fonksiyonel grubun bulunması gerektiği, sentetik makromoleküllerin kompleksleşme mekanizmalarıyla ilgili yürütülen çalışmalar sonucunda belirlenmektedir. Kopolimer, polimer karışımı yada interpolimer kompleks hazırlama çalışmalarının tamamı belirli bir uygulamada kullanılacak polimerin zayıf ya da istenmeyen bir özelliğini iyileştirmek amacıyla yapılmaktadır. Bu sayede uygulama sahasında aranılan özelliğe sahip bir malzeme elde edilmektedir [6-12].

Proton verici polimerler olarak 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 arkadaşlarınca yapılan çalışmada da 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 [13].

Polisakaritler aynı zamanda biyolojik dokularla da oldukça uyum göstermektedir. Bu özelliğinden yararlanılarak bir çok eklem rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Bonassar ve arkadaşlarınca yapılan çalışmalarda eklem yerlerindeki zamanla tahrip olan kıkırdak, doku kültürü tekniği kullanılarak sodyum aljinat içerisindeki kolajenle tamir edilmiştir. Belirli oranlarda kolajen içerisine çeşitli hayvanlardan alınan kıkırdak eklenmiştir. Sonrasında da sodyum aljinat ve CaSO_4 eklenerek jel yapı oluşturulmuştur [14-16].

Çaykara ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada poli(etilen oksit) (PEO) ile sodyum aljinatın (NaAlg) oluşturduğu karışımlarının yüzey, ısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda PEO'nun NaAlg ile $-\text{OH}$ ve C-O-C bandları üzerinden etkileştiği, karışımların ısı kararlılığının NaAlg ile çok az etkilendiği, fakat PEO'in kristallenebilirliğinin etkilediğini belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada yüzeyde mikroskopik faz ayrımlarının olduğunu atomik kuvvet mikroskobu tekniğini kullanarak belirmişlerdir [17]. Yine aynı araştırmacıların poli(vinil pirrolidon) ve poly(vinil alkol)'un sodyum aljinatla karışımlarının hazırlanması çalışmalarında yüzey özelliklerini incelemişler, yüzeyin bazik karakter taşıdığını ve faz ayrışımının olduğunu göstermişlerdir [18].

Evmenenko ve arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada, Dar Açı Nötron Saçılması (SANS) tekniği kullanılarak interpolimer komplekslerinde gözlenen yapısal değişiklikler araştırılmıştır. Bu çalışmada, polielektrolit jelin (Poli(sodyumakrilat-akrilik asit)) doğrusal polimer çözeltisine daldırılmasıyla iki türlü davranış gösterebileceği üzerinde durulmuştur. Jelin tamamen suyu absorpladığı ve polimer çözeltisi ile etkileşime girmediği yada jelin polimer çözeltisi ile ağ örgüsü içerisine girerek etkileştiği ve interpolimer kompleksi oluşturduğu düşünülmüştür. Birinci durumda ozmotik basınç farkından dolayı jelin tek bir birim şeklinde olduğu, ikinci durumda ise mikrofaz ayrımının olduğu belirtilmiştir [19]. Bir başka çalışmada, Li ve arkadaşlarınca X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Uçuş Zamanlı İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (ToF-SIMS) kullanılarak poli(stiren-ko-4-vinil fenol) (STVPh) ve poli(stiren-ko-4-vinil piridin) (STVPy) arasındaki hidrojen bağı etkileşimi araştırılmıştır. VPh ile hidrojen bağı etkileşim miktarının ayarlandığı

belirtilmiştir. Belirli bir değerin üzerinde eklenen hidroksil ve piridil grupları arasında oluşturulan interpolimer kompleksinin varlığı XPS'deki N1s ve O1s bağlanma enerjisindeki farklılıktan belirlenmiştir [20]. Interpolimer kompleksi üzerine Khurtoryanskiy ve arkadaşları tarafından poli(akrilik asit) ve poli(etilen oksit) ile yapılan çalışma da ise kritik bir pH değerinin altında çözünmez interpolimer komplekslerinin olduğu gözlenmiştir [21]. Poli(akrilik asit) ile metil selüloz eter ve hidroksidietilselüloz eter arasında interpolimer kompleks oluşturması üzerine çalışmalar yapılmış, poli(akrilik asit)'in ayrışmayan grupları ile selüloz eterin proton alıcı grupları arasında polielektrolit interpolimer kompleksleşmesi olduğu belirtilmiştir [22]. Pinteda ve arkadaşları amfifilik poli(dimetilsiloksan-N-vinil pirolidon) ve poli(dimetilsiloksan metakritik asit) blok polimerleri arasında interpolimer kompleksi oluşumu ve yapısıyla ilgili çalışmalar yapmış ve kompleksleşmenin hidrojen bağı sonucu oluştuğunu belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar tarafından poli(vinil alkol) ve poli(metil vinil-ko-maleik asit) arasında da interpolimer kompleksleri oluşumu incelenmiş, karışımın stokiyometrik orana bağlı olduğu sonucunu bulmuşlardır [23]. 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, karışmayan polimer çiftlerinin karışabilir hale getirilmesini sağlamıştır [24]. UV-ışınlarının poli(etilen oksit) ve poli(akrilik asit) ile kompleks oluşumu üzerine etkileri incelenmiş, elde edilen membran filmlerde sferülitin varlığı gözlenmiştir. Değme açısı analizleriyle de UV-ışınlanmasından sonra yüzey hidrofiliği içinde değişikliğin olduğu belirlenmiştir [25]. Benzer çalışma poli(akrilik asit) ve poli(vinil pirolidon) ile de yapılmıştır. Bu çalışmayla, karışım komplekslerinin homo polimerlere göre daha fazla ışığa duyarlı olduğu belirlenmiştir. Moleküller arası hidrojen bağının polimer yapısını güçlendirmesinden ve fotolitik olarak çapraz bağlanmadan dolayı bu kararlılığın meydana geldiği belirtilmiştir [26]. Said, radyasyonla interpolimer kompleksi eldesi üzerine yaptığı çalışmada, akrilik asit ile dimetil aminoetilmetakrilatı radyasyonla polimerleştirmiştir [27]. pH 3-4 arasında kopolimer bileşimine bağlı olarak polielektrolit interpolimer kompleksi oluşumunu gözlemiştir. Bu özelliğinden

yararlanarak ilaç taşıyıcı sistemi olarak kullanımı incelenmiştir. Benzer şekilde Mi ve arkadaşları da polielektrolit kompleksleşme mekanizmasının ve bileşen oranlarının, şişme özelliği, morfolojik ve ilaç salım özellikleri üzerine etkisi olduğunu belirtmişlerdir [28, 29].

Karaginan türleri (κ -, ι -, λ -, μ -) arasındaki kimyasal bileşim farklılığı reolojik özelliklerinde gözlenen davranış değişikliğinin temelini oluşturmakta, değişik amaçlarla kullanımını sağlamaktadır. Karaginanlar en çok gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gıdalarda, jelleşme, tat, kıvam (viskozite) ve renk artırıcı ajanlar olarak rol oynar. Aynı zaman da raf ömürlerini ya da bir başka deyişle kararlılık artırıcı bir etki de göstermektedirler. Ayrıca düşük kalori değerlerine sahip oldukları için diyet ürünleri olarak da üretimleri yapılmaktadır [30].

Karaginanlar gıda katkı maddesi olarak kullanımının yanında, kozmetik ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Dünyadaki üretiminin % 70-80'i gıda sektöründe tüketilmektedir. Bu oranın % 45'i süt ve süt ürünleri, % 30'u ise et ve et ürünlerinde kullanılmaktadır. İlaç ve kozmetik endüstrisinde ise kontrollü salım sistemleri, kozmetik bakım ürünleri, yanık örtüleri gibi uygulamaları bulunmaktadır [31]. Karaginanın önemli biyolojik fonksiyonlara da sahip olduğu bilinmektedir. Karaginan oligomerlerinin *Rubus* hücrelerinde ve protoplastda savunma mekanizması tanımlayıcı işaret (marker) enzimleri olarak davrandığı belirtilmiştir. [32, 33]. Ayrıca yapılan çalışmalar, anti HIV (human immunodeficiency virus) aktivitesine sahip olduğunu ve molekül ağırlığı ile sülfat ester derecesinin anti-HIV özelliğinde önemli etkisinin bulunduğunu göstermiştir [34, 35]. κ - ve ι -karaginan aynı zamanda antiviral özelliğine de sahiptir [36].

Poli(vinil alkol) (PVA) sanayide oldukça geniş kullanım alanına sahip önemli polimerlerdendir. PVA sanayide geniş uygulama alanı bulduğu kadar ilaç ve medikal alanda da kullanılmaktadır. Hidrojel haline dönüştürülmesi, diğer bir çok hidrojele göre kan hücreleri ve proteinlerle daha az etkileşime girmesi, biyo-uyumlu olması, düşük yüzey gerilimi, esnek ve yumuşak olması, yüksek su içeriği ve de canlı

dokuyla uyum sağlaması gibi özellikleri sebebiyle medikal alanda geniş kullanım alanı bulmasına olanak sağlamıştır [37]. PVA bunun dışında çevre uygulamalarında da kullanım alanı bulmuştur. Özellikle bazı atık su arıtım işlemleri, doğal mikroorganizmanın bir destek maddesine tutturulması ve atık su ile muamele edilmesi prensibine dayanır. Poli(vinil alkol), bu tür destek maddelerinin eldesinde kullanılan sentetik polimerlerden biridir [38].

PVA oldukça iyi biyo-uyumluluğa sahiptir. Bu nedenle diğer endüstri kollarında olduğu kadar medikal alanda da ana bileşenlerden biri olarak kullanılmaktadır. Fakat PVA'nın mekanik özelliklerinde gözlenen zayıflık tek başına bu amaçla kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bir polimerle interpolimer kompleksi ya da karışım oluşturularak, zayıf özelliklerinin uygulama alanına uygun bir şekilde iyileştirilmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi, interpolimer kompleksleri, polimer çiftlerinin doğrudan karıştırılmasıyla elde edilirler. Bileşenler arasındaki hidrojen bağı yapabilme kapasitesindeki artış, bileşenlerin birbirine kazandırdığı sinerjik etkiden dolayı tek başına gösterdikleri fiziksel özelliklerden çok daha iyi özellik göstermelerini sağlar. Değişik özelliklere sahip interpolimer kompleksi oluşturma çalışmalarında, sentetik ve doğal polimerlerden de yararlanılmaktadır. Bu amaçla, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(vinil piroolidon) gibi sentetik polimerlerle birlikte karaginanlar, aljinat, kitosan gibi doğal polimerler kullanılmaktadır. PVA'nın hem mekanik özelliklerinde artış sağlamak, hem de κ - (KC) ve ι -karaginanın (IC) antiviral özelliğinden yararlanarak biyolojik sistemlerdeki kullanım alanını genişletmek amacıyla PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksleri oluşturulmuştur. Bu çalışmada, sentetik polimerlerden poli(vinil alkol) (PVA) ile doğal polimerlerden kappa (κ -) (KC) ve iota (ι -) (IC) karaginan kullanılarak, biyolojik sistemlerde kullanılacak özellikte interpolimer kompleksi oluşturulabilmesi için sentetik ve doğal polimer karışım oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Genel olarak uygulama için yukarıda belirtilen özelliklerdeki iyileşmeyi sağlama amacının yanında, bu çalışmayla PVA ile KC ve IC homo polimerleri arasında gözlenebilecek etkileşimleri aydınlatma da amaçlanmıştır. Bunlara ilave olarak, PVA/KC ve

PVA/IC interpolimer komplekslerinin radyasyonla etkileşimiyle oluşan kimyasal ve morfolojik değişiklikleri de belirlendi.

Bu amaçla belirli oranlardaki poli(vinil alkol) çözeltisi ile κ - ve ι - karaginan çözeltileri karıştırılarak hazırlanan film halindeki PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin özellikleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Raman Spektroskopisi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG), X-Işınları Floresans Spektroskopisi, Değme Açısı Analizleri ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

2. İNTERPOLİMER KOMPLEKSLERİ

İnterpolimer kompleksleri, ikincil bağlanma kuvvetleri olan hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi, sterik faktörler, çözünme ve polimer zincirlerinin iç içe geçmesi sonucunda gözlenmektedir. Polimerler arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri, polimer zincir yapısının özelliklerini tanımlamada oldukça önemli bir etkidir. Yapılan interpolimer kompleksi çalışmalarıyla, interpolimer kompleksi oluşumu mekanizmasını belirlemek ve aydınlatmak için deneysel verilerden yararlanarak teori ve yöntem geliştirilmesi mümkündür. Ayrıca yine interpolimer kompleksi çalışmalarıyla, karışımı oluşturan bileşiklerden tamamen farklı fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikteki yeni tür polimerik malzemelerin kullanım alanlarının bulunması sağlanabilir.

İnterpolimer kompleksi oluşumunu etkileyen en önemli faktörler;

pH

polimer zincir uzunluğu, yapısal düzenlilik

termodinamik özellikleri (entalpi, entropi)

seçimlilik ve yer değiştirme reaksiyonları

katı hal özelliklerindeki değişimler

iyonlarla etkileşim özellikleridir.

Polimerlerin kompleksleşme ve karışabilirliklerini artırmak için en iyi yöntem, her bir polimerin özel fonksiyonel gruplarının birbiriyle etkileşimini sağlamaktır. Fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim (elektronik, hidrojen bağı), karışabilirlik için itici güç sağlar. Karışabilirlik için gerekli serbest enerji ise $\Delta G^M \leq \Delta H^M - T\Delta S^M$ ile belirlenir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerde $\Delta S^M \rightarrow 0$, $M_w \rightarrow \infty$ 'dur. Karışabilirliğin gözlenebilmesi için ΔH^M sıfır veya negatif olmalıdır. ΔH^M 'in negatif değerde olabilmesi için polimerler arasında bir etkileşim olması gerekir [39].

Polimer komplekslerinde gözlenen etkileşimler yumuşak (soft) veya çoklu (multiple) etkileşim olarak da tanımlanır. Çoklu etkileşim, kinetik olarak aktif, tersinir, her biri zayıf olan bir çok noktadan ana zincire bağlanmayla gerçekleşen bir etkileşim türüdür. Bu tür bir etkileşim sonucu molekül kimyasal seçicilik, aktiflik, moleküler tanıma (molecular recognition) gibi özellikler kazanır [40].

2.1. İnterpolimer Komplekslerinin Sınıflandırılması

Makromoleküler zincir, ideal hal dışında çözelti içerisinde sürekli etkileşim halindedir. İnterpolimer kompleksleri genel olarak ikincil bağlanma kuvvetleri esas alındığında karışımı oluşturan polimerler arasındaki etkileşime göre dört ana gruba ayrılırlar. Bunlar;

polielektrolit kompleksler,
hidrojen bağ kompleksleri,
stereo kompleksler,
yük transfer kompleksleridir.

2.1.1. Polielektrolit kompleksler

Polielektrolit kompleksler, polianyon ve polikasyon arasında olduğu gibi Kulon 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 [41-43]. 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, bir tuz veya 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 [39].

Biyoteknolojik alanlarda ve ilaç salım sistemlerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle zıt yüklü polisakaritlerin 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 ortaya konmuştur [44].

2.1.2. Hidrojen bağ kompleksleri

Hidrojen bağ 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. Poli(vinil klorür) (hidrojen bağı verici), bütadien/akrilonitril kopolimerleri gibi alıcı grup içeren bir çok polimerle karışır [39]. Amin, fenol, alkol gibi bileşiklerin kararlı ikincil bağlar yaptığı bilinmektedir. Bu bağlar, bileşiklerin kaynama ve erime sıcaklıklarında artma, çözünürlük özelliğinde farklılaşma, buhar basıncında doygunluk gibi özelliklerle karakterize edilirler. Hidrokarbonlarda ise bu tür bağlar gözlenmez. OH ve NH gibi fonksiyonel grupları içeren bileşikler genel olarak bu tür bağları oluşturma eğilimi gösterirler. Bu fonksiyonel gruplardaki H atomunun CH₃ veya diğer benzer radikallerle yer değiştirildiğinde o bileşiğin ikincil bağ yapma özelliği ortadan kalkar.

Hidrojen bağının varlığını belirleyebilen yeni fiziksel yöntemler geliştirildikçe, bu tür etkileşimlerin daha detaylı incelenmesi mümkün olmuştur. X-ışınları analizleriyle elde edilen sonuçlar nötron saçılması analizleriyle desteklendiğinde H-bağlı komplekslerin geometrisiyle ilgili bilgi elde edilir.

Hidrojen bağlı komplekslerde, hidrojen (H) X ve Y atomları arasında köprü vazifesi görür. Burada elektronegatif atom O, N, F, Cl ve S, X ve Y olarak tanımlanır. Bir H-C bağındaki H ise yalnızca hidrojen siyanürdeki ($H-C\equiv N$) veya kloroformdaki ($H-CCl_3$) gibi C atomu kuvvetli bir elektronegatif gruba bağlı olduğunda hidrojen köprüsü oluşturma eğilimine sahiptir [45].

Hidrojen bağı molekül içi ve moleküller arası olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Moleküller arası hidrojen bağı, nötral moleküllerle oluşan orta şiddette hidrojen bağı, kuvvetli iyonik hidrojen bağı olmak üzere kendi içerisinde de ikiye ayrılır. Nötral moleküller arası hidrojen bağı, genel olarak alkol, fenol, karboksilik asit, amin ve amit çözeltilerinde gözlenir. Moleküller, hidrojen bağı nedeniyle kararlı dimer ve polimerler meydana getirirler.

Orta şiddette hidrojen bağının enerjisi farklı kompleks yapıları için 0.2-4 kJ/mol arasında değişir. Van der Waals dimerlerinin iki katı bir enerjiye sahipken kimyasal bağın enerjisinden oldukça azdır. X ve Y atomları arasındaki mesafe olarak da tanımlanan hidrojen bağının uzunluğu 2,7-3,0 Å kadardır. IR absorpsiyon spektrumunda H-bağının yer değişimi ve şiddetindeki değişiklik moleküller arası hidrojen bağı oluşumu sonucunda gözlenir. Deneysel verilerle ortaya konan band frekansının kayma değeri daima yüksek dalga boyu değerine doğrudur. Örneğin karbon tetraklorür çözeltilisindeki n-bütil alkolün -OH grubu titreşim bandının karakteristik frekansı düşük derişimlerde 3630 cm^{-1} 'dir. Alkol derişimi artırıldığında, daha geniş ve şiddetli bir band gözlenir. Bu bandın yüksek dalga boyu bölgesine doğru maksimum yer değişimi yaklaşık $\Delta\nu = 250\text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bu kayma ve absorpsiyon bandındaki genişleme orta şiddetteki hidrojen bağından dolayı hem IR hem de raman spektrumlarında gözlenir [45].

Kuvvetli hidrojen bağı bir iyon, OH, NH ve FH gibi fonksiyonel grup içeren moleküller arasında meydana gelir. Bu tür oluşan bağlar, kuvvetli hidrojen bağı olarak adlandırılır. Bunların çözünme enerjileri kimyasal bağın enerjisine yakın yaklaşık 5-15 kJ/mol kadardır.

Molekül içi hidrojen bağı, protein, polipeptid, şeker vb. biyo-organik maddelerin denge halindeki konformasyonlarını belirlemede oldukça önemli bir faktördür. Moleküller arası hidrojen bağının tersine, molekül içi hidrojen bağı moleküldeki fonksiyonel grupların belirli bir düzende birbirlerine yaklaşmaları sonucunda oluşur. Hidrojen bağı içeren polimer komplekslerinin oluşumu, Infrared, Raman ve Nükleer Magnetik Rezonans gibi spektroskopik metodlar kullanılarak daha hassas şekilde belirlenir. Çizelge 2.1'de hidrojen bağı kompleksleriyle ilgili yapılan çalışmalardan örnekler, Çizelge 2.2'de ise hidrojen bağının sınıflandırması sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Hidrojen bağıyla interpolimer kompleksleri oluşturan polimer çiftleri

Polimer A	Polimer B
Poli(karboksilik asit)	Poli(oksietilen)
Poli(karboksilik asit)	Poli(N-vinil 2-pirolidon)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinil alkol)
Poli(karboksilik asit)	Poli(akrilamit)
Poli(karboksilik asit)	Poli(1,2-dimetoksietilen)
Poli(karboksilik asit)	Poli(dimetiltetrametilen-fosforiktriamit)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinilmetileter)
Poli(karboksilik asit)	Poli(vinilbenzo-18-crown-6)
Poli(vinil alkol)	Poli(N-vinil-2-pirolidon)
Poli(vinil alkol)	Poli(akrilamit)
Poli(akrilat)	Poli(oksietilen)

Çizelge 2.2. Hidrojen bağı sınıflandırması

Hidrojen bağı kuvveti	Elektron verici (proton alıcı)	Elektron alıcı (proton verici)	Elektron/proton verici-alıcı
Kuvvetli	Piridin		Su Alkoller Karboksilli asitler Anilin
Orta	Ketonlar Eterler Esterler		
Zayıf	Nitriller Nitröz Olefinler	Halojenli hidrokarbonlar	

2.1.3. Stereo kompleksler

Stereo kompleksler, genel olarak Van der Waals kuvvetleriyle izotaktik ve sindiyotaktik polimer çiftlerinin etkileşimi sonucunda gözlenir [46, 47]. Stereo kompleksler, oldukça düzenli yapısal özellik gösterirler. Stereo komplekslerinin oluşumunun belirlenmesinde kullanılan analitik metodlar -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 ([isotaktik]/[sindiyotaktik] birimlerinin mol oranı) ([iso-PMMA]/[sindiyo-PMMA]) yaklaşık 1/2 kadardır. Tersine apolar çözücülerde kompleks, jel olarak elde edilir. Fakat kompozisyonu yine 1/2'dir.

2.1.4. Yük transfer kompleksleri

Yük transfer kompleksleri, elektron alıcı ve verici polimerlerin yk transferleri sırasında meydana gelen etkileşimlerde gözlenir [48-51]. 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 bağın aydınlatılamamasıdır. Polimer komplekslerindeki, yük transfer kompleksleşmesinde nitrofitalik asitten hazırlanan elektron alıcı poliester, ariliminodietanol'den türetilen elektron verici polimerlerle mükemmel bir kompleksleşme ve karışabilirlik gösterir. Sonuç karışım örneğinin ısı davranışı incelendiğinde tek bir camı geçiş sıcaklığı verir [39].

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Karaginanlar

Karaginanlar birbiriyle ilişkili galaktan karışımlarıdır. Şeker birimlerine sülfat yarı-ester grupları bağlanmıştır. *Rhodophyceae* familyasındaki kırmızı deniz yosunlarından sıcak ve seyreltik bazik çözeltiler ile karaginanın sodyum tuzu halinde ekstrakte edilirler. Başlıca elde edildiği kaynaklar *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea* ve *Euchema* türleridir. *Euchema* türlerinden karaginan eldesi için potasyum hidroksit kullanılır. Çünkü bu deniz yosunlarındaki karaginanların potasyum tuzları çözünmez özelliktedir. Küçük molekül ağırlıklı bileşenler baz uygulamasıyla uzaklaştırılır; geride kalan madde kurutulur ve toz haline getirilir.

Karaginanlar D-galaktopiraozil birimlerinin lineer olarak birleşimi ile oluşmuştur. Birleşme noktaları dönüşümlü olarak (1→3)- α -D- ve (1→4)- β -D-glikozidik bağlardan oluşur ve şeker birimlerinin çoğu (C2 veya C6 pozisyonlarındaki hidroksil gruplarında) bir veya iki sülfat grubu ile esterleşmesi halindedir. Sülfat içeriği ağırlıkça % 15-40 arasındadır. Birimler genellikle 3,6-anhidro halkasına sahiptir. Başlıca karaginan türleri kappa (κ), iota (ι), lambda (λ) ve mü (μ) dür. Karaginan ürünleri suda çözünür ve yüksek viskoziteli çözeltiler verirler. Sülfat ester grupları her zaman iyonize halde olup moleküle negatif yük verirler. Viskoziteleri geniş bir aralık arasında oldukça kararlıdır. Kappa ve iota karaginanların bazı bölümleri paralel zincirler arasında oluşan heliks halindedir. Bu tür çift heliks bölgelerini içeren karaginanın sıcak çözeltileri soğutulduğunda özellikleri sıcaklıkla değişebilen (termoreversible) jeller oluşturur. Jelleşme % 0.5 konsantrasyonda bile gerçekleşir. κ -türü, karaginan jelleri içerisinde en dayanıklı olanıdır. Jel, yumak (coil) yapıdan heliks yapısına geçiş esnasında gözlenen konformasyon değişimi sonrası oluşur. KC ve IC jel halindeyken ikili heliks yapısındadırlar. Fakat çözelti halindeki KC ve IC'nin karmaşık bir davranış göstermelerinden dolayı gerçek konformasyon ve dönüşüm mekanizması, tekli yada ikili heliks yapısı tam olarak açıklanamamaktadır (52). Bununla birlikte, Ueda ve arkadaşları, sülfat grubu içermeyen β -karaginanın

moleküler mekanik ve dinamik hesaplamalarını bilgisayar benzetişim metodu kullanılarak hesaplamışlardır [53]. Monte Carlo benzetişim metodu kullanılarak polimer çözeltileri için yapılan benzetişimde molekül içi etkileşiminin yanı sıra polimerin hidroksil gruplarıyla çözücünün hidrojen bağı yaptığını hesaplarla göstermişlerdir.

Janaswamy ve arkadaşlarınca X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak IC'nin üç boyutlu ağ yapısı üzerine yaptıkları çalışmalarında, IC'nin tekrarlanan disakarit birimlerinde –OH grupları olmasına karşın, her bir sakarit grubunda bulunan iki –OH grubu kendi arasında hidrojen bağı yapmadığı, fakat yanındaki ikinci sakarit grubu üzerindeki –OH gruplarıyla molekül içi hidrojen bağı yaptığını belirtmişlerdir. Ayrıca diğer fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağı etkileşiminin olmadığını bildirmişlerdir [54].

Potasyum iyonları içeren çözelti soğutulduğunda sert ve kırılğan jeller meydana getirir. Kalsiyum iyonları jel oluşturmada daha az etkilidir. İota-karaginanın çözünürlüğü kappa-karaginanına göre daha fazladır ve en iyi jelleşmeyi kalsiyum iyonlarıyla verir. Meydana gelen jel donma ve çözünme işlemlerine dayanıklıdır. Bunun nedeni ι-karaginanın muhtemelen daha hidrofilik olması ve kendi zincirleri arasında daha az birleşme bölgeleri oluşturmasıdır. λ-karaginanın tüm tuzları çözünür özelliktedir ve jel oluşturmazlar. Karaginanlar asit hidrolizine oldukça hassastır. pH 5'in altında ısıtıldıklarında özellikle (1→3) glikozidik bağlarının kırılmasıyla viskozitede büyük kayıp olur.

Karaginanlar jelleşebilen ve jelleşemeyen polimerler olarakta sınıflandırılabilirler. λ- ve μ-karaginan, zincirlerin birbirine dolaşması olarak da adlandırılan yapısal düzensizlik göstermeleri nedeniyle jelleşme eğilimi göstermezler. 3,6-anhidro-D-galaktosil grubu D-galaktosil veya D-galaktosil-6-sülfat grubuyla yer değiştirdiği zaman zincirler birbirine dolaşmaktadır. Zincirlerin birbirine bir yumak gibi dolaşması ikili heliks oluşumunu engeller, bu da jelleşme eğiliminin gözlenmemesine neden olur. Karaginanların jelleşme eğilimi, KC ve IC'nin düzenli

konformasyon (3→6-anhidroglaktoz birimlerinin) yapısına yaklaştıkça artış gösterir [55].

Polisakarit zincirleri diğer biyopolimerler gibi esnek değildir. Sakarit birimlerinin ekvatoryal konumda bağlanması zincir esnekliğini ve dolayısıyla da sakarit birimleri arası bağlanmaları oldukça etkiler. Eğer ekvatoryal konumdaki bağın glikozidik oksijeni dikey (axial) yönde çevrilirse bu esneklik sınırlanır [56].

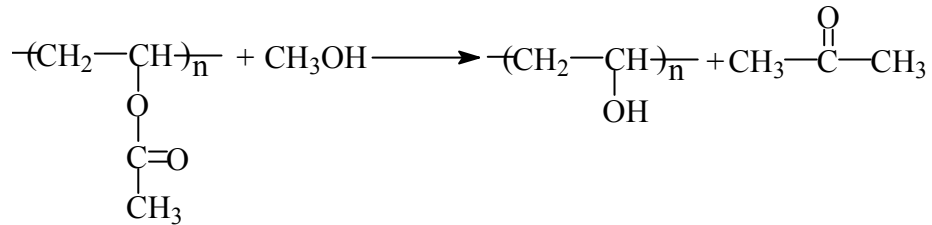
Polisakaritlerin radyasyon kimyasında, aynı zamanda molekül ağırlığının da azalmasına yol açan glikozidik bağların zincir kesilmesi en çok gözlenen olaydır. Bu durumu ortaya koymak için von Sonntag'ın pulse radyolizle monosakaritler üzerinde yaptığı çalışmasında iki tür zincir kesilmesi olasılığı olabileceği ortaya konulmuştur. Bunlardan ilki, kırılacak bağın tam tersi yönüne radikalın demolitik transferi (β kırılması radikali) sonucu, ikincisi ise yer değiştirmeyecek bir radikale karbon-alkoksi β bağının hidrolizi sonucu gözlenebileceğidir. Bu reaksiyon yollarından en kolay gerçekleşebilecek olanı ise radikalın kararlılık derecesi en yüksek olandır (α -hidroksialkillerdeki -OH bu kararlılığı sağlar) [57].

3.1. Poli(vinil alkol) (PVA)

PVA, yan grup olarak hidroksil grubu takılı olan oldukça basit kimyasal yapıya sahip bir polimerdir. Monomeri olan vinil alkol, kararlı halde bir monomer olmadığından tautomerisini oluşturarak asetaldehit şekline dönüşür. Bu nedenle de PVA, vinil asetatın poli(vinil asetat)'a (PVAc) polimerleştirilmesi, sonrasında da PVAc'nin PVA'ya hidroliz edilmesiyle elde edilir. Fakat hidrolizde de % 100 dönüşüm gözlenmez. Bu nedenle PVA her zaman için PVAc ile kopolimer şeklinde bulunur [58]. Ticari olarak en yüksek hidrolize PVA % 98,5'tir. Hidroliz derecesi veya bir başka deyişle polimerdeki asetat grubu içeriği, kimyasal özelliği, çözünürlüğü ve PVA'nın kristallenebilirliği üzerine önemli bir etki oluşturur [59]. Hidroliz ve polimerleşme derecesi, özellikle PVA'nın sudaki çözünürlüğünü oldukça etkilemektedir [60]. Yüksek derecede hidrolize olmuş PVA, suda düşük çözünürlüğe

sahiptir. %70 oranında asetat grubunun bulunduğu polimerler organik çözücülerde, %30 oranından daha az asetat grubu içeren polimerler ise suda çözünür. Polimer yapısı içerisindeki hidrofobik asetat grupları, birbirleriyle bağlanan hidroksil gruplarının moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı oluşumunu zayıflatır. Çözünmenin gerçekleşebilmesi için sıcaklığın 70 °C'ye yükseltilmesi gerekir. Poli(vinil alkol) amorf yapıda ataktik olmasına karşın, OH gruplarının yeterince küçük oluşları nedeniyle hidrojen bağı yapmaları sonucunda kristal hale de geçebilirler. Asetat gruplarının varlığı, ısıtma işlemiyle PVA'nın kristallenebilirliğini etkiler. Yüksek miktarda hidrolize olmuş PVA'nın kristallenmesi daha zor gerçekleşir. PVA kristallerinin erime sıcaklık aralığı 220 – 240 °C arasındadır. Literatürde kuru PVA filminin camsı geçiş sıcaklığı 85 °C olarak bildirilmiştir. Su varlığında, bu camsı geçiş sıcaklığı belirgin oranda düşer [60].

Ayrıca PVA'nın yapısal düzenliliği de kristallenebilirliği üzerine etkilidir. PVA'nın yapısal düzenliliğindeki artışa rağmen kristallenebilirliğinde bir artış gözlenmez. İzotaktik PVA'nın molekül içi hidrojen bağı daha çok yapması ve sonucunda moleküller arası hidrojen bağının azalması nedeniyle sindiyotaktik PVA'dan daha az kristallenir. Fujii yapısal olarak düzenli yapıların kristallenebilirliği tercih etmediğini göstermiştir. Yaptığı çalışmada, PVA'nın kristallenebilirliğinin en yüksek ataktik türde, sonra sindiyotaktik, en az da izotaktik türde olduğunu gözlemiştir [60].



Şekil 3.1. Polivinil alkolün sentez reaksiyonu

4. POLİMERLERİN RADYASYON KİMYASI

4.1. Radyasyonun Polimerlerle Etkileşimi

Genel olarak, polimerin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşmesiyle temel moleküler yapısında ve buna bağlı olarak da makroskopik özelliklerinde değişim gözlenir. Esas olarak polimerler ışınlamayla birlikte elektron absorpsiyonu sonucu radikal oluşması ve bağ kırılması, radikallerin birleşimi sonucu çapraz bağ gözlenmesi veya ayrı ayrı sonlanarak gaz çıkışı ve zincir kesilmesi gözlenir. Gama ışınları gibi yüksek enerjili ışınların polimerlerle etkileşimi üç fiziksel mekanizmayla açıklanır.

Kompton saçılması: Elektron saçılımı sırasında bir elektronun yörüngesinden kopmasıdır.

Fotoelektrik etki: Fotonun absorplanmasının yanında bir elektronunda yörüngesinden uzaklaştırılmasıdır.

Çift oluşumu: Bir pozitron-elektron çifti oluşturulmasıdır.

Genel olarak polimerlerde kompton saçılması daha baskındır [61].

Polimerlerin katı halde ışınlamaları sonucunda, özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin başlıcaları şunlardır:

A. Kimyasal özellikler

1. Zincir kesilmesi ve/veya çapraz bağlanma
2. Gaz oluşumu
3. Çift bağ oluşumu
4. Oksijen etkisi
5. Tutuklanmış radikaller ve ışınlama sonrası etkiler
6. Katkı maddelerinin etkisi

B. Fiziksel özellikler

1. Mekanik özelliklerin değişimi
2. İletkenlik değişimi
3. Kristalinite değişimi
4. Renk oluşumu
5. Isıl geçişler

C. Yüzey Özellikleri

1. Yüzey pürüzlülüğü
2. Yüzey hidrofilikliği/hidrofobikliği

4.1.1. Serbest radikal reaksiyonları

Radyasyonun uygulandığı alandaki atmosfer koşullarına göre polimerlerde zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma meydana gelir. Bir çok polimerde zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma aynı anda gözlenir. Fakat zincir kesilmesi veya çapraz bağlanmadan biri daha baskın özellik gösterir.

Polimerlerin bozunması esnasında monomere dönüşme eğilimleri ile radyasyona karşı duyarlılıkları arasında da bir ilişki vardır. Zincir kesilmesine uğrayan polimerlerin, ısı bozunma ile monomere dönüşme eğilimleri de fazladır [62]. Zincir kesilmesinde doz arttıkça polimerin molekül kütlesi azalır. Daha düşük molekül kütleli polimer veya bazen monomer oluşur.

Çapraz bağlanmanın etkin olduğu polimerlerde, doz arttıkça polimerlerin molekül kütlesi de artar. Önce dallanma ve giderek üç boyutlu ağ yapısı oluşur. Ağ yapısı meydana geldiğinde çözünürlüğün azalması gibi polimerin birçok fiziksel özelliği de değişir.

4.1.2. Oksijen etkisi

Polimerik yapının doğası, radyasyonla etkileşimi sonucu oluşan kimyasal ve fiziksel değişimi belirler. Genel olarak A türü ($\text{CH}_2\text{-CR}'\text{R}''$) polimerlerde zincir kesilmesi gözlenirken, B türü polimerlerde ($\text{CH}_2\text{-CHR}$) çapraz bağlanma gözlenir.

Poli(metilmetakrilat) (PMMA), $\text{R}'=\text{CH}_3$ ve $\text{R}''=\text{COOCH}_3$ nedeniyle A türü polimerleri temsil eder ve zincir kesilmesi üzerinden bozulmaya uğrar. Diğer yandan poli(metil akrilat) $\text{R}=\text{COOCH}_3$ yan grubu nedeniyle B türü polimer sınıfına girer ve çapraz bağlanma gösterir. Genelde bu özelliğe sahip polimerler çapraz bağlanırken, yüksek konsantrasyondaki kuaterner karbon atomuna sahip polimerler zincir kesilmesine uğrar. Zincirlerdeki doymamış hidrokarbon varlığı, bu etkinin oluşumuna yardımcı olur ve çapraz bağlanma veriminin artmasını sağlar (doğal kauçukta olduğu gibi). Ayrıca aromatik grupların varlığı, radyasyon nedeniyle gözlenebilecek her türlü reaksiyon verimini azaltır (polistiren radyasyona en dirençli polimerlerdendir).

Çevre koşulları polimerin radyasyona karşı tepkisini oldukça etkiler. Işınlama havaya açık gerçekleştirildiğinde, polimerlerde yapısal değişim gözlemek mümkündür. Polimerlerin çoğu, hatta inert atmosferde çapraz bağlanabilenler de, havaya açık ortamda zincir kesilmesi eğilimi gösterirler. Ayrıca tahribat (bozunma) daha düşük doz değerlerinde gözlenmeye başlar ve zamana bağlı bir bozunma işlemine dönüşür.

4.1.3. Sıcaklık etkisi

Işınlama sırasındaki sıcaklık radyasyon kimyasında oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Işınlama, camsı geçiş sıcaklığının altında gerçekleştirildiğinde çok fazla sayıda radikal oluşur ve camsı halde tuzaklanır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde yapılan ışınlamalarda ise polimerin kimyasına bağlı olarak zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma eğilimi gösterir. Sıcaklık etkisi, malzeme üzerindeki mekanik gerilim oluşumunu hızlandırır. Bu durum, gerilim altında ve de oluşan

radıyokımyasal ürünün gösterdığı plastikleştirici etkiyle kımyasal bağın zayıflaması sonucu meydana gelir.

4.1.4. Radyasyonun kımyasal yapı ve mekanik özelliklere etkisi

Polimerlerin mekanik özelliklerine radyasyonun etkisi, ışınlama sonrası çapraz bağlanma veya zincir kesilmesi davranışına göre değişir. Çapraz bağlanan polimerlerde, ışınlama ile mekanik özelliklerde bir iyileşme gözlenir. Ana zincirdeki kesilmeler genellikle mekanik özelliklerin bozunmasına neden olur [63].

İşnlama esnasında, yarı kristalin polimerler kristalin fazda bir düzenlilik oluşturarak yapı değişikliğine uğrarlar. Genelde, radyasyonun şiddeti arttıkça, kristaline yapı bozulur ve buna bağlı olarak kristalin erime sıcaklığı düşer [64, 65]. Bazı durumlarda ışınlamayla birlikte polimerin kristalinitesinde, yoğunluğuunda ve erime sıcaklığuında artış görülür. Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) bu durumu açıklayan iyi bir örnek olarak verilebilir. UHMWPE oldukça yüksek molekül ağırlığuına (~ 4-6 milyon g/mol) ve düşük kristaliniteye (~ % 50) sahip olması nedeniyle ışınlamayla molekülde zincir kesilmesi gözlenir. Zincir kesilmesi sonucu kısa zincir boyutuna sahip olan polimer, yeniden düzenlendiğuinde daha düzenli yapı oluşturur [66]. Benzer etki poli(tetrafloroetilen) (PTFE) ve poli(viniliden florür) (PVDF) polimerlerinde de gözlenir [61].

4.2. Yüzey Özelliklerinde Değişmeler

4.2.1. Yüzey pürüzlülüğuünde değişimler

Biyomedikal uygulamalarda, malzemenin biyolojik sistem ile teması söz konusudur. Bu nedenle biyomalzemenin geliştirilmesinde dikkate alınması gereken en önemli kriterlerden bir tanesi de malzemenin biyolojik sistemlerle uyulaşabilirliğidir. Biyo malzemenin yüzey pürüzlülüğu malzemenin doku ve vücut sıvılarıyla etkileşimini etkiler. Pürüzlülük protein ve biyokımyasal ara ürünlerin yüzeye bağlanmasını etkileyerek malzemenin biyo uyumluluğuunun tanımlanmasına yardımcı olur.

Radyasyona maruz kalan polimerlerde radyoliz ürünü olarak gaz çıkışı gözlenir. Oluşan gaz ürünler özellikle yapı içerisinde iç basınç oluşturur. Yüksek ısınlama dozlarında iç basınçtaki artışın önemli boyutlara ulaşması sonucunda, bu gaz kabarcıkları patlayarak yüzeyde pürüzlülük oluşturur. Polimerlerin yüksek enerjili ışınlarla ısınlanması sonucu yüzey pürüzlülüğünde ve yüzey gözenekliliğindeki değişimler polimerin yapısına, ısınlama dozuna ve doz hızına bağlıdır. Bununla birlikte, genellikle radyasyona maruz kalan polimerik yüzeylerde pürüzlülük uygulanan doz ile artış göstermektedir. Polimerik malzemenin yığın yapısında ve yüzeyinde bulunan gözeneklerin yoğunluğu ve dağılımı, uygulanan radyasyon dozu ve polimerin yapısına bağlı olarak değişim gösterir [67].

4.2.2. Yüzey hidrofilikliği veya hidrofobikliğindeki değişimler

Biyolojik sistemle temas eden malzemenin biyouyumluluğunu belirleyen diğer önemli yüzey özelliği yüzey ıslanabilirliğidir. Hidrofilik yüzeyler suyla etkileşen (ıslanabilir), hidrofobik yüzeyler ise suyla daha az veya hiç etkileşmeyen (ıslanabilirliği çok düşük veya ıslanamaz) yüzeylerdir. Bu nedenlerden dolayı polimerik biyomalzemenin uygulama amacına bağlı olarak belirli bir yüzey hidrofilik/hidrofobik oranına sahip olması istenir.

Yüksek enerjili ışınlarla maruz kalan polimerik malzemelerin yüzeylerinde oluşan radikalik ürünlerin atmosferik oksijenle sönümleri sonucu polimerik zincirin yapısına bağlı olarak oksidatif ürünlerin oluşumu söz konusudur. Oluşan oksidatif ürünler, polimerin yüzey hidrofobisitesinde azalmaya neden olarak malzemenin ıslanabilirliğinin artması yönünde etki gösterir [67].

5. X-IŞINLARI FLORESANS SPEKTROMETRİSİ (XRF)

Radyasyonun yayılım ve soğrulması prensibine dayanan tüm spektrometriler gibi X-Işınları Floresans spektrometrisinde de (XRF), atomların elektronik geçişlerindeki yayımlanan 1 keV – 100 keV arasındaki karakteristik X-ışınlarının ölçülmesi ve değerlendirilmesi yapılmaktadır. Bu spektrometri yöntemi, Moseley yasasının uygulaması olarak da ifade edilir.

Her elementin karakteristik X-ışınlarının (K, L, M) farklı olması nedeniyle XRF spektrometresi ile toz, katı ve sıvı formdaki örnekler kolaylıkla analiz edilebilmektedir. XRF ile kimyasal, biyolojik, jeolojik, gıda, çevre, arkeolojik örnekler gibi farklı numunelerin analizleri tahribatsız, hızlı, güvenilir ve oldukça ekonomik olarak yapılabilmektedir. Bu teknikle sodyumdan (Na) – uranyuma (U) kadar aynı anda birden fazla elementlerin nicel ve nitel analizleri özel bir numune hazırlama prosedürüne bağlı kalmadan doğrudan gerçekleştirilebilmektedir. Bu tekniğin en büyük avantajlarından bir diğeri de, XRF'in birkaç mili gram ağırlığındaki örneklerin incelenmesini ve analizlerinin yapılmasını mümkün kılmış olmasıdır.

Metodun tahribatsız olması ve istenildiği zaman yerinde saniyeler mertebesinde nitel, dakikalar mertebesinde ise yarı nicel analizleri gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca analizi yapılacak numunenin matrisine uygun standart kullanılarak, çok kısa sürede doğru ve güvenilir olarak tam nicel analizler yapılabilmektedir.

6. INFRARED SPEKTROSKOPİSİ

Homo nükleer moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve moleküldeki bağların gerilmesine (bağ uzunluklarının değişmesine) yol açarlar. Organik bileşiklerde belirli bağ türleri bileşikten bileşiğe büyük farklılık göstermediği için bu yöntemin kullanılmasıyla bilinmeyen bir bileşikteki bağ türleri dolayısıyla fonksiyonel gruplar kolayca bulunabilir. İnfrared radyasyonunu absorplayan bir molekülde titreşim enerji seviyelerinde bir geçiş olmakta ve absorplanma sebebiyle belirli bandlar halinde kendini göstermektedir. Bu bandlar her bir fonksiyonel gruba karakteristik değerlerde olduğundan, elde edilen bandlardan molekülün kimyasal yapısı kolayca belirlenir. Titreşim frekansı bilinen bir fonksiyonel grubun titreşim enerjisi,

$$E = h \nu \quad (6.1)$$

formülü ile hesaplanır. Bir infrared spektrumunda yatay eksen genellikle frekans yada dalga sayısı cinsinden verilir. Frekans,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (6.2)$$

ışık hızı ile doğru, dalga boyu ile ters orantılıdır.

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \quad (6.3)$$

Eş. 6.1’de, Eş. 6.2 ve 6.3 yerine koyularak dalga sayısının titreşim enerjisi ile olan ilişkisini belirten Eş. 6.4 elde edilir.

$$E = hc\bar{\nu} \quad (6.4)$$

Eş. 6.4’te de görüldüğü gibi dalga sayısı, enerji ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Hidrojen bağının meydana gelmesiyle, O-H titreşim frekansı düşer. Hidrojen bağı sonucu sadece O-H bağının frekansı düşmez, aynı zamanda O-H bandının absorpsiyon bandı da genişler. Hidrojen bağı A-H bağını zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer, buna karşılık B...H sebebiyle bükülme frekansı yükselir [68].

Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağından ileri gelen soğurma bandları çakışabilir. Serbest ve hidrojen bağlı -OH soğurmaları arasındaki frekans farkı hidrojen bağının bir ölçüsüdür. H bağının şiddetini, halka gerginliği, proton alıcı ve verici grupların asitliği ve bazlığı gibi çeşitli etkiler belirler. Hidrojen bağının oluşması -OH grubu bandlarını düşük frekanslara kaydırıldığı gibi bu gruplara bağlı bağlara ait soğurma bandlarını da düşük frekansa kaydırır. Bu etki özellikle C=O soğurma frekansını $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ azalttığı ve bandın genişliğinin arttığı bilinmektedir [69].

6.1. FT-IR Spektroskopisiyle Hidrojen Bağı Tayini

Hidrojen bağları kimyada üzerinde en çok durulan konulardan birisidir. Bunun başlıca nedeni, bu bağların günlük hayatımızda karşılaştığımız ellerimize ve üstümüze yapışan kirlere, hayatımızın devamı olan metabolizma olaylarına kadar her yerde ve her zaman büyük rol oynamasıdır.

Hidrojen bağı her ne kadar A-H...B şeklinde gösterilir ve tarif edilirse de esas hidrojen bağı, H...B bağıdır. Bu bağlar normal bir kovalent bağa ($17\text{-}20\text{ kJ/mol}$) göre çok daha zayıf olduklarından direkt olarak uzak infrared bölgesinde ve bağın kuvvetine göre $300\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenirler [70]. İçinde hidrojen bağı olan bir molekülde ve bağlarında başlıca şu değişimler meydana gelir.

1. A-H bağının uzunluğu artar ve esneme titreşimi frekansı azalır (bağ zayıflar).
2. A-H bağının eğilme titreşimi frekansı artar.
3. A-H bağının band genişliği ve band şiddeti artar (band şiddetinin artması A-H esneme titreşimi absorplama katsayısının artması anlamına gelir).

4. A-H ve B'nin polarlıkları artar.
5. Hidrojen çekirdeğinin etrafındaki elektron yoğunluğu azalır. Çünkü A-H'ya yaklaşan B'nin üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti hidrojenle A arasındaki bağın elektron yoğunluğunu deforme eder ve elektron bulutu büyük ölçüde A'nın üzerine kayar.
6. A ve B grupları birbirine Van der Waals yarıçapları toplamından daha çok yaklaşır.

Hidrojen bağı incelemelerinde en çok dikkate alınan ve pratik olan özellik A-H bağının esneme titreşimi frekansının azalmasıdır. Böyle bir molekülde yakın ve uzak IR bölgelerinde gözetlenen başlıca absorpsiyon titreşimleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. A-H...B molekülünde görülen başlıca absorpsiyon titreşimleri (cm^{-1})

Bölgesi		Sembolü	Şekil
	$\begin{array}{c} < > > \\ A-H \dots B^* \end{array}$	ν_s	A-H esneme
3500-2500	$\begin{array}{c} \uparrow \\ A-H \dots B \end{array}$	ν_b	A-H düzlemde eğilme (açılı)
1700-1000	$\begin{array}{c} \pm \\ A-H \dots B \end{array}$	ν_t	A-H kağıt düzleminin alt ve üstünde eğilme (A-H...B düzlemine dik doğrultuda)
900-300	$\begin{array}{c} < > \\ A-H \dots B \end{array}$	ν_σ	H...B esneme
250-100	$\begin{array}{c} \uparrow \\ A-H \dots B \end{array}$	$\nu_{\beta,\gamma}$	H...B eğilme (açılı)
200 altında	$\begin{array}{c} \downarrow \\ A-H \dots B \end{array}$		

* H...B grup halinde A karşısında esner.

7. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşimi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ile molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir ışık saçılması olayı oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesiyle de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkındaki bilgiler edinilebilir. Bu spektroskopik yöntemde saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden, çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeniyle molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonucunda saçılan ışımalar *Stokes hatları* olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise, molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyindeyken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına *anti-Stokes hatları* adı verilir.

Moleküllerin infrared fotonunu absorplayabilmesi, yani molekülün bu fotonla rezonansa girebilmesi için molekül titreşirken dipol momentinde periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı bir değişimin olması gereklidir.

Simetri merkezi bulunan moleküllerde tam simetrik titreşimler yani titreşim sırasında molekülün simetri merkezine göre olan simetrisinin bozulmadığı titreşimler, infrared aktif değildir ve infrared spektrumunda band olarak gözlenemezler. Bu titreşimler Raman aktiftirler ve sadece Raman spektrumunda ortaya çıkarlar. Bu tür moleküllerde simetri merkezine göre simetrisinin bozulduğu titreşimler ise Raman aktif değildir ve Raman kaymasına neden olmazlar. Bunlar sadece infrared absorpsiyon bandları olarak gözlenebilirler. Bir molekülün Raman kaymaları ve infrared absorpsiyon bandları aynı enerji değerlerinde gözleniyorsa, o zaman molekülün simetri merkezi yok demektir. Ancak, Raman spektrumunda kuvvetli olan bir hat, infrared spektrumunda zayıf bir band olarak gözlenebilir. Bir molekülün hem infrared hem de Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile o moleküle ait titreşimlerin hemen hemen tümü incelenebilir ve böylece molekülün yapısı veya nitel analizi daha güvenilir bir biçimde aydınlatılabilir. Infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri, içerdikleri bilgi açısından birbirini tamamlayan yöntemlerdir [71].

8. YÜZEY ANALİZİ

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

Bir sıvı yada gazla temas halinde bulunan bir katı yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler bakımından katının iç kısmından oldukça farklıdır. Bu yüzey özelliklerinin karakterizasyonu heterojen kataliz, yarı iletken ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda büyük öneme sahiptir. Ayrıca polimerik maddelerde yüzey özellikleri, yapışma, kaplama, boyama, sürtünme ve biyo-uyumluluk gibi bir çok uygulama alanını kapsadığı için büyük önem taşımaktadır.

8.1. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

Son yüzyılda yüzey analizi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve bunları fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırmak mümkündür. Klasik fiziksel yöntemler hala önemini korumakta olup yüzeylerin fiziksel özellikleri hakkında çok yararlı bilgiler sağlamalarına karşın, kimyasal nitelikleri hakkında bilgi sahibi olmada fazla yararlı değildir.

8.1.1. Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon yöntemleri, yüzeylerin optik ve elektron mikroskop görüntülerinin eldesinde, adsorpsiyon yüzeylerinin, yüzey alanlarının, yüzey pürüzlülüğünün, gözenek boyutlarının ve yansıtıcılığının ölçülmesinde kullanılır. Fiziksel yüzey karakterizasyon yöntemleri dört farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)
- Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)
- Yüzey enerjisi

8.1.2. Kimyasal karakterizasyon

Kimyasal yüzey karakterizasyon yöntemlerinde karakterizasyonun, genellikle spektroskopik yöntemlerle yapıldığı görülmektedir. Maddelerin kimyasal yüzey karakterizasyon yöntemleri için üç farklı teknik uygulanmaktadır.

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

8.2. Yüzey Kirlenmesi

Yüzey analizleri ile ilgili olarak en sık karşılaşılan problemlerden biri, incelenecek yüzeyin, oksijen, su ve karbondioksit gibi atmosfer bileşenlerini adsorplaması sonucu ortaya çıkan kirlenmedir. Bu kirliliği önlemek için uygulanması gereken yöntemler;

- vakum etüvünde ısıtma,
- bir elektron tabancasından elde edilen inert gaz iyonlarıyla yüzeyin tozlaştırılması,
- bir aşındırıcı ile yüzeyin kazınması veya parlatılması,

Polimerlere uygulama alanı kazandıran bir çok özellik, polimer yüzeyindeki moleküller tarafından kontrol edilmektedir. Katı polimerlerin yüzeyleri, metal, seramik yada benzer özellikteki malzemelerin yüzeylerinden farklıdır. Çünkü polimer zincirleri kendilerinin tekrar düzenlenebilmeleri için zincir esnekliğine sahiptirler ve belirli sıcaklıkların üzerinde hareketlilik gösterirler. Bu nedenle

polimerlerin yüzey özellikleri kütle özelliklerinden farklılık gösterebilir. Polimerlerin tam bir yüzey karakterizasyonunun yapılabilmesi için yüzey enerjilerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Yüzey enerjilerinin belirlenmesi, polimerlerin biyomedikal uygulamaları açısından oldukça önem taşımaktadır. Polimerlerin yüzey enerjileri, bir sıvı ile polimerin değme açısının ölçülmesi ile dolaylı olarak belirlenebilmektedir.

Van Oss ve arkadaşları elektron alıcı/verici ve apolar moleküller arasında ara yüzey gerilimini hesaplayan pratik bir metod ve teori geliştirmişlerdir [72]. Bu yaklaşımda, yüzey ve ara yüzey enerjilerinin apolar Liftshitz-Van der Waals bileşen ve asit-baz etkileşimine sebep olan polar bileşen gibi iki bileşenden oluştuğunu kabul etmişlerdir (73). Bu metod, 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.

8.3. Değme Açısı Teori ve Hesaplamaları

Değme açısı, bir sıvı ile bir katının ilk tabakası arasındaki 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 elde edilmesinde önemli bilgiler sağlar.

Değme açılarının bilimsel araştırılması Young eşitliği ile başlamıştır [73].

$$\gamma_{SG} \cos\theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (8.1)$$

Young eşitliği ile katı yüzeyinde duran sıvı damlasının faz sınırındaki γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} gibi yüzey enerji bileşenlerinin termodinamik dengesi tanımlanır. Burada γ_{KG} , γ_{KS} ve γ_{SG} ile sıvı (S), katı (K) ve bunların 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.

$$\gamma_S^{TOP}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^+\gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^-\gamma_S^+}\right) \quad (8.2)$$

Van Oss ve arkadaşları katı ve sıvı bileşenlerin yüzey serbest enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan iki metod önermiştir.

Metod I

Katı üzerinde üç farklı polar sıvının değme açısının ölçülmesiyle 8.2 eşitliği kullanılarak katının γ^{LW} , γ^+ ve γ^- değerleri hesaplanabilir. Ancak bu sıvıların önceden γ^{LW} , γ^+ ve γ^- değerlerinin bilinmesi zorunludur (Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1. Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m²)

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	32,2	32,2	0,0	0,0	0,0
Bromonaftalin	44,4	44,4	0,0	0,0	0,0
Diiyodometan	50,8	50,8	0,0	0,0	0,0
POLAR					
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Gliserin	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
Formamit	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Etilenglikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0

Eş. 8.2 aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$A = B\sqrt{\gamma_K^{LW}} + C\sqrt{\gamma_K^+} + D\sqrt{\gamma_K^-} \quad (8.3)$$

Burada;

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

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

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

$$D = 2\sqrt{\gamma^+} \quad (8.4)$$

Farklı sıvıların değme açılarının ölçülmesiyle elde edilen “Eş. 8.3” ‘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. 8.2” aşağıdaki biçimde yazılır.

$$\gamma_s(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_s^{LW}} \quad (8.5)$$

Buradan γ_K^{LW} belirlenir ve daha sonraki eşitliklerde kullanılır. Daha sonra eşitlik 8.2'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. 8.5 yada 8.6 de kullanılarak Lewis asit-baz bileşeni γ_K^{AB} hesaplanır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_K^-} \quad (8.5)$$

Eğer $\sqrt{\gamma_K^+} < 0$ ve $\sqrt{\gamma_K^-} > 0$ ise Eş. 8.5 aşağıdaki şekilde yeniden yazılır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_K^-} \quad (8.6)$$

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

$$\gamma_K^{TOP} = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \quad (8.7)$$

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

9. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBİSİ (AFM)

Modern teknolojide kullanılan malzemelerin kimyasal ve özellikle fiziksel özelliklerinin topolojik bakımdan incelenmesi ile özel bilgilerin toplanması ve karakterizasyonunda AFM oldukça önemli avantajlara sahiptir. Karbon esaslı malzemelerin yapımında kullanılan karbon liflerin kalitelerinin tespitinde AFM uygun bir kalite kontrol yöntemidir.

Optoelektronik malzeme üretim teknolojisinde ve özellikle yüksek pürüzsüzlük seviyesindeki yüzeylerin ve lazer aynalarının kaplama öncesi ve sonrası yüzey kalitelerinin incelenmesi AFM ile mümkündür. Biyomedikal ve tıp uygulamalarında ürünün makroskopik ve morfolojik özelliklerini bilinmesi oldukça önemlidir. Doğal ve sentetik polimerler arasındaki etkileşimin bilinmesi, ürün formülasyonunun optimum koşullarının belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemi makroskopik ve morfolojik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biridir. AFM, polisakaritlerin geniş yapısını, yüksek ayırıcılıkta yüzey topoğrafisini ve her bir molekülün doğrudan tek tek görüntüsünü verebilmektedir. Bu nedenle de AFM ile polisakaritlerin dallanışı, polimerlerde oluşan tepecik yüksekliği ve boyutu, moleküller arası ve içi etkileşimi gibi moleküler karakteristiklerini gözlemek mümkün olmaktadır.

AFM ile çalışırken, sonda ve örnek yüzeyi arasında sabit bir kuvvet (nanonewton mertebesinde) uygulanır. Sondanın örnek yüzeyine yaklaştırılmasıyla önce uzak etkileşim kuvvetleri olan Van der Waals ve sondanın daha da yaklaştırılması ile daha etkin olan atomik kuvvetler devreye girer. Bununla birlikte, AFM sondanın doğrudan doğruya örneğe dokundurulmasıyla (contact mode) da çalıştırılabilir. Angström altı ayırıcılık özelliği nedeniyle AFM aracılığı ile malzeme yüzeylerinin atomik örgüsü anlaşılabilir. Örnek türünden bağımsız olarak bu ayırıcılık mertebesinde üç boyutlu görüntü elde edilebilmektedir. AFM kullanılarak sıvı, vakum, yüksek ve düşük sıcaklık koşullarında bile yüzey analizi yapılması olasıdır. Görüntü toplamanın yanı sıra, malzeme yüzeylerinin sertlikleri ile elektrik ve manyetik alan kuvvet dağılımlarının belirlenmesinde de AFM kullanılabilmektedir [72].

10. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC)

Isıl analiz çalışmalarında en yaygın kullanılan analiz tekniklerindendir. DSC ile bir molekülün bir çok termodinamik parametreleri (erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, entalpi değerleri, ısı kapasitesi, ...vb) belirlenebilmektedir. Termodinamik parametrelerin haricinde, saflık analizleri, faz geçişleri ve dengeleri, ısı kararlılık, kinetik çalışmalarda yapılmaktadır. DSC ile ısı işlemlerle ilgili bilgiler doğrudan elde edilirken, dolaylı yoldan moleküldeki bağlı su gibi farklı verilerde elde edilebilir. Aşağıdaki eşitlikle, bir polimerik yapıda kalan bağlı su miktarı tayin edilebilmektedir.

$$1/T_g = W_{H_2O}/T_{g\ H_2O} + W_{POL}/T_{g\ POL} \quad (10.1)$$

T_g = Polimerin gerçek camsı geçiş sıcaklığı

W_{H_2O} = Bağlı suyun ağırlık kesri

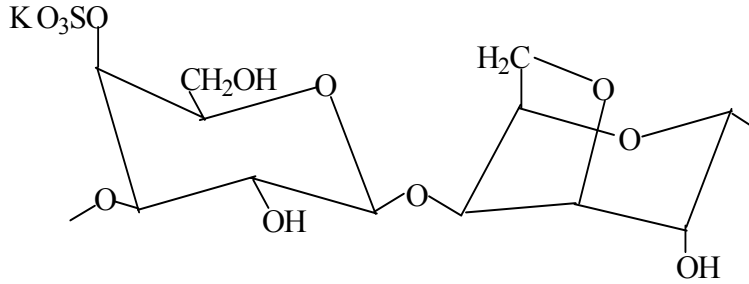
W_{POL} = $(1-W_{H_2O})$ = Polimerin ağırlık kesri

T_{gH_2O} = Suyun camsı geçiş sıcaklık değeri (-145 °C)

T_{gPOL} = Bağlı su içeren polimerin camsı geçiş sıcaklık değeri

11. DENEYSEL KISIM

11.1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

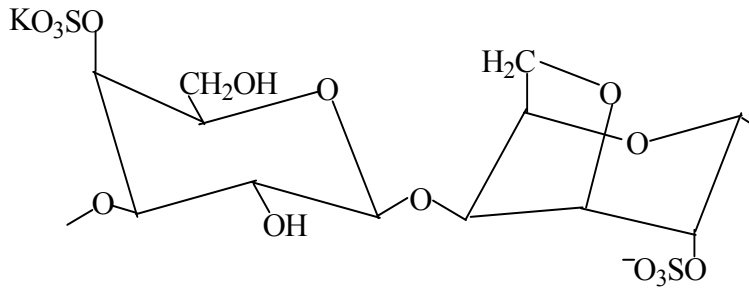


Kappa (κ-) karaginan (KC)

$\bar{M}_w = 213,000$ g/mol,

$\bar{M}_n = 111,000$ g/mol

Filipinler Cumhuriyeti

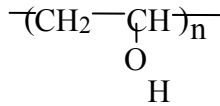


İota (ι-) karaginan (IC)

$\bar{M}_w = 528,000$ g/mol,

$\bar{M}_n = 216,000$ g/mol

Filipinler Cumhuriyeti



Poli(vinil alkol) (PVA)

$\bar{M}_n = 72,000$ g/mol,

% 98 suda çözünebilir

Merck

11.2. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Kompleksi Filmlerinin Hazırlanması

Poli(vinil alkol), su ve κ- ve ι-karaginanla % (m/m) 0, 17, 25, 37.5, 50, 66, 83, 100 oranlarında karıştırılarak, etüvde 90 °C'de 3.5 saat süreyle bekletilmiştir. Homojen çözeltiler petri kaplarına boşaltılıp soğumaya bırakılmış ve film haline getirilmiştir.

Daha sonra da interpolimer kompleksi oluşum özelliklerini incelemek üzere analizlerde kullanılmıştır.

11.3. X-Işınları Floresans Spektrometrisi (XRF)

KC ve IC filmlerinin XRF analizleri, otomatik tüplü Oxford marka ED2000 model 50 W (max. 50kV ve 1 mA) gücündeki XRF spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

11.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Homo ve interpolimer kompleksi örneklerine ait FT-IR spektrumları, Nicolet 20-SXB model bilgisayar sistemi ile Nicolet 520 FT-IR spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Deneyler esnasında daha önceden belirtilmiş koşullarda hazırlanan polimer filmlerinden kazınarak alınan örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak tabletleri hazırlanmış ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Örnekler 4 cm^{-1} ayıricılıkta 64 kez tarama yaptırılarak $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında spektrumları elde edilmiştir.

11.5. Fourier Transform Raman Spektroskopisi (FT-Raman)

FT-Raman analizleri, Omnic bilgisayar yazılımı ve Thermo Nicolet FT-Raman spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-Raman spektrumlarının çekimi sırasında 1.5 W gücünde Nd:YAG lazer kaynağı kullanılarak uyarma dalga boyu 1064 nm’de sabit tutulmuştur. Örnekler 8 cm^{-1} ayıricılıkta 150 kez taratılarak $500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında spektrumlar elde edilmiştir.

11.6. Dağılımlı (Dispersive) Raman Spektroskopisi

Dağılımlı raman analizleri, Omnic bilgisayar yazılımı, Thermo Nicolet Almega XR Spektrometresi ve Konfokal mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumlarının çekimi sırasında 532 nm deki lazer kaynağı kullanılmıştır. Örnekler

konfokal mikroskop yardımıyla odaklanmış ve en uygun noktaya ait bölge 4 cm^{-1} ayıricılıkta 16 kez taratılarak $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında spektrumları elde edilmiştir.

11.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC ölçümleri, TA Instrument 2010 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. 3-6 mg ağırlığındaki örnekler alüminyum örnek kaplarında tartılmış, örnek kabı alüminyum kapakla kapatılıp, sıkıştırılarak kapsül haline getirilmiştir. Referans olarak alınan boş alüminyum kapsül ve örnek ısıtma hücrelerine konulmuştur. Analizler $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $20 \text{ mL}/\text{dk}$. N_2 akış hızında $20\text{-}175 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında ısıtılarak yapılmıştır.

11.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri, TA Instruments TGA-2050 modülü kullanılarak $20 \text{ mL}/\text{dk}$ akış hızında azot gazı atmosferinde yapılmıştır. Deneyler sırasında daha önceden belirli oranlarda hazırlanan polimer karışımları 5-10 mg ağırlığında örnek kefesine konulmuş ve $25\text{-}600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında TGA termogramları alınmıştır.

11.9. Değme Açısı Ölçümü

Değme açısı ölçümleri, el yapımı düzeneek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Düzeneğin hazırlanmasında 2.5 mL kapasiteli Hamilton şırınga, 1.2 milyon piksel çözünürlüğe sahip Pixera marka 120 ES model kamera, 33.75X büyütme özelliğine sahip Meiji marka EMZ-TR model Japon malı optik mikroskop kullanılmıştır. Pixera Viewfinder Pro görüntü alma programıyla film yüzeyindeki çözücü damlalarının görüntüleri kaydedilmiştir. Kaydedilen görüntüler (BAB) Bs2000pro görüntü analiz programı yardımıyla değerlendirilerek çözücü damlasıyla film yüzeyi arasında oluşan değme açısı hesaplanmıştır.

11.10. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Örneklere ait AFM görüntüleri, NT-MDT Solver marka P47 model Atomik Kuvvet Mikroskopuyla tapping modunda 3 N/m ve 48 N/m kuvvet sabitine sahip Ultrasharp Si uç ile analiz sonuçları elde edilmiştir.

12. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

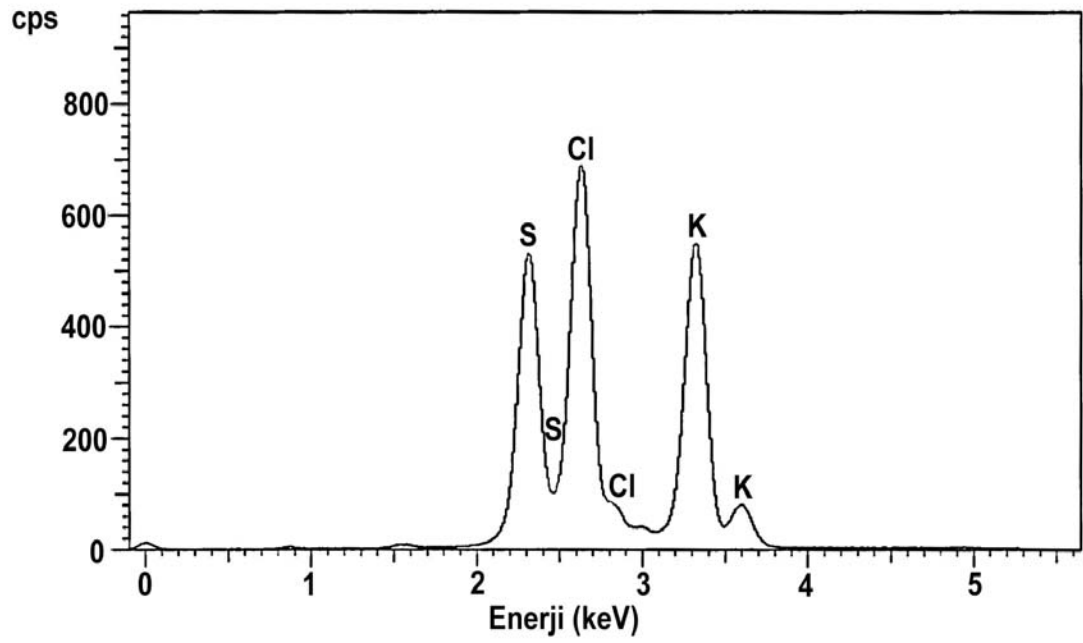
12.1. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Kompleksleri

Polimer karışımları, biyomedikal alanlarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bununla birlikte, biyomalzeme kompleksinin oluşması için gerekli şartları her zaman sentik veya doğal polimer tek başlarına sağlayamazlar. Ayrıca oldukça iyi biyo-uyumluluk göstermelerine rağmen, fiziksel özellikleri genellikle zayıftır. Biyo-polimerlerin, fiziksel özelliklerinde gözlenen olumsuz etkileri gidermek amacıyla, sentetik fakat biyo-uyumu polimerlerle kompleksleri oluşturulur. Bu amaçla, çalışmalarda poli(vinil alkol), κ - ve ι -karaginan kullanılarak, kompleks filmleri oluşturulmuştur. PVA, KC ve IC ile % (m/m) 0, 17, 50, 75 ve 100 oranlarında 10 mL su içerisinde karıştırılarak, etüvde 90 °C'de 3.5 saat bekletilmiştir. Elde edilen homojen çözeltiler petri kaplarına dökülerek film haline getirilmiştir. Yaklaşık 100-120 μ m kalınlıkta, şeffaf görüntüde filmler elde edilmiştir.

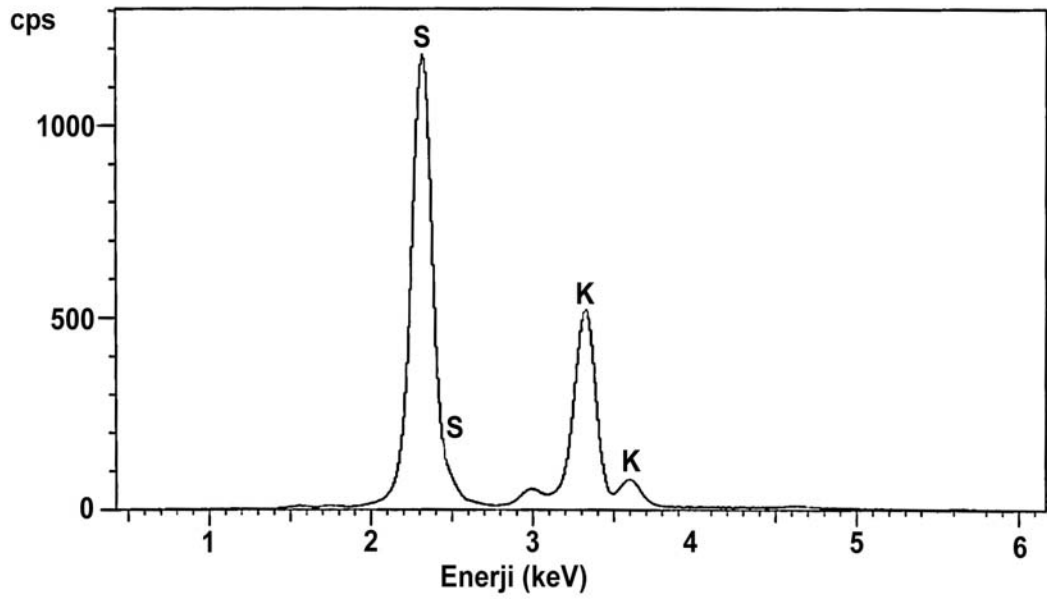
12.2. X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF) ile Tür Tayini

KC ve IC polisakaritlerinin hangi metal tuzu olduğunu belirlemek için XRF spektrumları alınmıştır. XRF spektrumlarının değerlendirilmesiyle, KC ve IC'nin kaynağının *Rhodophyceae* familyasındaki kırmızı deniz yosunu *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea* ve *Euchema* türlerinden hangisine ait olduğu belirlenmiş olacaktır. Şekil 12.1'de KC, Şekil 12.2'de ise IC'ye ait XRF spektrumları görülmektedir. Her iki XRF spektrumundan da görüleceği üzere 3.3 keV enerji seviyesindeki pik potasyumun gözlemlendiği enerji seviyesini, 3.6 keV'deki küçük pik ise potasyumun $K1\alpha$ hattı pikini göstermektedir. Sodyum ise 1.8 keV değerinde pik vermektedir. Hem KC hem de IC XRF spektrumları incelendiğinde 1.8 keV enerji seviyesinde herhangi bir pik gözlenmemektedir. Bilindiği gibi *Rhodophyceae* familyasındaki kırmızı deniz yosunlarından *Euchema* türünün eldesinde potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Diğer türlerin eldesinde ise sodyum hidroksit ile esterleştirme gerçekleştirilmektedir. XRF spektrumlarından elde edilen sonuçlar bize

deneylerde kullanılan KC ve IC'nin potasyum tuzu olduğunu ve *Rhodophyceae* familyasındaki kırmızı deniz yosunlarından *Euchema* türünden elde edildiği sonucunu vermektedir.



Şekil 12.1. KCnin ait XRF spektrumu



Şekil 12.2. IC'nin XRF spektrumu

12.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

12.3.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri

PVA/KC ve PVA/IC polimer karışımlarının Fourier transform infrared spektrometresiyle (FT-IR) analizleri yapılarak saf halleri ve kompleks oluşumu sonrası karaginan ve poli(vinil alkol)'deki fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim incelenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda PVA/KC ve PVA/IC karışımları (% KC veya IC (m/m): 0, 9, 17, 25, 40, 50, 57, 62.5, 75, 83 ve 100) bileşiminde film şeklinde hazırlanmış ve analizlerde kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek etkileşim % 17 KC ve IC içeren örneklerde gözlemlendiği için spektrum, termogram ve grafiksel gösterimde % 0, 17, 50, 75 ve 100 oranları sunulmuştur.

Hazırlanan filmler toz haline getirilerek KBr ile karıştırılıp 10 ton basınç altında tablet haline dönüştürülmüş ve desikatörde saklanmıştır. Spektrum alınmadan önce KBr tabletler sıcak hava ile kurutularak olası nem uzaklaştırılmış, oda sıcaklığında 400-4000 cm^{-1} arasında spektrumları alınmıştır. Çizelge 12.1'de KC ve IC'nin fonksiyonel gruplarına ait absorpsiyon bandları verilmiştir [74].

Çizelge 12.1. KC ve IC'ya ait absorpsiyon bandları

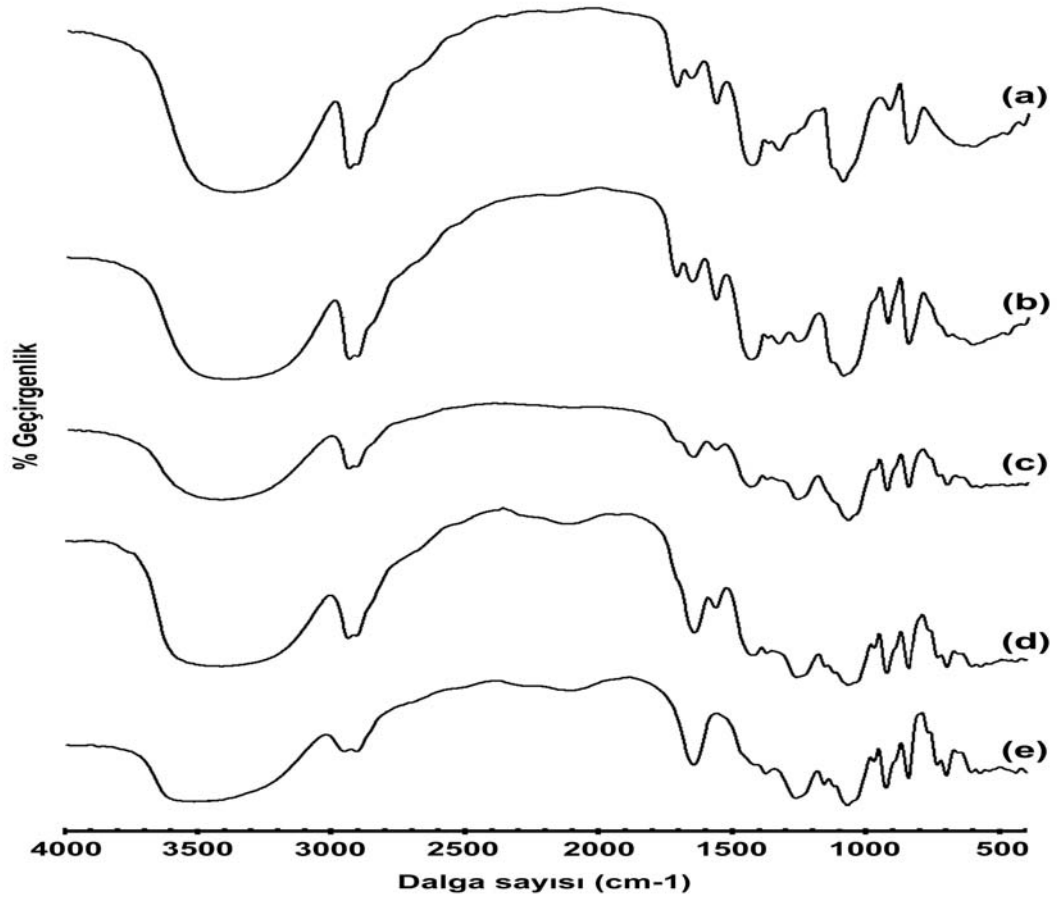
Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel grup	κ -karaginan	ι -karaginan
3400-3000	O-H gerilme	+	+
2920	C-H gerilme	+	+
1380-1355	Sülfat	+	+
1250-1230	O=S=O (asimetrik gerilme)	+	+
930	C-O-C (3, 6-unhidroglaktoz)	+	+
850-840	C4-O-S grubu (Glaktoz) (gerilme)	+	+
805-800	C2-O-S (3, 6-unhidroglaktoz)	-	+

Aynı şekilde Çizelge 12.2'de PVA'ya ait absorpsiyon bandları sunulmuştur.

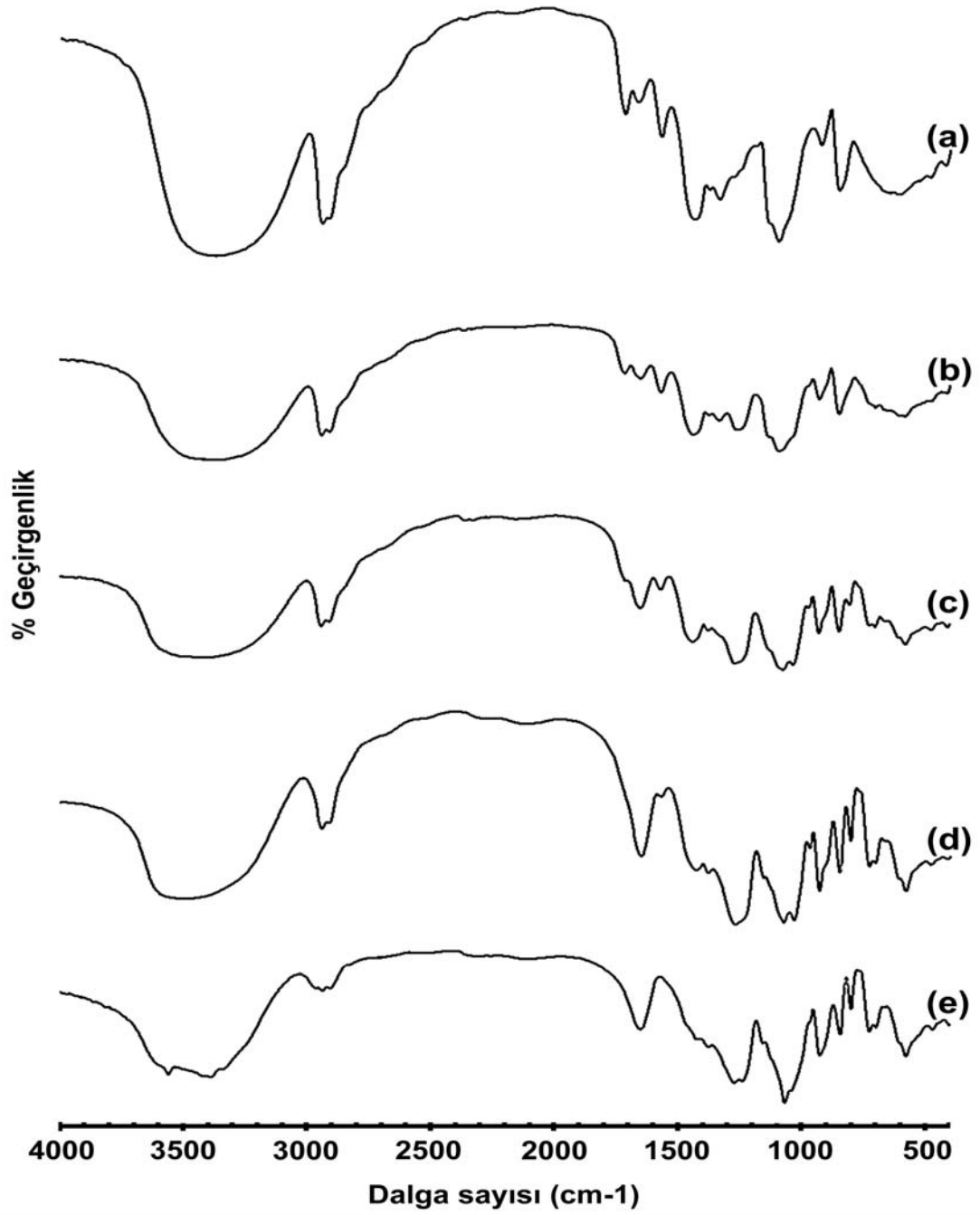
Çizelge 12.2 PVA'ya ait absorpsiyon bandları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
3400-3000	O-H gerilme
2920	C-H gerilme
1715, 1656, 1565	C=O gerilme

Çizelge 12.1'de belirtilen titreşim bandları örneklere ait spektrumlarda ayrı ayrı değerlendirilerek kompleksleşme eğiliminin hangi band veya bandlar üzerinden gerçekleştiği araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak PVA ile KC ve IC'ya ait hidroksil grupları arasındaki etkileşim incelenmiş ve PVA/KC interpolimer komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 12.3'de, PVA/IC interpolimer komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 12.4'de sunulmuştur.



Şekil 12.3. FTIR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC

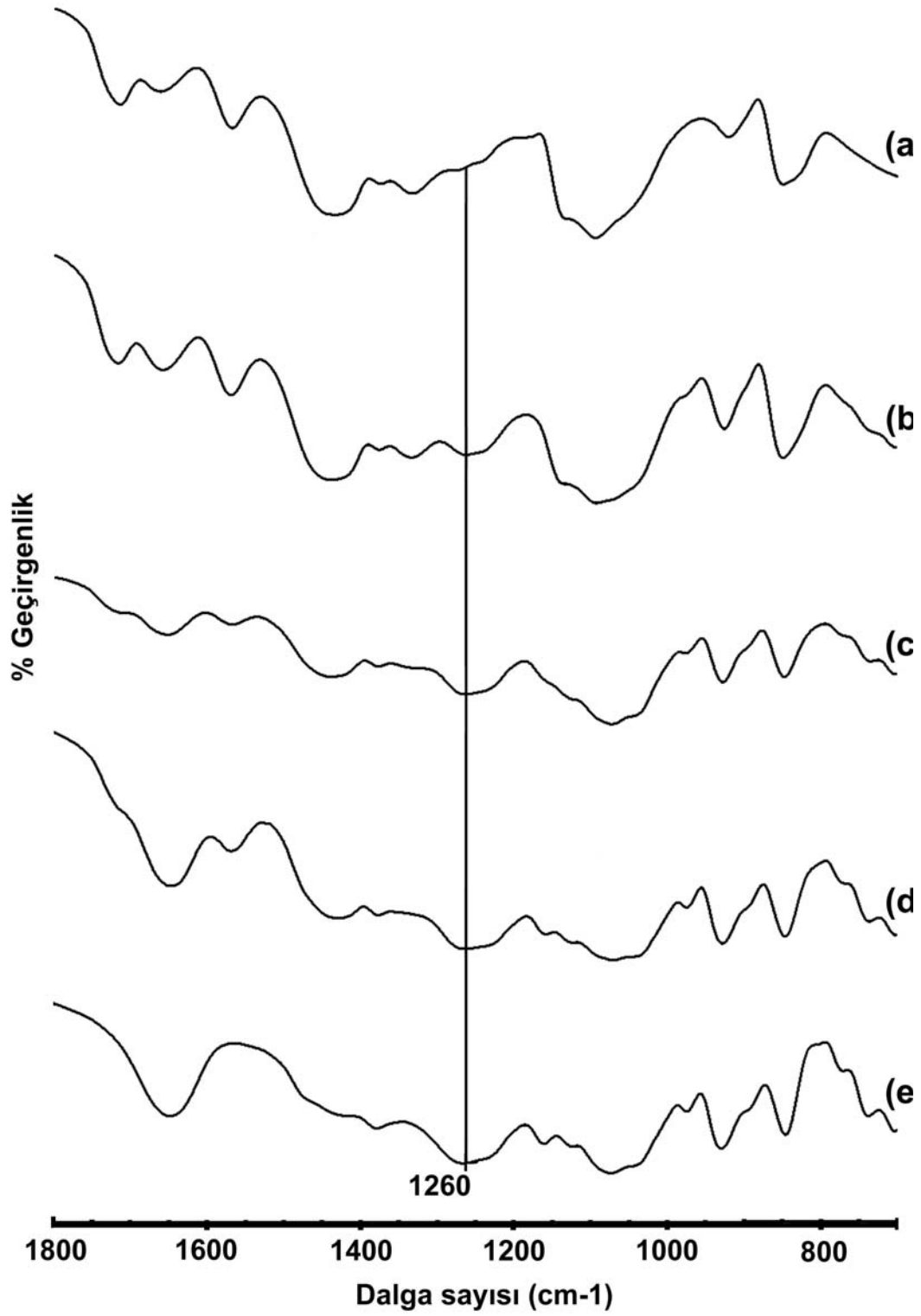


Şekil 12.4. FTIR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

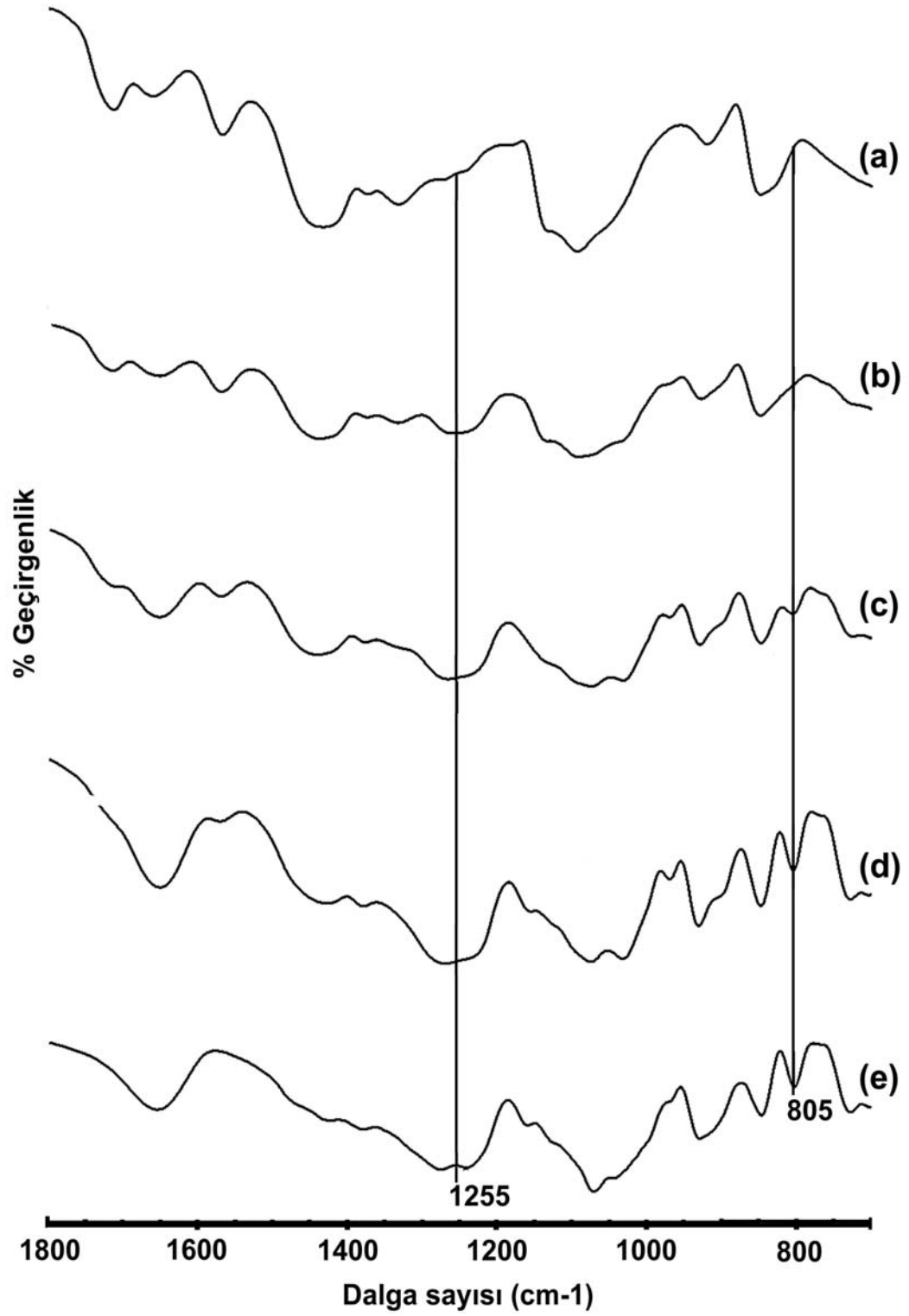
3800 cm^{-1} ile 2993 cm^{-1} arasındaki saf PVA'nın yayvan OH bandına ait gerilme titreşim dalga sayısı değeri, hidroksil grupları arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağı nedeniyle 3385 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aynı şekilde KC'ye ait hidroksil grupları gerilme titreşimi 3510 cm^{-1} , IC için ise 3395 ve 3565 cm^{-1} de elde edilmiştir. Değişik oranlarda hazırlanan interpolimer komplekslerinde KC içeriğinin artması ile

yayvan hidroksil bağı merkezi genişlemekte ve daha yüksek dalga sayısı değerine kaymaktadır. Şekil 13.4'den de görüleceği gibi saf IC'nin 3565 cm^{-1} deki -OH grubu bandı interpolimer komplekslerinde band genişlenmesinden dolayı gözlenmez. PVA ile etkileşimle birlikte, saf IC'nin band şeklinin değişmesinin yanı sıra kompleksin hidroksil bandlarında da genişlemeye neden olmakta ve yüksek dalga sayısı değerine doğru kayma gözlenmektedir. Bu değişim PVA'nın hidroksil grubuyla KC ve IC'nin hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağındaki artışı gösterir. Şekil 12.3 ve 4'den de görüleceği gibi en düşük dalga sayısı değeri % 17 KC ve IC içeren interpolimer kompleksi örneklerinde gözlenmiştir. Bu sonuç, en yüksek hidrojen bağı oluşumunun % 17 KC ve IC içeren örnekte olduğunu göstermektedir. Kondo ve arkadaşları tarafından yapılan metil selüloz ile polietilen oksit polimerleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve karakterizasyonu çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir [3]. Poli(metiltiyometil metakrilat) ve PVA arasındaki karışabilirlik çalışmalarında da etkileşimin hidroksil grupları üzerinden gerçekleştiği ve hidrojen bağı oluştuğu belirtilmiştir [4].

Hidroksil grupları arasında gerçekleşen etkileşimin belirlenmesinden sonra PVA ile KC ve IC arasında gözlenebilecek başka bir etkileşim merkezinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla, KC ve IC kaynaklı sülfat ester grupları ile PVA kaynaklı hidroksil grupları arasındaki etkileşim incelenmiştir. Bu amaçla, 1800 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} dalga sayısı değerleri arasında alınan interpolimer komplekslerine ait FT-IR spektrumları Şekil 12.5 de PVA/KC interpolimer komplekslerindeki, Şekil 12.6 da ise PVA/IC interpolimer komplekslerindeki değişimi belirlemek üzere sunulmuştur. Şekil 12.5 ve 12.6'dan da görüldüğü gibi, κ -karaginana ait 1260 cm^{-1} deki, ι -karaginana ait 1255 ve 805 cm^{-1} deki sülfat ester grubu gerilme titreşimleri, bütün kompleks karışımlarında da aynı değerde olduğu belirlenmiştir. Sülfat ester gruplarının dalga sayısı band değerlerinde herhangi bir kaymanın olmaması, KC ve IC'ye ait sülfat ester gruplarıyla PVA'daki OH grupları arasında intermoleküler etkileşimin olmadığını göstermiştir.

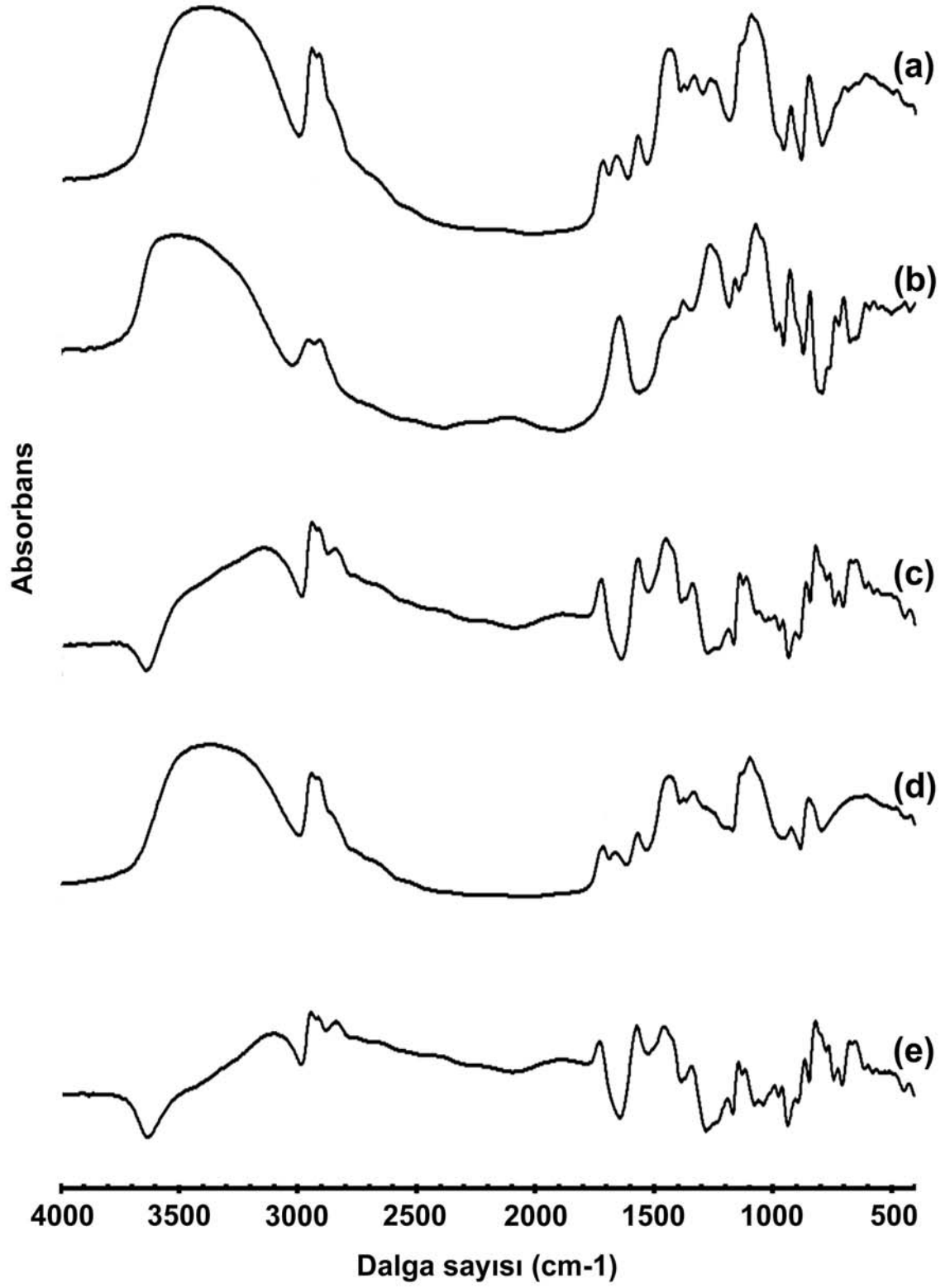


Şekil 12.5. KC konsantrasyonuna bağlı olarak PVA/KC interpolimer kompleks karışımındaki sülfat ester grupları titreşim bandındaki değişim. (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % KC, (d) % 75 KC, (e) KC

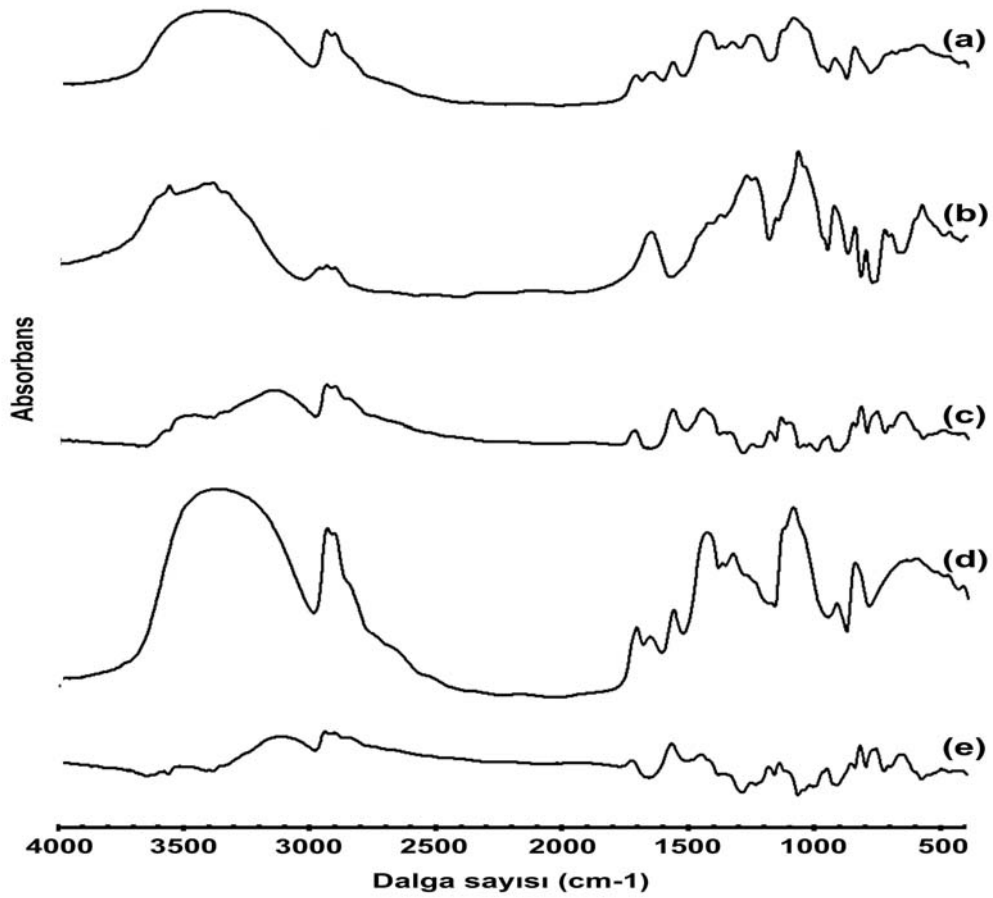


Şekil 12.6. IC konsantrasyonuna bağlı olarak PVA/IC interpolimer kompleks karışımındaki sülfat ester grupları titreşim bandındaki değişim. (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

Polimer karışımları arasında interpolimer kompleksi oluşumunun varlığı FT-IR fark spektrumlarının alınmasıyla da belirlenebilmektedir. Bu amaçla % 17 KC interpolimer kompleksine ait fark spektrumları Şekil 12.7’de, % 17 IC interpolimer kompleksine ait fark spektrumları ise Şekil 12.8’de sunulmuştur. İnterpolimer kompleksi karışımındaki PVA ile moleküller arası etkileşimde bulunan KC ve IC’nin fark spektrumları saf haldeki PVA, KC ve IC’nin fark spektrumlarıyla karşılaştırılmış ve karışımlardaki moleküller arası etkileşim incelenmiştir. Şekil 12.7’de % 17 KC interpolimer kompleksinden (a) saf KC spektrumu (b) çıkartılarak, fark spektrumu (c) elde edilmiştir. Bu fark spektrumundan saf PVA’nın (d) çıkarılmasıyla yeni bir fark spektrumu (e) daha elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni fark spektrumdan, hidrojen bağı etkileşimi sonucu düşük dalga sayısı değerine kayan –OH bandı gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı işlemler IC ve IC içeren interpolimer kompleksi örneğine de uygulanmış ve Şekil 12.8’de % 17 IC interpolimer kompleksinden (a) saf IC spektrumu (b) çıkartılarak, fark spektrumu (c) elde edilmiştir. Bu fark spektrumundan saf PVA’nın (d) çıkarılmasıyla yeni bir fark spektrumu (e) daha elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni fark spektrumdan, hidrojen bağı etkileşimi sonucu düşük dalga sayısı değerine kayan –OH bandı gözlenmiştir. Karışımlardaki 1565, 1656 ve 1715 cm^{-1} ‘deki bandlar PVA’ya ait karakteristik bandlar olduğundan, κ - ve ι -karaginanda gözlenmezler. Elde edilen fark spektrumlarında (c) bu bağların bulunduğu gözlenmiştir. Bu sonuçta, (c) fark spektrumlarının, saf PVA spektrumuyla (d) özdeş karşılaştırılabilecek bir spektrum olduğunu göstermektedir. Şekil 12.7 ve 12.8’deki interpolimer komplekslerinin spektrumu genelde PVA’nın spektrumuna benzer. Fark spektrumları ise Şekil 12.7 ve 12.8’de olduğu gibi KC ve IC’nin karakteristik bandlarını verir. Şekil 12.7 ve 12.8’deki KC ve IC spektrumlarının (d) 1800-800 cm^{-1} arasındaki bölgesinde daha detaylı karakteristik özelliklere bakıldığında fark spektrumlarıyla (c) örtüştüğü görülmektedir. Fark spektrumlarıyla (c) normal PVA spektrumu (d) arasında gözlenen farklılıklar ise KC ve IC’nin PVA ile oluşturduğu komplekslerdeki moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 12.7. FT-IR spektrumları (a) % 17 KC (b) KC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)

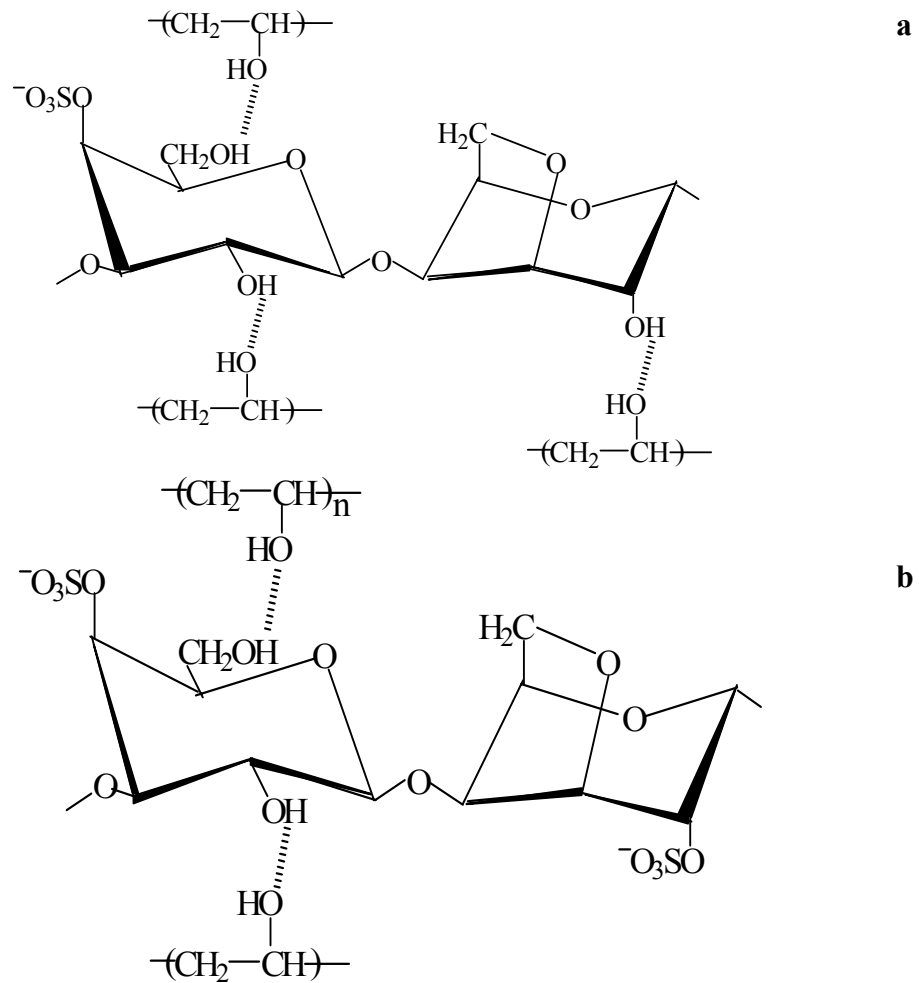


Şekil 12.8. FT-IR spektrumları (a) % 17 IC, (b) IC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)

Hidroksil ve ester sülfat grupları arasında gözlenebilecek hidrojen bağı etkileşimi incelendikten sonra etkileşim gözlenebilecek diğer fonksiyonel gruplar üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır. Bilindiği gibi KC ve IC makromoleküler yapısında dört eterik grup bulunmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde, PVA'ya ait hidroksil gruplarının KC ve IC'deki eter gruplarıyla oluşturabileceği hidrojen bağı incelenmiştir. KC ve IC'deki iki halkasal grubu birbirine bağlayan eter grubu 1150 cm^{-1} 'de asimetrik titreşim bandı vermektedir. Saf KC ve IC'de gözlenen bu band değişik oranlarda hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC örneklerinde gözlenmemektedir. 930 cm^{-1} 'de saf KC ve IC'de 3,6-anhidrogalaktoz halkası üzerindeki eter grubundan kaynaklanan titreşim bandında da eklenen KC ve IC miktarına bağlı olarak bir değişim gözlenmemiştir. Benzer şekilde $740\text{-}725\text{ cm}^{-1}$ değerinde çıkan $\alpha(1,3)$

gerilme titreşiminden kaynaklanan eter bandına ait titreşim hem saf KC ve IC’de, hemde belirli oranlarda karıştırılarak hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksi örneklerinde de değişmeden sabit kalmıştır. Tüm titreşim değerlerinde gözlenen sonuçlar değerlendirildiğinde PVA’ya ait hidroksil grupları ile KC ve IC’nin makromoleküler yapısı üzerindeki eter grupları arasında bir etkileşimin olmadığı gözlenmiştir.

Elde edilen FT-IR spektrumları PVA ile KC ve IC’nin karakteristik bandları göz önüne alınarak değerlendirildiğinde etkileşimin hem KC ve IC’deki hem de PVA’daki OH grupları üzerinden olduğu belirlenmiştir. Şekil 12.9’da PVA ile KC ve IC arasındaki etkileşim mekanizması şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 12.9. PVA ile κ -karaginanın (a) ve ι -karaginanın (b) intermoleküler etkileşim mekanizmasının şematik gösterimi

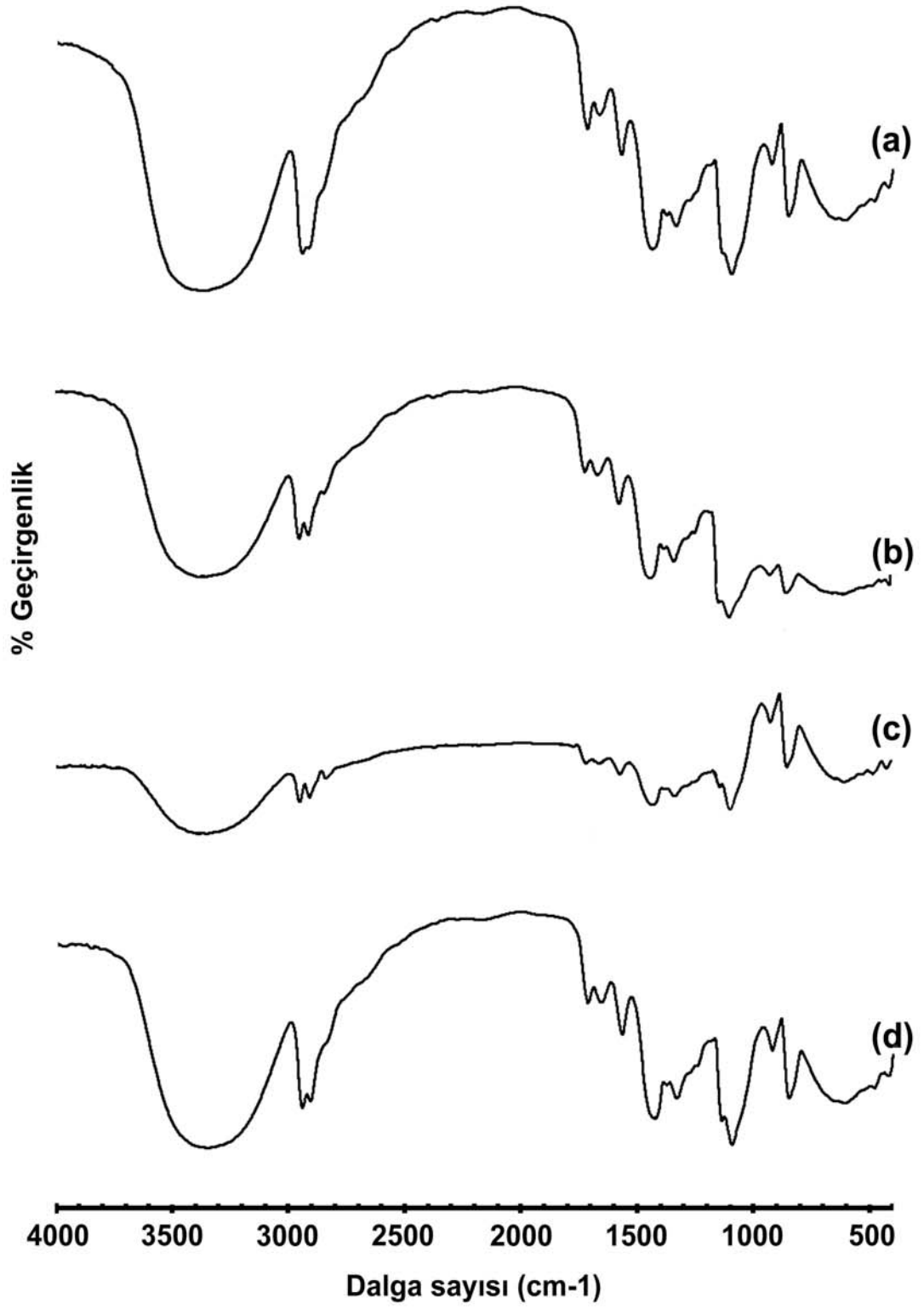
Polisakarit çözeltileri, film haline dönüştürülürken yeniden organize olurlar. Yeniden düzenlenme esnasında PVA ile KC ve IC arasında moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri gözlenebildiği gibi molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri de gözlenebilir. PVA ile KC ve IC arasında gözlenebilecek molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemek amacıyla interpolimer kompleksi içerisindeki çözücü (su) miktarı sabit tutulmuş, % 50 (m/m) oranında PVA ile KC ve IC miktarları değiştirilmiştir. Böylece birim hacimdeki PVA ile KC ve IC miktarları artırılarak, molekül içi etkileşimlerdeki değişim belirlenmeye çalışılmıştır. Birim hacimdeki çözücüde değişik miktarlarda çözünen kütlece % 50 oranda PVA/KC ve PVA/IC çözeltileri film haline dönüştürülmüş, filmlerden kazınarak alınan toz numunelerden KBr tablet hazırlanarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Hazırlanan değişik ağırlıktaki örneklerde –OH bandı dalga sayısı değerindeki artma veya azalma yönündeki değişim molekül içi hidrojen bağının varlığını gösterir. Bu amaçla, üç değişik miktarda (100, 300 ve 500 mg) hazırlanan % 50 (m/m) oranındaki PVA/KC interpolimer kompleksi örneklerinin hidroksil bandı dalga sayısı değerleri 3390 cm^{-1} ’den 3425 cm^{-1} ’e kaymış, aynı kütlelerde ve oranda hazırlanan PVA/IC interpolimer kompleksi örnekleri ise 3400 cm^{-1} ’den 3450 cm^{-1} ’e kayma gösterdiği gözlenmiştir. Her iki interpolimer kompleksi örneğinde gözlenen dalga sayısı değerlerindeki değişim, molekül içi hidrojen bağı varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Lee ve arkadaşlarınca yapılan β -kitin ile PVA arasındaki etkileşimi belirlemek üzere yapılan çalışmada benzer yöntem uygulanmış ve etkileşiminin hidroksil grupları üzerinden olduğu belirtilmiştir [2].

12.3.2. Işınlanmış PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri

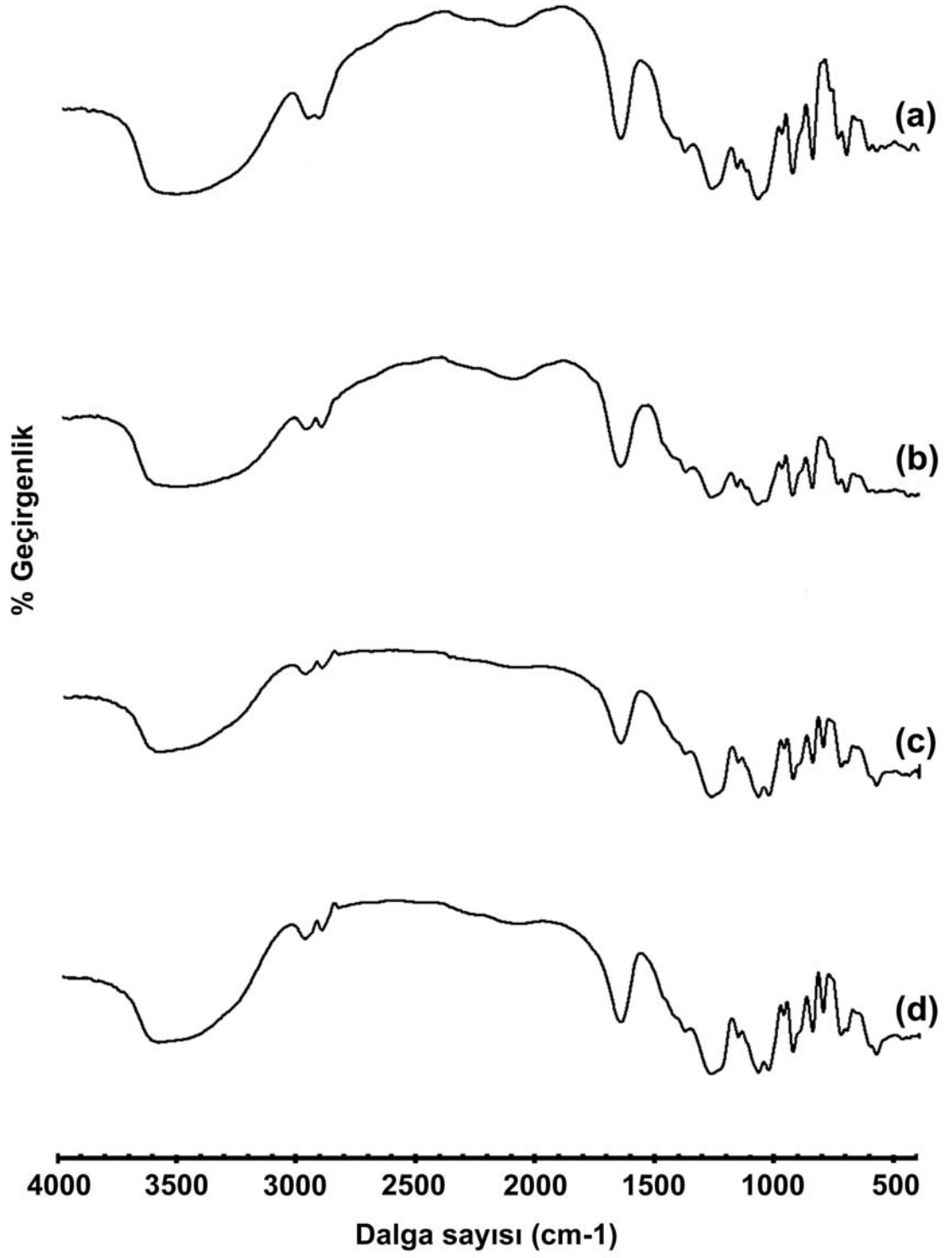
PVA düz zincir yapısı nedeniyle zincir esnekliğine sahiptir. Bu nedenle de oldukça iyi mekanik özellik gösterir. KC ve IC ise büyük molekül geometrisi ve halkalı yapısı nedeniyle zincir esnekliği fazla olmayan, sterik olarak moleküller arası etkileşim yeteneği az olan polimerlerdir. Moleküller arası etkileşim yeteneğinin az olmasına rağmen, yapısındaki hidroksil grupları vasıtasıyla molekül içi hidrojen bağı

yapabilmektedir. KC ve IC polimerleri bu özelliklerinden dolayı mekanik dayanımları az olan, kırılğan bir yapıya sahiptir. PVA ile Zhao ve arkadaşlarının karboksi metil selüloz kitosan (CMK) kullanarak yaptıkları çalışmalarında, PVA'ya eklenen CMK oranına bağlı olarak fiziksel özelliklerinde iyileşme olduğu belirtilmiştir. En yüksek etkileşimin ve fiziksel özellik gelişiminin kütlece % 3 CMK varlığında gözlemlendiği bildirilmiştir [75].

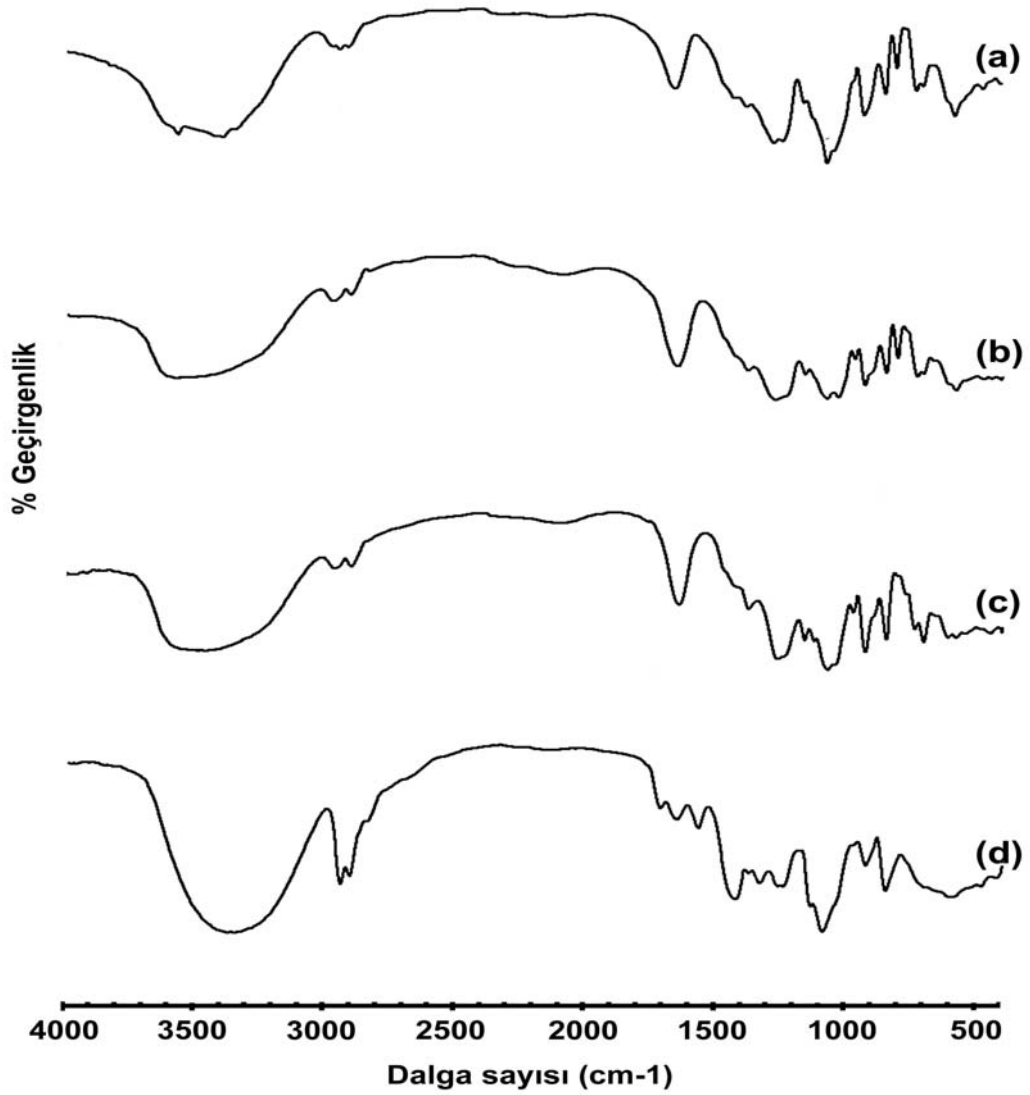
Çalışmanın bu bölümünde, ışınlamayla interpolimer kompleks çiftlerini oluşturan PVA, KC ve IC'nin FT-IR spektrumlarında herhangi bir değişimin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu değişimin incelenebilmesi için önceden hazırlanan PVA, KC ve IC homopolimer film örnekleri 0, 10, 25 ve 50 kGy doz şiddetlerinde 1,63 kGy/Saat doz hızındaki gama kaynağında ışınlanmıştır. Örneklerin ışınlaması atmosferik koşullarda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Işınlama sonrası film örneklerinden kazınarak elde edilen toz örnekler KBr ile tablet haline getirilmiş ve FT-IR spektrumları alınarak, ışınlama öncesi ve sonrası FT-IR spektrumlarında gözlenen farklılıklar belirlenmiştir. Bilindiği gibi ışınlamanın şiddetine bağlı olarak maddenin kimyasal yapısında herhangi bir değişim olmadığı gibi çapraz bağlanma, zincir kesilmesi, bozunma ya da kimyasal dönüşüm gözlenebilmektedir. Çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi FT-IR spektroskopisi ile net tayin edilememektedir. Fakat ışınlama sonucunda molekül yapısından herhangi bir grubun kopması ya da molekül içi dönüşümlerle farklı bir kimyasal yapıya dönüşmesi FT-IR spektroskopisiyle belirlenebilmektedir. Şekil 12.10'de PVA'ya, Şekil 12.11'de KC'ye, ve Şekil 12.12'de ise IC'ye ait FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 12.10. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf PVA'ye ait FT-IR spektrumları



Şekil 12.11. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf KC'ye ait FT-IR spektrumları



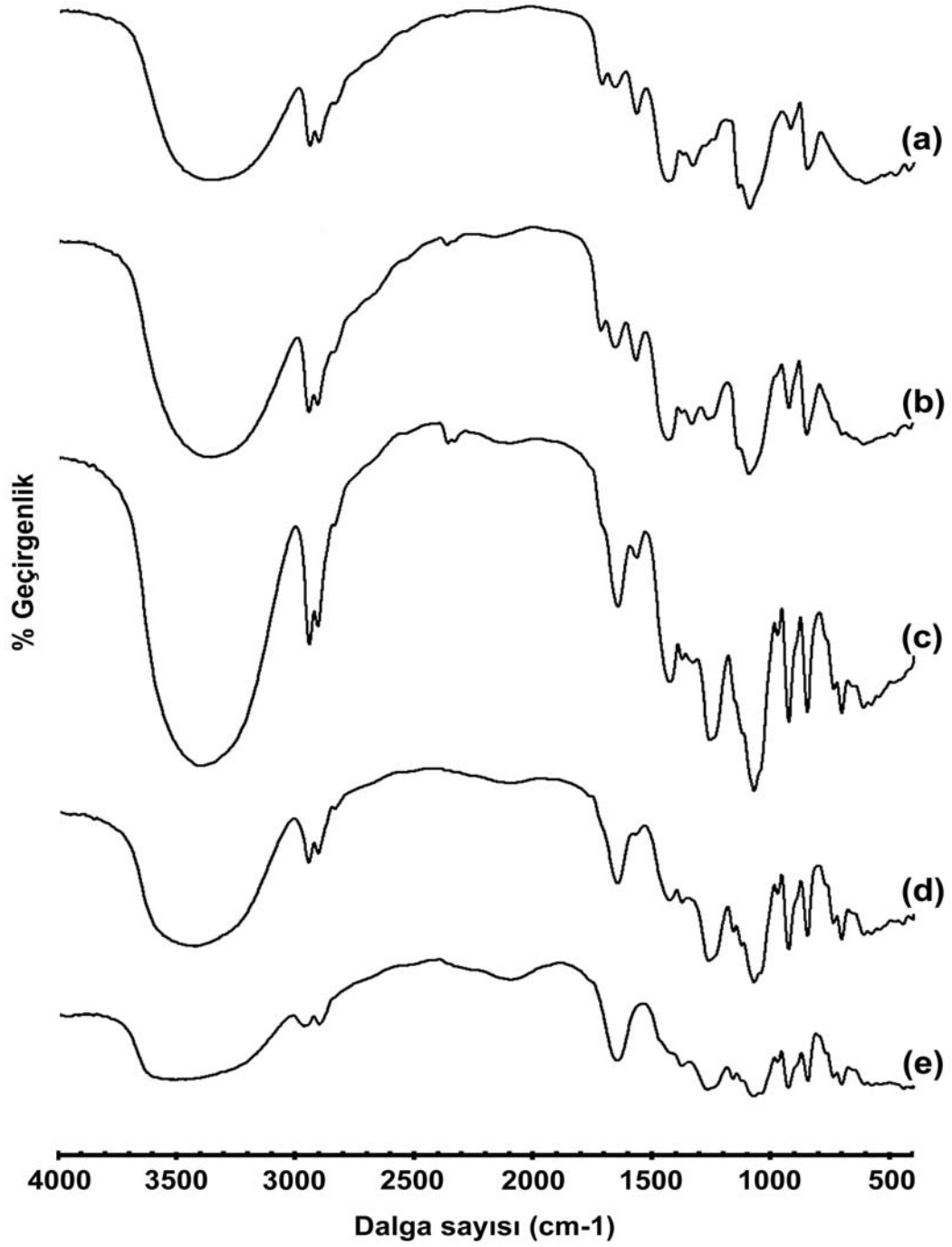
Şekil 12.12. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf IC'ye ait FT-IR spektrumları

Şekil 12.10'dan da görüldüğü gibi 0-50 kGy arasında ışınlanan PVA örneklerine ait hidroksil bandı dalga sayısı değeri, ışınlanmamış örneğe ait değerle (3365 cm^{-1}) aynı olarak bulunmuştur. Bu da 50 kGy ışınlama dozuna kadar ışınlamanın PVA kimyasal yapısı ve özellikleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ali ve arkadaşlarınca PVA'un trifenil tetrazolyum klorür boyar maddesi ile formülasyonuna elektron demetiyle yapılan ışınlamanın etkisi çalışmasında da 50 kGy'e kadar ki

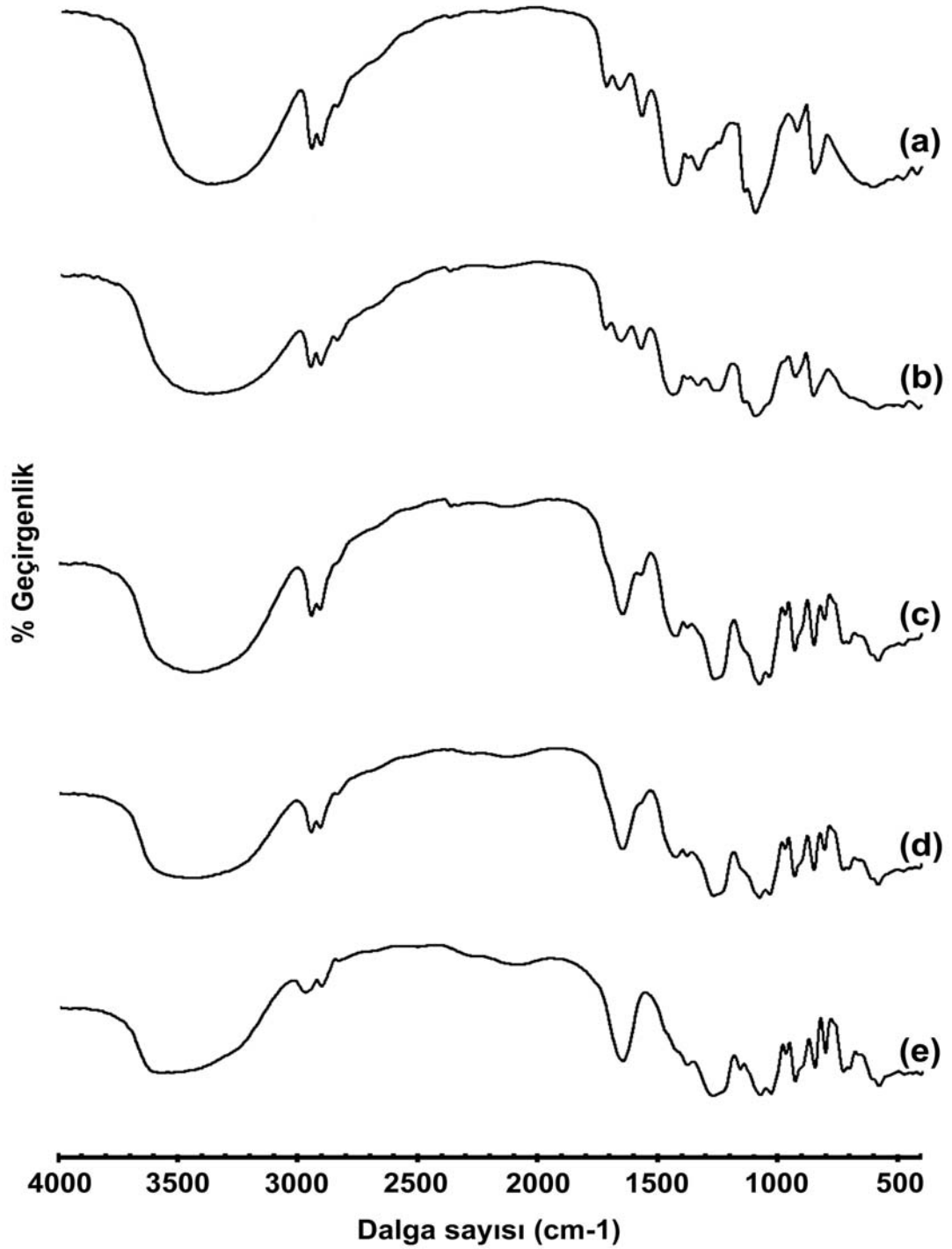
ışınlamalarda kimyasal yapılarda bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir [76]. Şekil 12.11 ve 12.12 spektrumları değerlendirildiğinde ışınlama ile birlikte KC ve IC'nin hidroksil bandı dalga sayısı değerinde bir kaymanın olduğu gözlenmektedir. Bilindiği gibi polisakaritler radyasyona karşı oldukça duyarlı polimerlerdir. Yüksek enerjili iyonlaştırıcı ışınlara maruz bırakılan toz ve sulu çözeltileri haline getirilmiş polisakaritlerde ana zincir kesilmesi ve hidrojen kopması gibi olaylar gözlenir [32].

Bir sonraki çalışma olarak, PVA ile KC ve IC interpolimer komplekslerinin yüksek enerjili ışınlarla etkileşimi sonucunda yapısal ve hidrojen bağı oluşumu özelliklerinde gösterdikleri değişim incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, 0, 10, 25, 50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış değişik oranlarda KC ve IC içeren (% KC veya IC (m/m): 0, 17, 50, 75, 100) PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksi örnekleri değerlendirilmiştir. Şekil 12.13 ve 12.14'de 10 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 12.13 ve 12.14'den de görüleceği gibi interpolimer komplekslerine ait hidroksil grubu titreşim bandında yüksek dalga sayısı ya da bir başka deyişle yüksek enerjiye doğru bir kayma gözlenmektedir. İnterpolimer kompleksi bileşimindeki KC ve IC miktarı artışı ile birlikte ışınlamanın doz şiddetindeki artış, hidroksil gruplarının gözlemlendiği dalga sayısı değerinde bir artışa neden olmaktadır. "Eş. 6.4" 'den de bilindiği gibi dalga sayısı ile enerji arasında doğrusal bir orantı vardır. Bu nedenle dalga sayısı değerinde gözlenen artış aynı zamanda moleküller arası etkileşim enerjisinin de arttığını göstermektedir. Şekil 12.13'den de görüleceği gibi 10 kGy ışınlanmış % 17 KC örneğinin -OH grubu dalga sayısı değeri diğer örneklerle göre daha düşüktür. Bu durum, PVA ve KC'nin hidroksil grupları arasındaki etkileşim sonucu her iki -O-H grubu arasındaki bağ kuvvetinin azalmasından ve sonucunda bağ enerjilerinin azalmasından kaynaklandığını göstermektedir. Benzer şekilde, % 50 ve 75 KC içeren örneklerde de aynı etkileşim görülmektedir. Fakat KC'nin molekül geometrisinin ve sterik olarak moleküller arası etkileşimden ziyade molekül içi etkileşime izin vermesi PVA ile KC arasında en yüksek etkileşimin % 17 KC içeren PVA/KC komplekslerinde gözlenmesine neden olmaktadır. Şekil 12.14'de FT-IR spektrumları verilen 10 kGy ışınlanmış PVA/IC interpolimer komplekslerinde de PVA/KC'de gözlenen etkileşimlerin benzeri gözlenmiş ve % 17 IC içeren örneğin en yüksek

etkileşimi gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, 10 kGy ışınlanmış örnekler de PVA ile KC ve IC örnekleri arasındaki en yüksek etkileşimin ya da hidrojen bağı oluşumunun % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğunu göstermektedir.

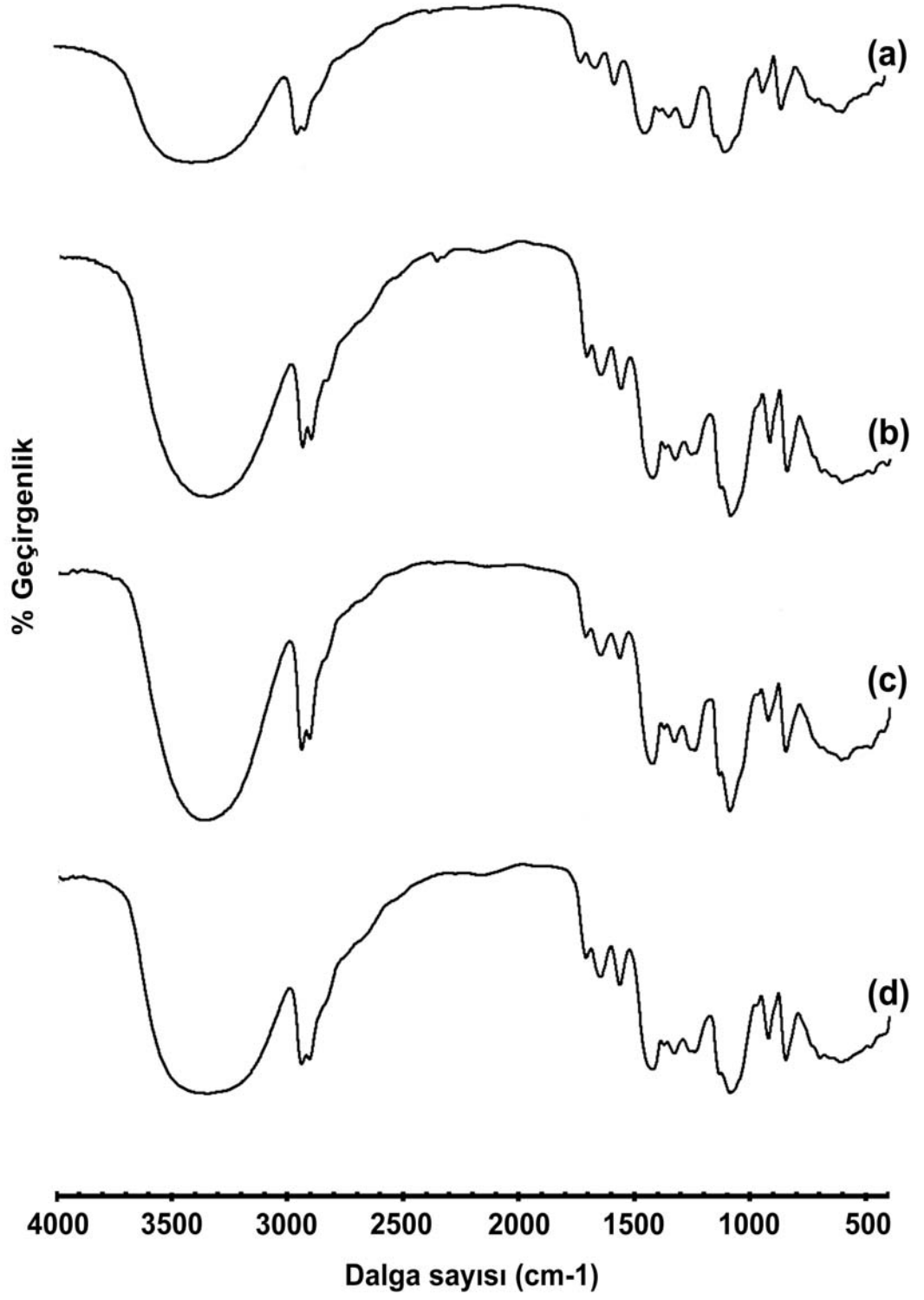


Şekil 12.13. 10 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC



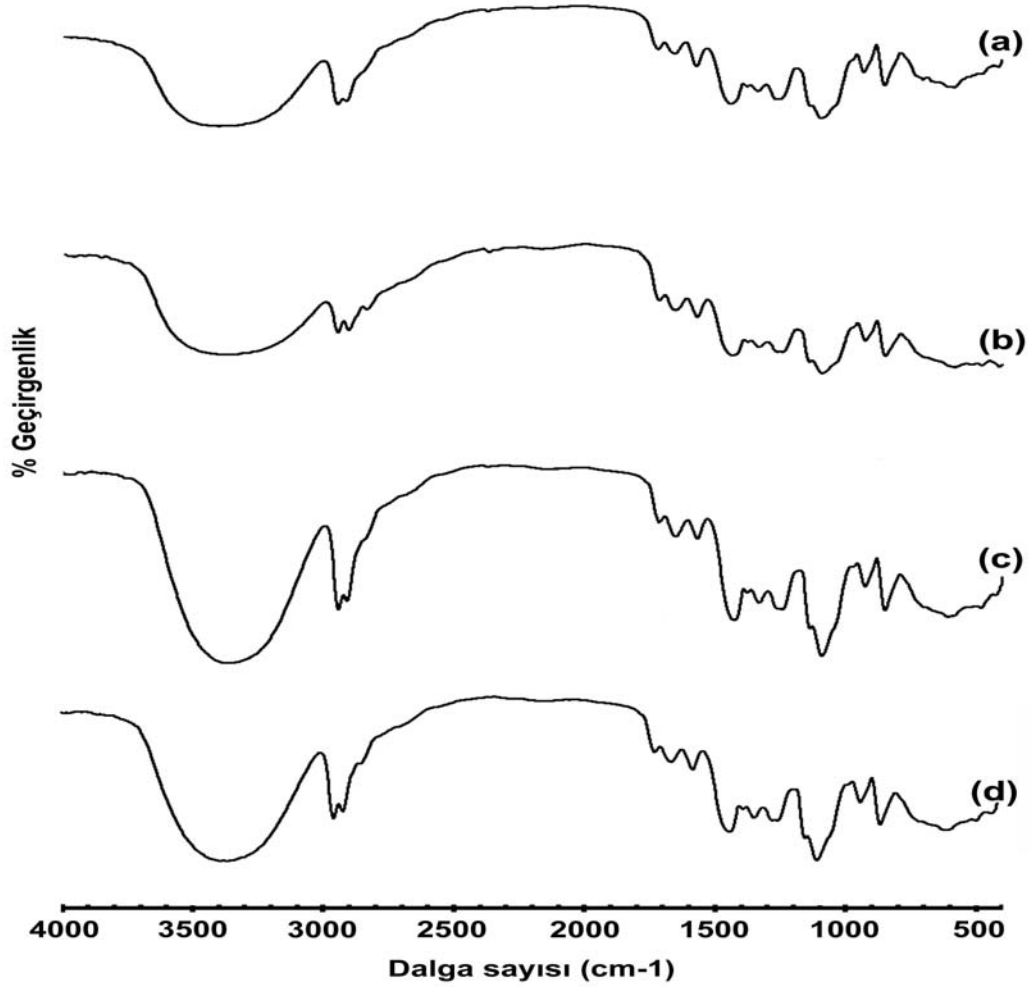
Şekil 12.14. 10 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait FT-IR spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

Şekil 12.15'te 0-50 kGy ışınlanmış %17 KC içeren interpolimer kompleksi örneklerine ait FT-IR spektrumları sunulmuştur.



Şekil 12.15. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC'ye ait FT-IR spektrumları

Şekil 12.15'den de görüleceği gibi 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 KC içeren örneklerle ait gözlenen hidroksil bandı değerleri sırasıyla, 3392 cm^{-1} , 3352 cm^{-1} , 3367 cm^{-1} ve 3375 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ışınlanmamış örneklerle ışınlanmış örneklerin karşılaştırılmasında 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış örneklerin tamamı ışınlanmamış örneğe göre düşük dalga sayısına kaymış olduğu, buna bağlı olarak da moleküller arası hidrojen bağında bir artmanın olduğu belirlenmiştir. Etkileşimin en yüksek olduğu doz değeri ise 10 kGy olarak tespit edilmiştir.



Şekil 12.16. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC'ye ait FT-IR spektrumları

Şekil 12.16’te 0-50 kGy ışınlanmış %17 IC içeren interpolimer kompleksi örneklerine ait FT-IR spektrumları sunulmuştur.

Şekil 12.16’dan da görüleceği gibi 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 IC içeren örneklerle ait gözlenen hidroksil bandı değerleri sırasıyla, 3395 cm^{-1} , 3360 cm^{-1} , 3365 cm^{-1} ve 3477 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ışınlanmamış örneklerle ışınlanmış örneklerin karşılaştırılmasında 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış örneklerin tamamı ışınlanmamış örneğe göre düşük dalga sayısına kaymış olduğu, buna bağlı olarak da moleküller arası hidrojen bağında bir artmanın olduğu belirlenmiştir. En yüksek hidrojen bağı etkileşiminin 10 kGy doz değerinde ışınlanan % 17 IC interpolimer kompleksi örneğinde gözlemlendiği tespit edilmiştir.

12.4. PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Komplekslerinin Raman Spektroskopisiyle Yapısal Analizleri

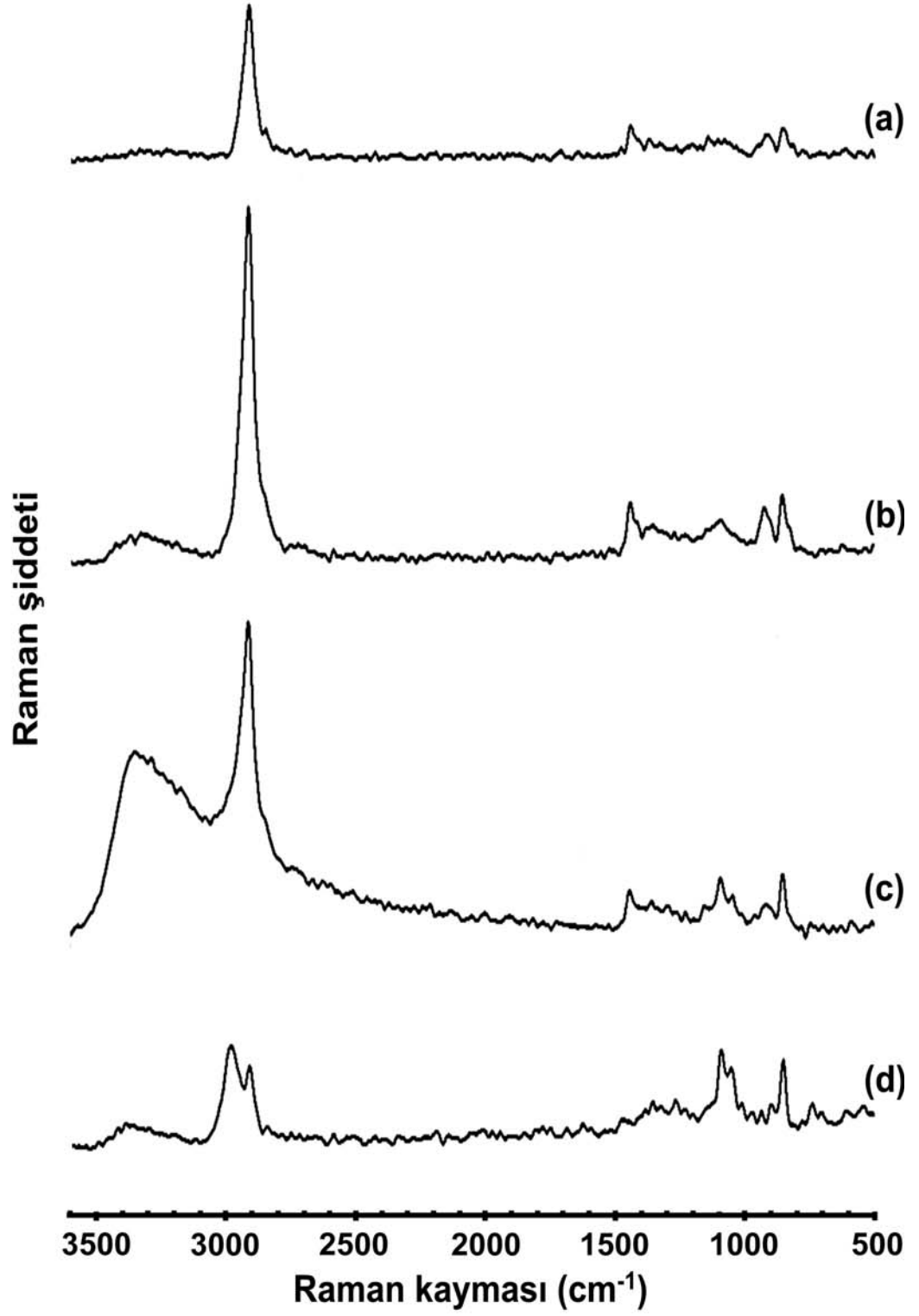
Suyun çözücü olarak kullanıldığı sistemlerde polimerler arası etkileşimin polimer-su ya da polimer-polimer arasında gerçekleştiğini hidroksil bandları üzerinden giderek infrared spektroskopisiyle aydınlatmak güçtür. Polimer zincirleri arasında kalan bağlı su, infrared spektroskopisinde polimerlerin -OH bandı gibi yayvan band vermektedir. Bu nedenle -OH bandı üzerinden oluşabilecek etkileşimlerin aydınlatılması için farklı bir teknik kullanılması gerekmektedir. Raman spektroskopisinin suya karşı inaktif olması, polimer çiftleri arasındaki etkileşimin kaynağının ve etkilişen grupların belirlenmesinde önemli avantajlar sağlar. Çalışmalarda kullanılan PVA oldukça yüksek hidrofilik özellik içerir. Bu özelliğinden dolayı moleküller arası hidrojen bağı yapabilme eğilimine sahip olduğu gibi molekül içi hidrojen bağı yapabilme eğilimine de sahiptir. Bu nedenle suyun çözücü olarak kullanılması, polimer çiftleri arasındaki etkileşimin kaynağının belirlenmesini güçleştirir [77].

Deneyisel çalışmalar için hazırlanan homo PVA, KC ve IC ile PVA/KC ve PVA/IC inter polimer kompleksi karışımlarında su çözücü olarak kullanılmıştır. Infrared spektroskopisinin suya aktif olması ve çözücü olarak su kullanılması, FT-IR

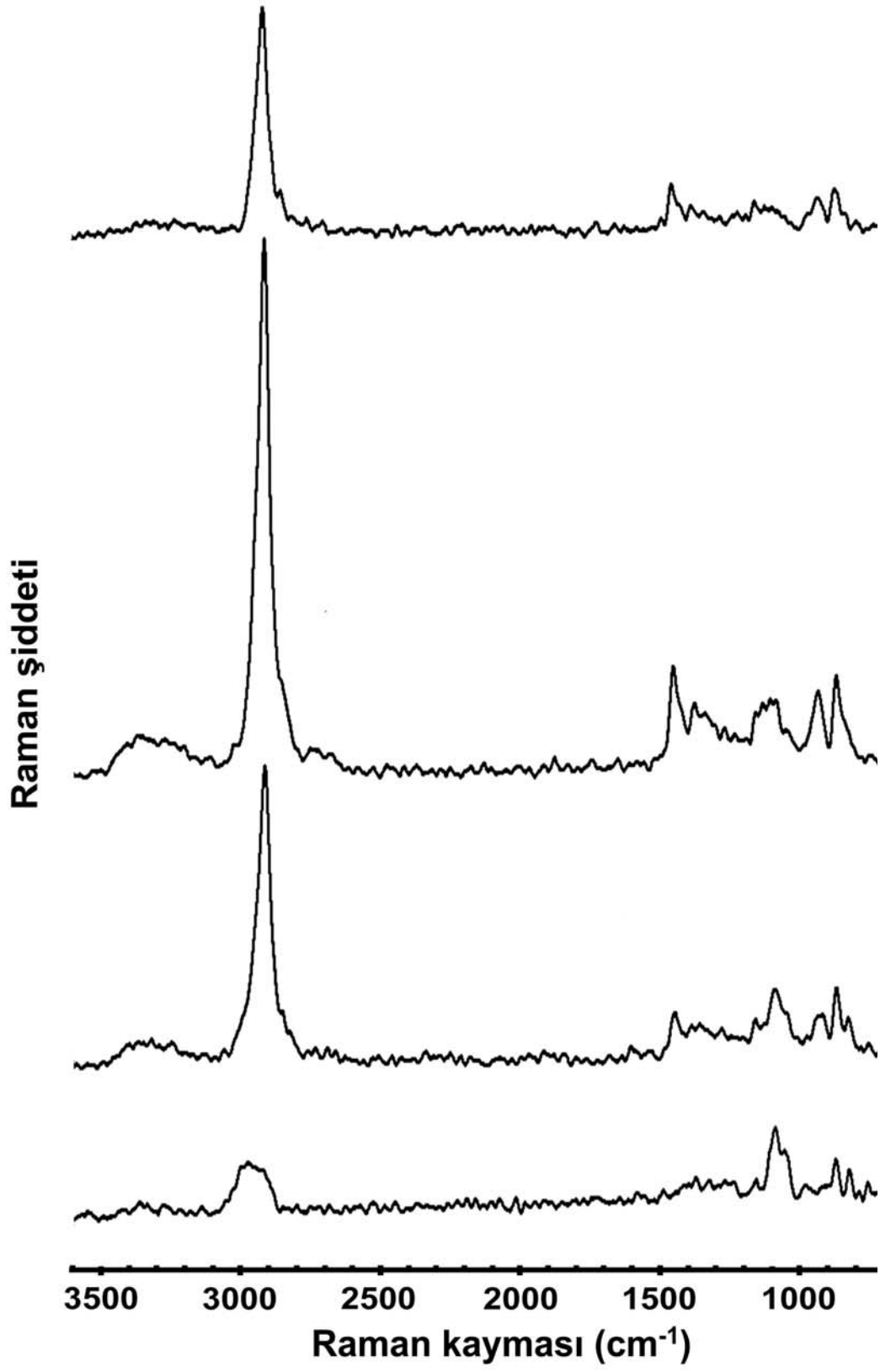
spektrumlarında gözlenen –OH bandındaki kaymanın su moleküllerinin PVA ile KC ve IC'deki –OH gruplarıyla etkileşmesinden dolayı kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu durumu aydınlatmak için ya su yerine daha apolar olan farklı bir çözücü kullanarak örnekleri hazırlamak ve FT-IR spektrumlarını karşılaştırmak ya da raman spektroskopisi gibi suya karşı inaktif olan farklı bir teknik kullanmak gerekir. Çalışmanın bu bölümünde ilk olarak PVA, KC ve IC su yerine farklı bir çözücüde çözülerek FT-IR spektrumlarının elde edilmesine çalışılmıştır. Fakat hem homo polimerleri hem de belirli oranlardaki polimer karışımlarını çözebilen ortak bir çözücü bulunamamıştır. Bu amaçla ikinci olarak, hazırlanan homo PVA, KC ve IC ile PVA/KC ve PVA/IC inter polimer kompleksi karışımları suya karşı inaktif olan raman spektroskopisi ile analiz edilmiş ve FT-Raman spektrumları alınmıştır. Böylece FT-IR spektrumlarında gözlemlendiği düşünülen çözücünün PVA ile KC ve IC'nın –OH bandlarına olan etkisi ortadan kaldırılmıştır.

Bu amaçla yürütülen deneysel çalışmalarda PVA/KC için elde edilen FT-Raman spektrumları Şekil 12.17'de, PVA/IC örnekleri için elde edilen FT-Raman spektrumları ise Şekil 12.18'de sunulmuştur.

PVA ile KC ve IC arasında oluşabilecek hidrojen bağı etkileşimlerinin gözlenebilmesi için bir dizi, kütlece değişik oranlarda (% KC veya IC: 0, 17, 25, 27, 33, 50, 75, 83, 100) örnekler hazırlanmış, bu örneklerin –OH gruplarına ait raman kayma değerleri spektrumlardan belirlenerek grafiğe alınmıştır (Şekil 13.19). Hidrojen bağının varlığı, -OH piki raman kaymasının farklı değerlerde gözlenmesine neden olur. Her iki polimerin –OH grupları birbirleriyle oluşturdukları hidrojen bağı nedeniyle O-H arasındaki bağ kuvvetlerinin azalmasına, bunun sonucu olarak da bağ titreşim enerjilerinin daha düşük değerlerde gözlenmesine neden olur. Şekil 12.19'dan da görüleceği gibi en düşük raman kayması değeri % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinde görülmektedir. Bu sonuç, en yüksek hidrojen bağı etkileşiminin % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğunu göstermektedir.

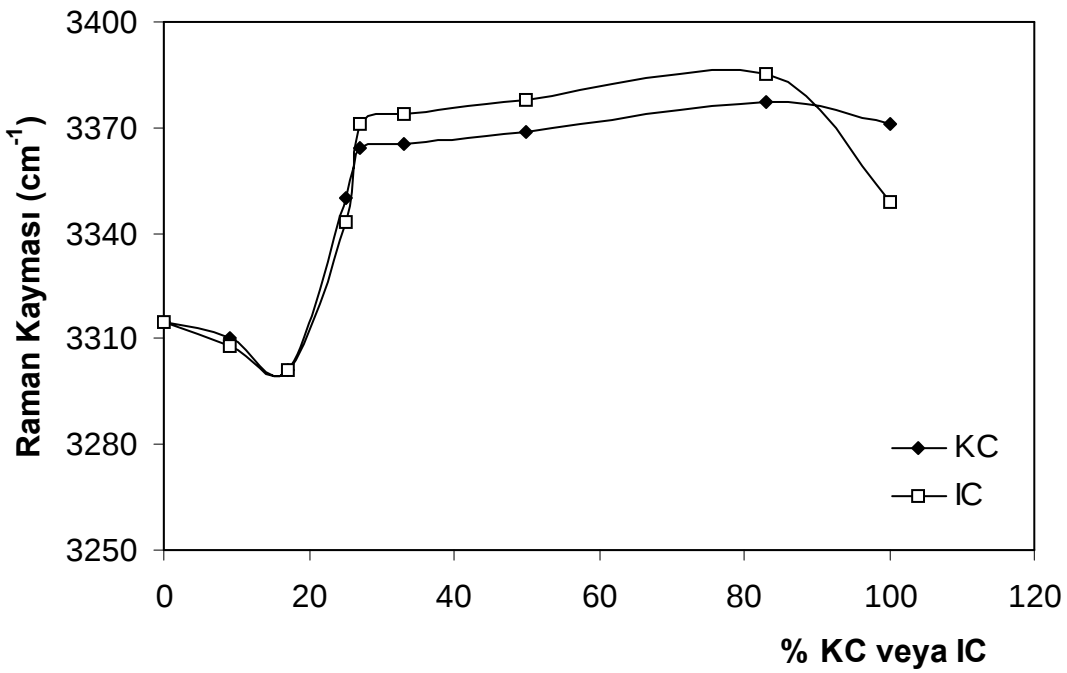


Şekil 12.17. FT-Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) KC



Şekil 12.18. FT-Raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) IC

Bilindiği gibi bağ titreşim enerjisi ile raman kayması arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Titreşim enerjisinin azalması, moleküller arasındaki etkileşimin artmış olduğunu göstermekte, bu sonuçta PVA ile KC ve IC arasında hidrojen bağı oluşumu üzerinden interpolimer kompleksleşme eğiliminin varlığını kanıtlamaktadır.



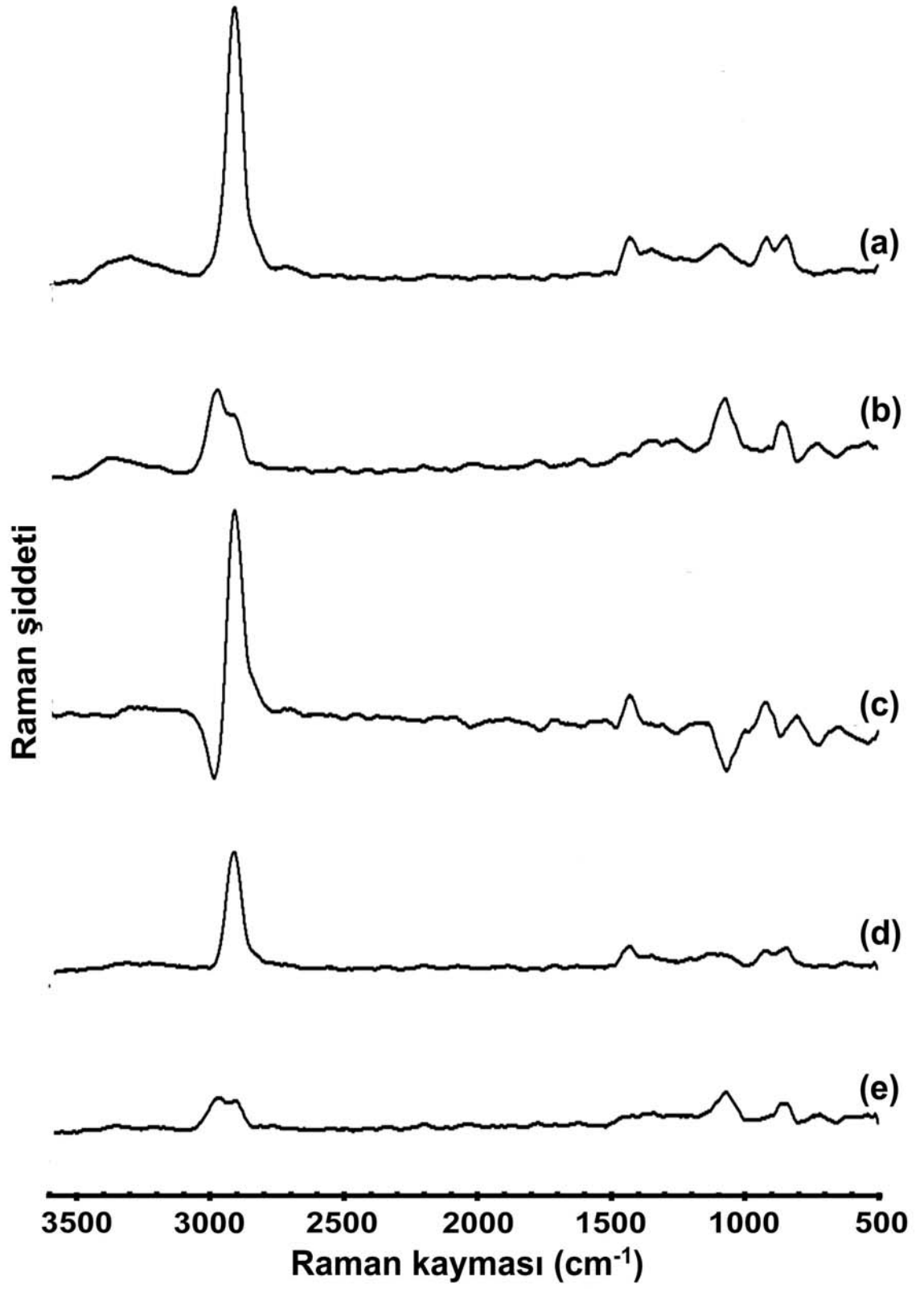
Şekil 12.19. PVA/KC ve PVA/IC örneklerinde % KC ve IC ile raman kayma değerlerinin değişimi

Polimer karışımları arasında interpolimer kompleksi oluşumunun varlığı FT-Raman fark spektrumlarının alınmasıyla da belirlenebilmektedir. Bu amaçla % 17 KC interpolimer kompleksine ait fark spektrumları Şekil 12.20’de, % 17 IC interpolimer kompleksine ait fark spektrumları ise Şekil 12.21’de gösterilmiştir. İnterpolimer kompleksi karışımındaki PVA ile moleküller arası etkileşimde bulunan KC ve IC’nin fark spektrumları saf haldeki KC ve IC’nin fark spektrumlarıyla karşılaştırılmış ve % 17 KC karışımındaki moleküller arası etkileşim incelenmiştir. Şekil 12.20’de % 17 KC interpolimer kompleksinden (a) saf KC spektrumu (b) çıkartılarak, fark spektrumu (c) elde edilmiştir. Bu fark spektrumundan saf PVA’nın (d) çıkarılmasıyla yeni bir fark spektrumu (e) daha elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni fark spektrumundan, hidrojen bağı etkileşimi sonucu düşük raman kayması değerinde –

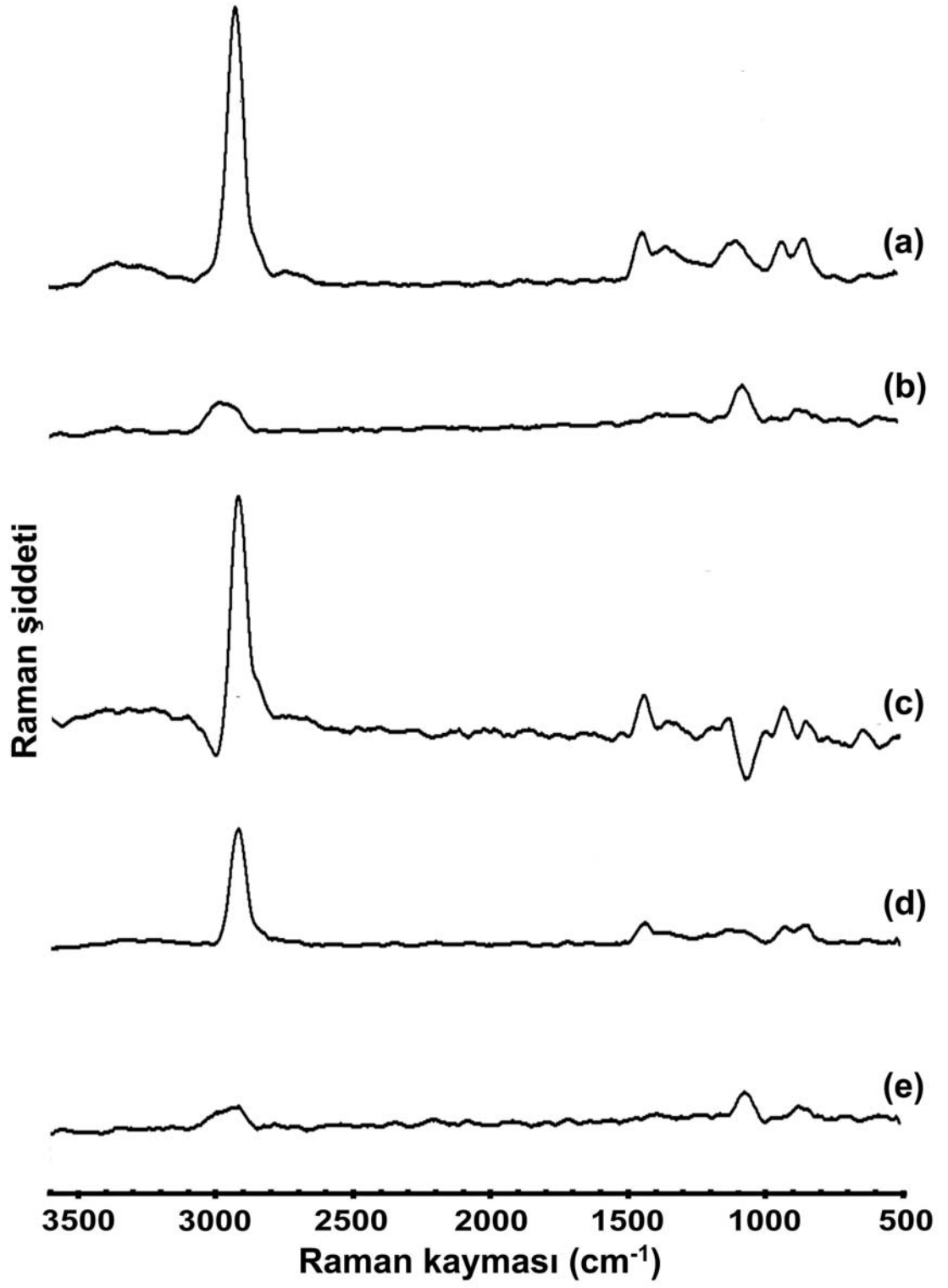
OH bandı gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı işlemler IC ve % 17 IC içeren interpolimer kompleksi örneğine de uygulanmış ve Şekil 12.21’de % 17 IC interpolimer kompleksinden (a) saf IC spektrumu (b) çıkartılarak, fark spektrumu (c) elde edilmiştir. Bu fark spektrumundan saf PVA’nın (d) çıkarılmasıyla yeni bir fark spektrumu (e) daha elde edilmiştir. Bu spektrum, hidrojen bağı etkileşimi sonucu düşük raman kayması değerinde –OH bandını vermektedir. Fark spektrumları (c) Şekil 12.20 ve 12.21’de görüldüğü gibi PVA’nın karakteristik bandlarıyla örtüşmektedir. Fark (e) spektrumuyla normal PVA (d) spektrumu arasında farklılıklar, KC ve IC’nin PVA ile oluşturduğu komplekslerde gözlenen moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

PVA ile KC ve IC arasındaki etkileşimin başka kaynağının olup olmadığını belirlemek için Şekil 13.17 ve 13.18’de elde edilen spektrumlardaki diğer bandlar analiz edilmiştir. 1432 cm^{-1} ’de gözlenen band CH_2 deformasyonunu göstermektedir. 917 cm^{-1} ’deki band CH_2 simetrik halka titreşimini ve 847 cm^{-1} ’deki band ise C-O-S halka gerilmesini ifade eder. Ayrıca 807 cm^{-1} ’deki band IC’deki ikinci ester sülfat grubunu tanımlar. KC ve IC’de 1079 cm^{-1} ’de gözlenen band ise eterik grubunu göstermektedir. Değişik oranlarda hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinde de eter bandı 1079 cm^{-1} raman kayması değerinde gözlenmiştir. Bu sonuç, eterik gruplar üzerinden bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Aynı şekilde KC’de 847 cm^{-1} ’de, IC’de ise 847 cm^{-1} ve 805 cm^{-1} ’de gözlenen bandlarda her hangi bir kayma gözlenmemiştir. Bu sonuçlarda ester sülfat grupları üzerinden bir hidrojen bağı etkileşiminin olmadığını göstermektedir.

Elde edilen FT-Raman spektrumlarından karaginan ve PVA’nın karakteristik bandları göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, etkileşimin hem karaginandaki hem de PVA’daki -OH grupları üzerinden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 12.20. FT-Raman spektrumları (a) % 17 KC, (b) KC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)

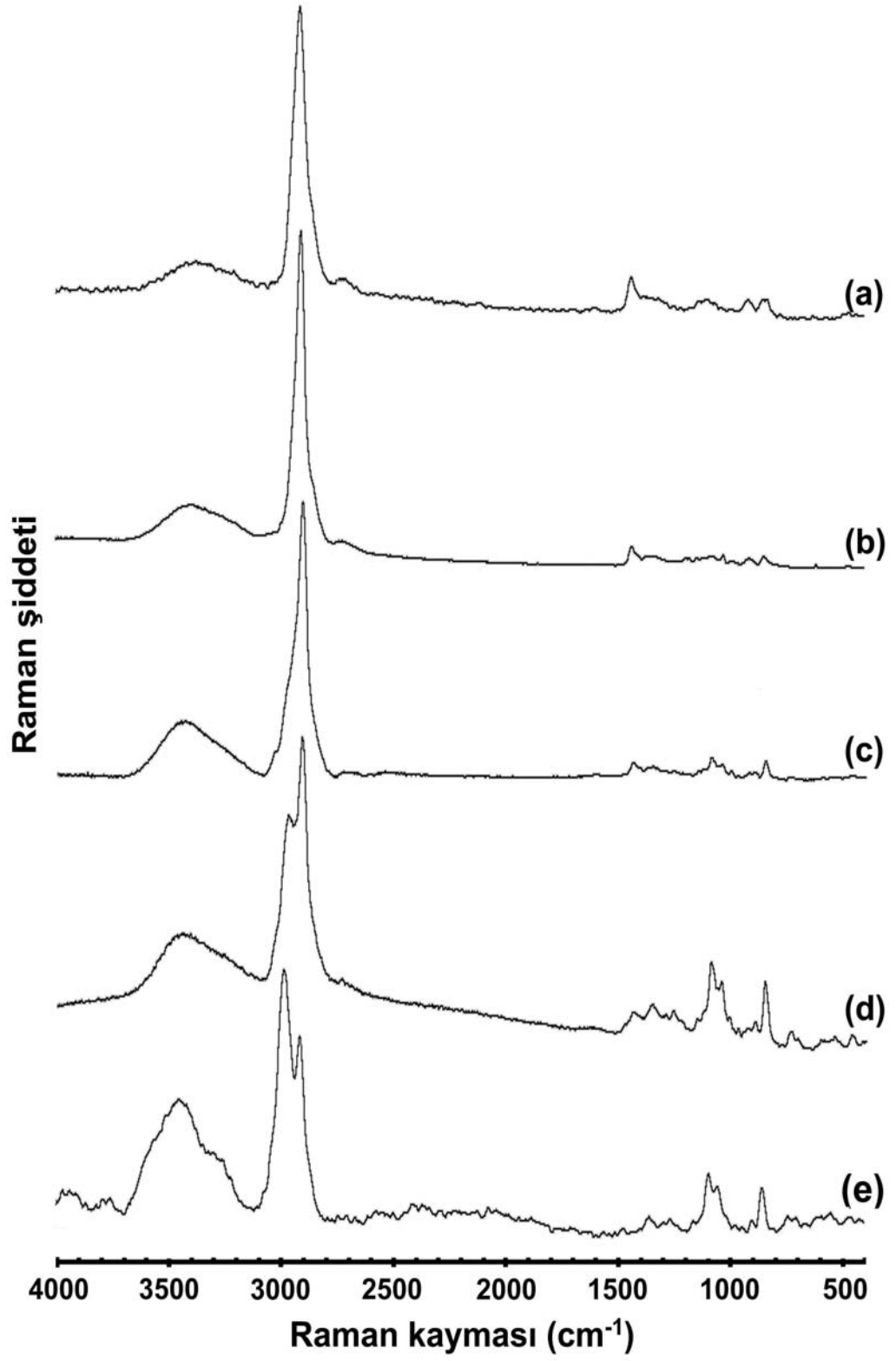


Şekil 12.21. FT-Raman spektrumları (a) % 17 IC, (b) IC, (c) (b)-(a), (d) saf PVA, (e) (c)-(d)

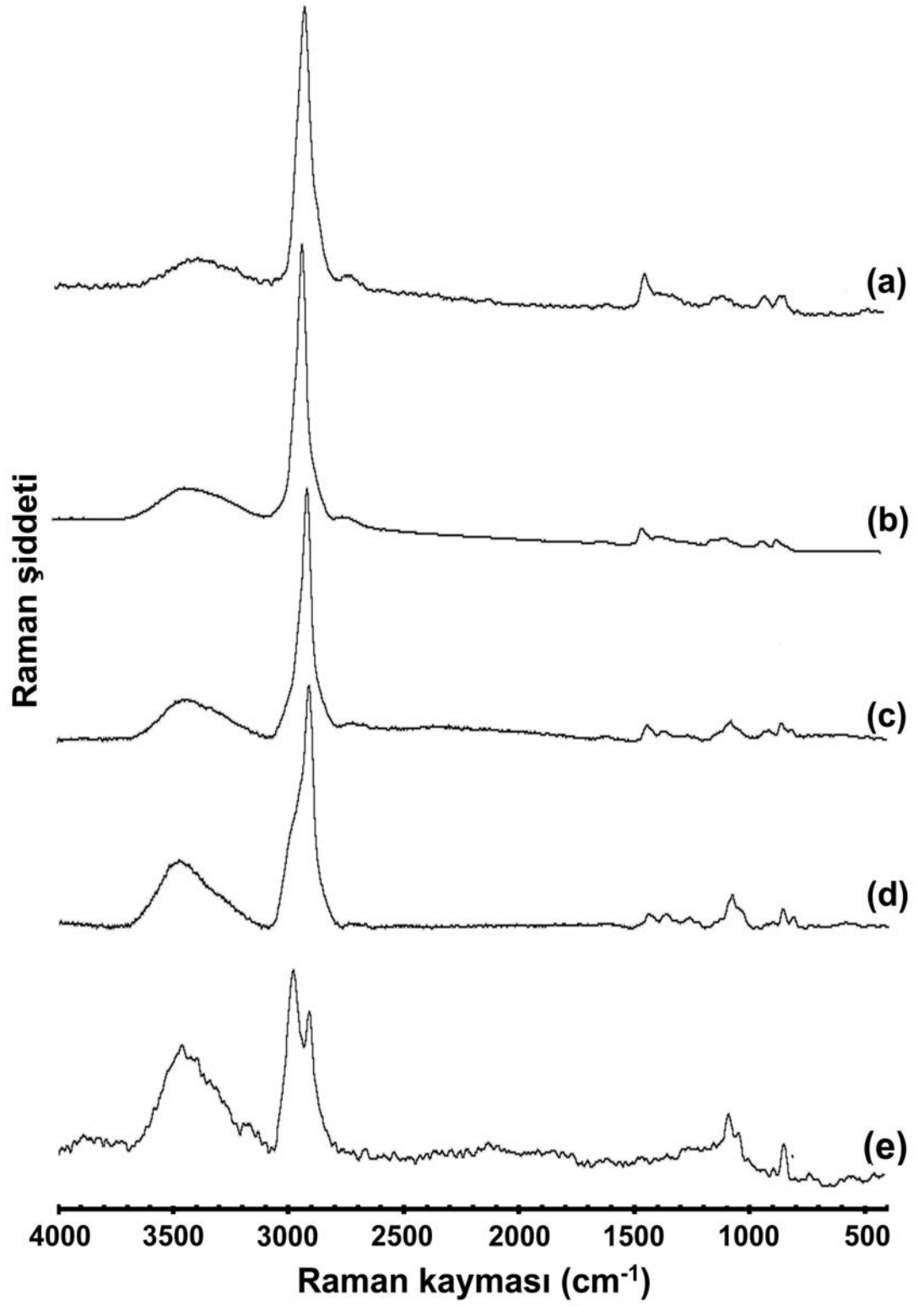
12.5. PVA/KC ve PVA/IC İnterpolimer Komplekslerinin Dağılımlı (Dispersive) Raman Spektroskopisiyle Yapısal Analizleri

12.5.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yapısal analizleri

FT-Raman sonuçlarını tamamlamak amacıyla Dağılımlı (dispersive) Raman spektroskopisi kullanılarak PVA ile KC ve IC interpolimer komplekslerinin analizleri yapılmıştır. 532 nm lazer kaynağıyla titreşime uğratılan yaklaşık 10 µm kalınlıktaki polimer film örneklerinin 400 – 4000 cm⁻¹ arasında raman spektrumları alınmıştır. Bu çalışmada, ilk önce ışınlanmamış belirli oranlarda hazırlanmış KC ve IC içeren interpolimer komplekslerinin analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 12.22’de PVA/KC, Şekil 12.23’de ise PVA/IC örneklerine ait spektrumlar sunulmuştur. Hidrojen bağı etkileşimine girebilecek PVA’daki hidroksil grubuna karşılık, KC ve IC’de hidroksil, ester sülfat ve eterik gruplar mevcuttur. PVA ile KC ve IC arasında hidrojen bağı üzerinden gözlenebilecek fonksiyonel grup etkileşimi için hidroksil, eter ve ester sülfat gruplarının gözlemlendiği dalga boyu değerinde kaymanın olup olmadığı araştırılmıştır. Dağılımlı raman spektroskopisiyle yapılan analizlerde KC için 1090 cm⁻¹’deki (eter), 856 cm⁻¹’deki (C-O-S) bandları, IC için ise 1080 cm⁻¹’deki (eter), 856 cm⁻¹ ve 810 cm⁻¹’deki (C-O-S) bandları hidrojen bağı etkileşimini belirlemek amacıyla incelenmiştir. Şekil 12.22 ve Şekil 12.23’deki spektrumlar değerlendirildiğinde, yapıya eklenen KC ve IC miktarına bağlı olarak belirtilen band değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar da hem KC’deki hem de IC’deki eter ve ester sülfat gruplarının hidrojen bağı etkileşimine katılmadığını göstermiştir. Bir sonraki çalışma olarak hidroksil grupları arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Şekil 12.22’deki PVA/KC örneklerinin spektrumlarından da görüleceği gibi –OH bandında bir kaymanın olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde PVA/IC örnekleri de analiz edilmiş, KC içeren örneklerde olduğu gibi değişimin sadece –OH içeren bandlarda olduğu gözlenmiştir. Örneklerle ait –OH band maksimum değerleri ise Çizelge 12.3’de sunulmuştur.



Şekil 12.22. Dağılımlı raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC



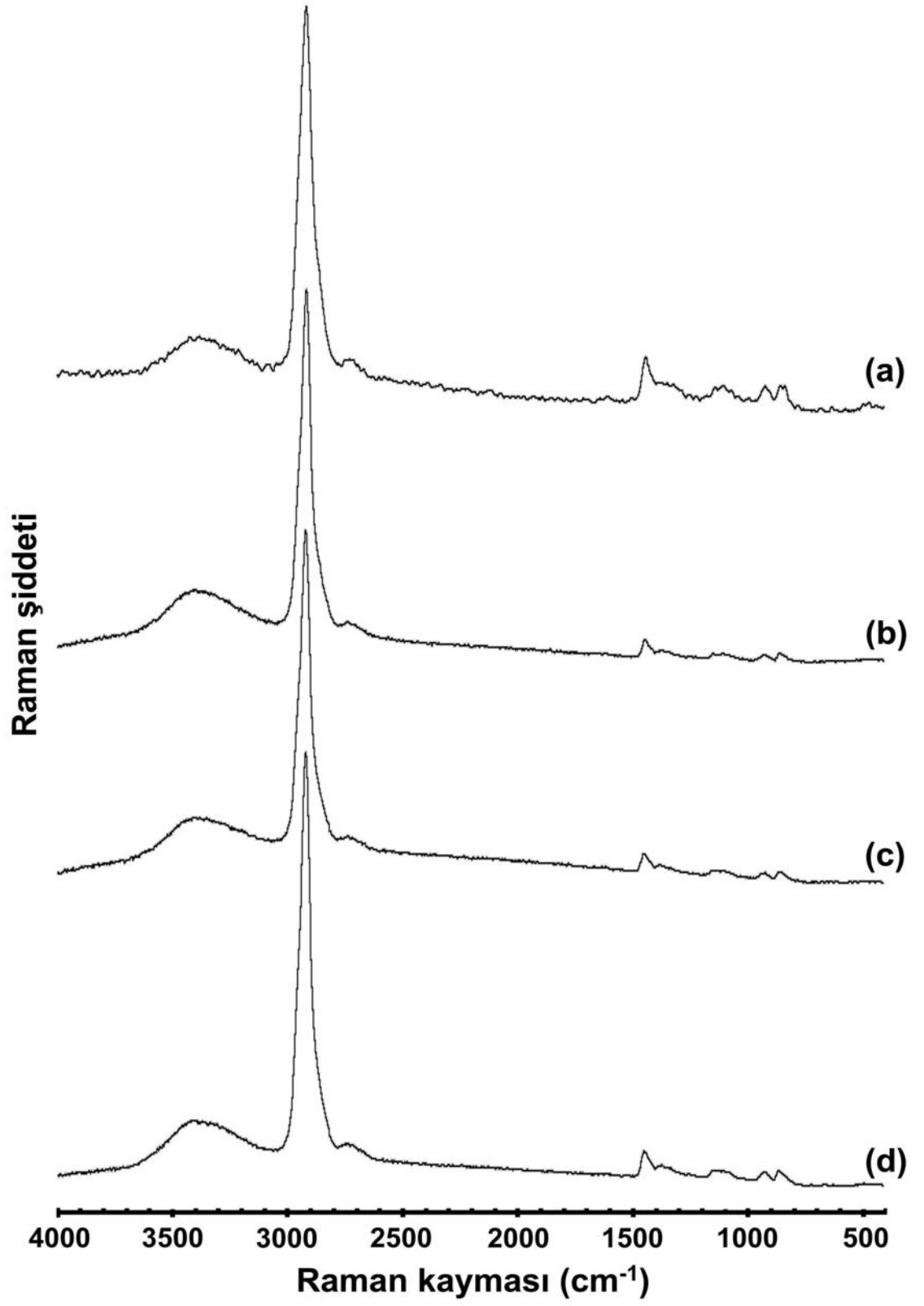
Şekil 12.23. Dağılımlı raman spektrumları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait spektrumların –OH bandları değerlendirildiğinde, en düşük dalga sayısı değerine sahip interpolimer kompleksi örneklerinin % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğu görülmektedir. Dalga sayısının ve dolayısıyla enerji değerinin küçük olması O-H arasındaki bağın zayıfladığı, bunun da iki polimer çifti arasında gerçekleşen moleküller arası hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

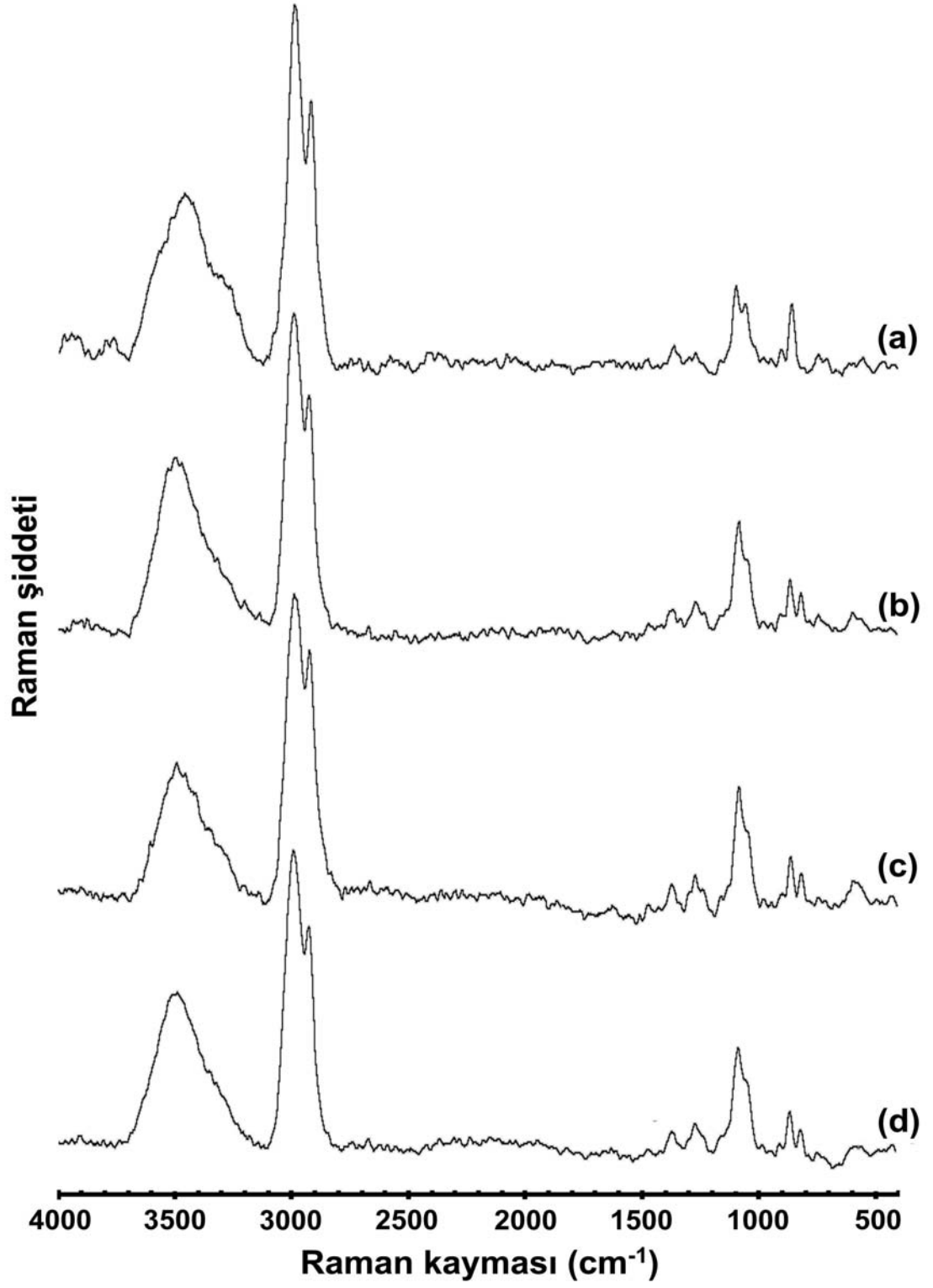
12.5.2. Işınlanmış PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin dağılımlı raman spektroskopisiyle yapısal analizleri

Çalışmanın bu bölümünde, ışınlamayla interpolimer kompleks çiftlerini oluşturan PVA, KC ve IC'nin raman spektrumlarında herhangi bir değişimin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu değişimin incelenebilmesi için önceden hazırlanan PVA, KC ve IC homopolimer film örnekleri 10, 25 ve 50 kGy doz şiddetlerinde ışınlanmıştır. Işınlanan PVA, KC ve IC homopolimerlerinin raman spektrumları sırasıyla Şekil 12.24, Şekil 12.25 ve Şekil 12.26'da verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan örneklerin –OH bandlarının gözlendiği band maksimum değerleri ise Çizelge 12.3'de sunulmuştur.

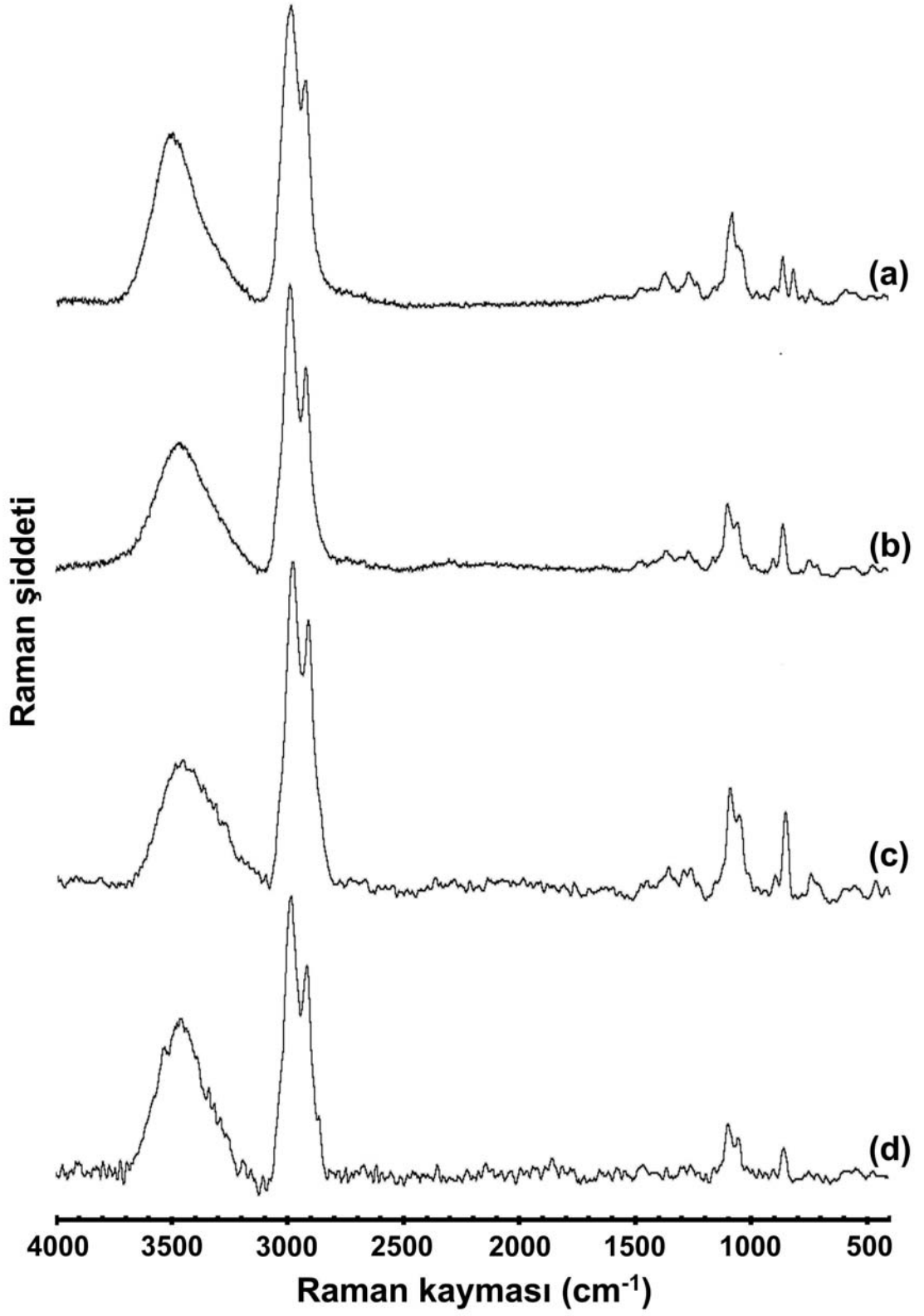
Çizelge 12.3 ve Şekil 12.24, 25, 26'dan da görüleceği gibi en düşük raman kayması değerine ışınlanmamış PVA, KC ve IC örneklerinde elde edilmiştir. Işınlamayla homo polimer örneklerinde az da olsa değişim gözlenmiştir. Bu durumun homopolimer örneklerinin gama ışınlarını absorplaması sonucu, kendi aralarında yaptıkları molekül içi hidrojen bağlarının kırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



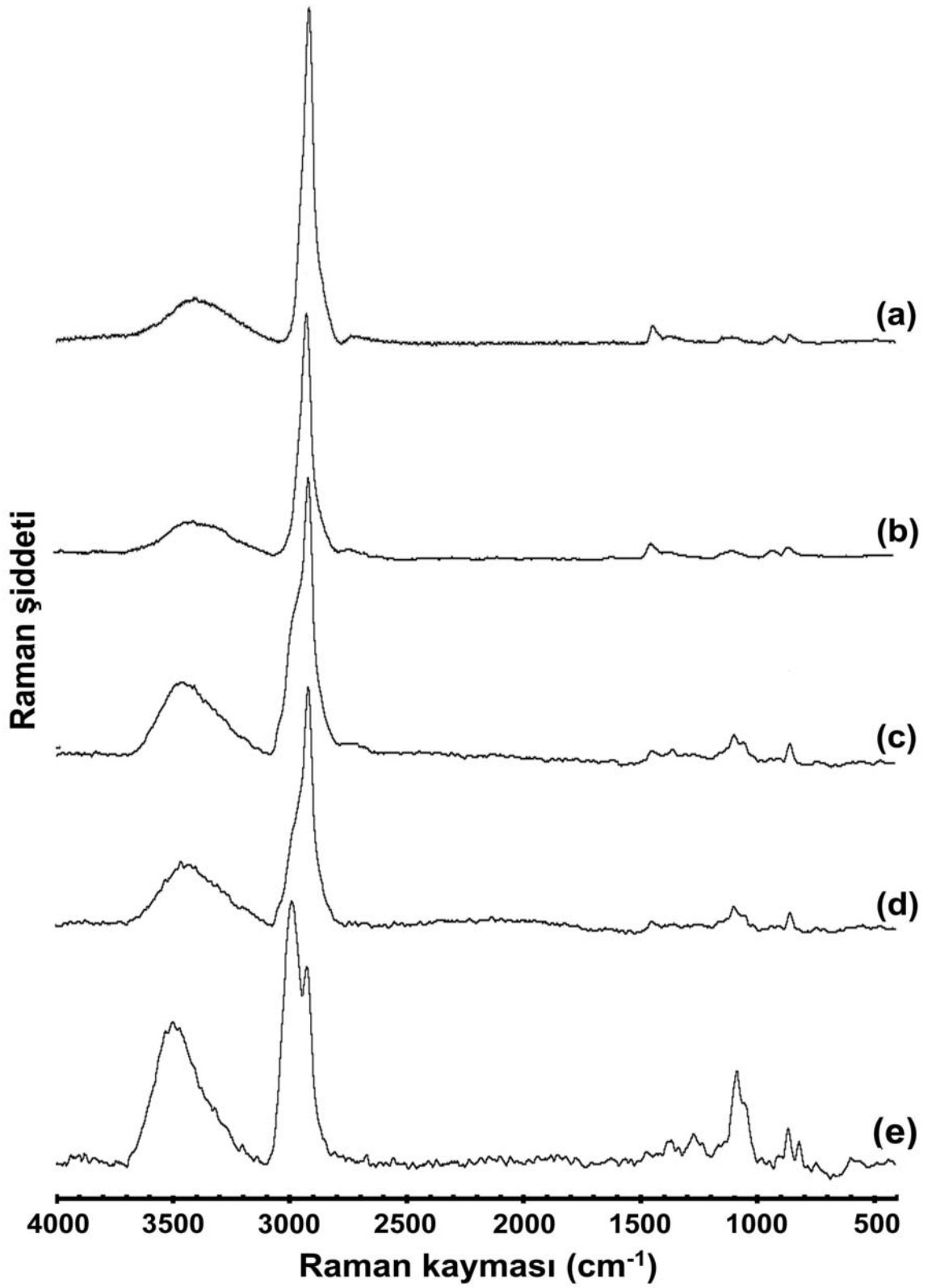
Şekil 12.24. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf PVA'ye ait Raman spektrumları



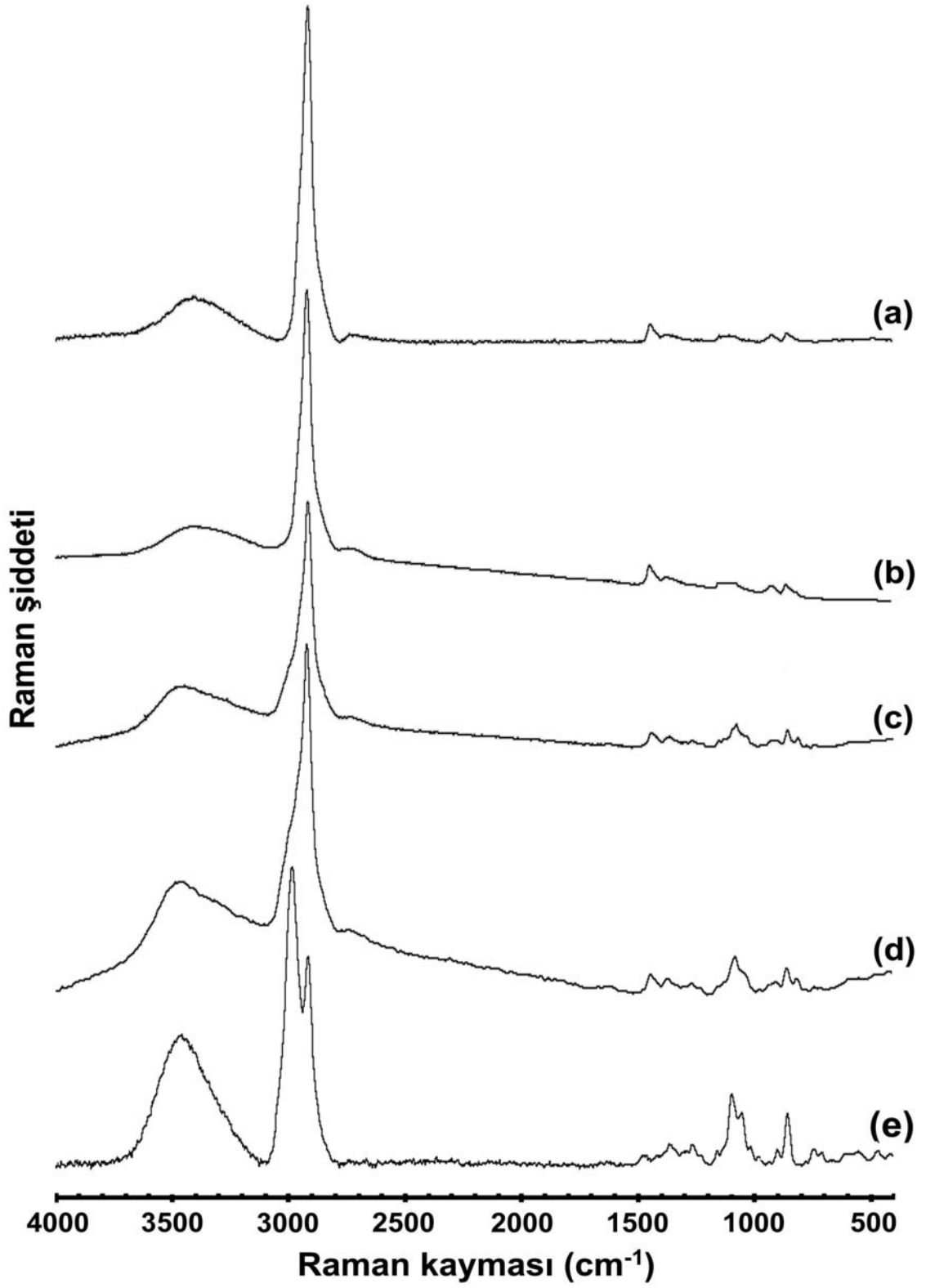
Şekil 12.25. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf KC'ye ait Raman spektrumları



Şekil 12.26. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış saf IC'ye ait Raman spektrumları



Şekil 12.27. 10 kGy ışınlanmış PVA/KC örneklerine ait raman spektrumları
(a) PVA, (b) %17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC

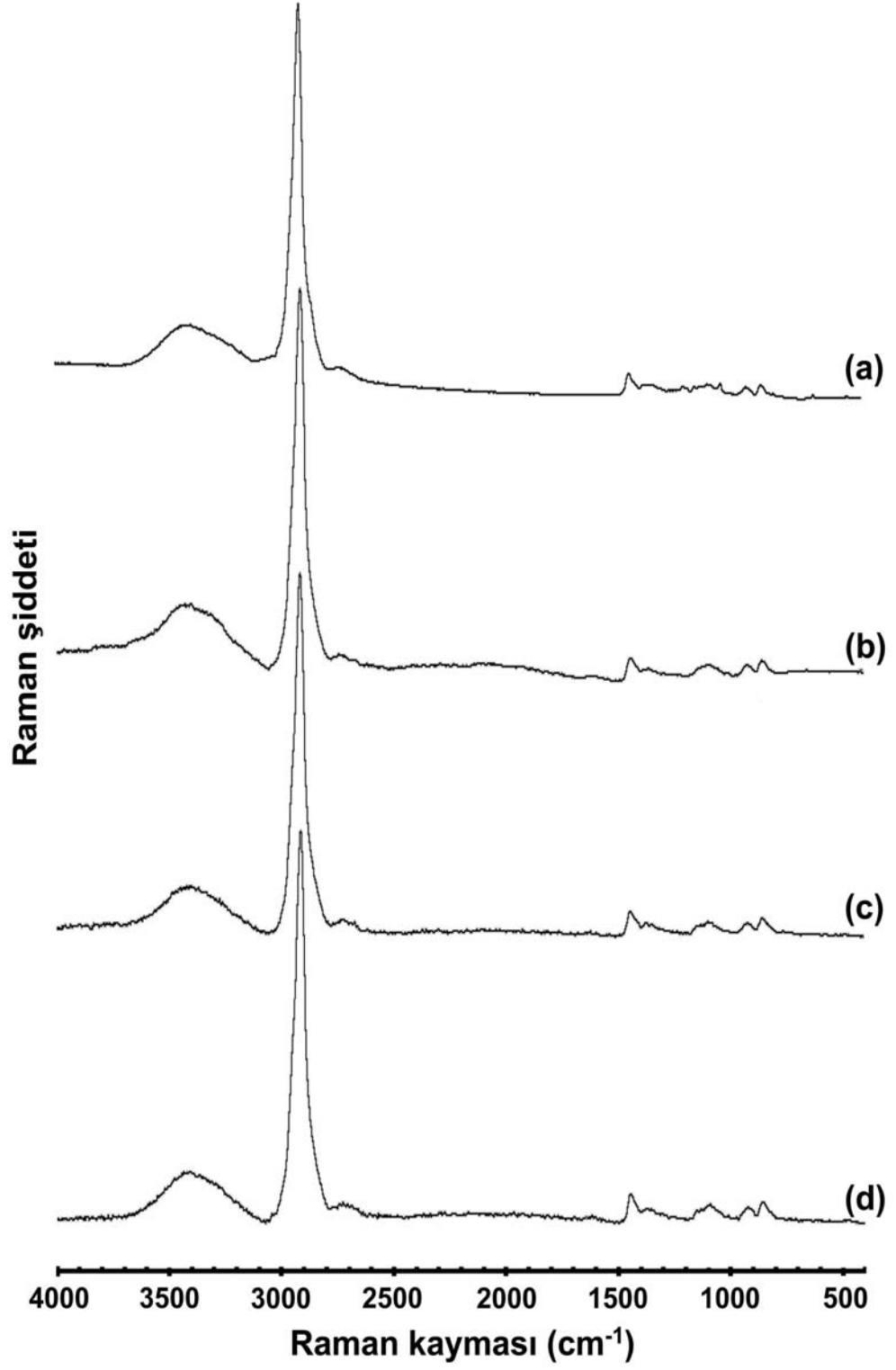


Şekil 12.28. 10 kGy ışınlanmış PVA/IC örneklerine ait raman spektrumları
(a) PVA, (b) %17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

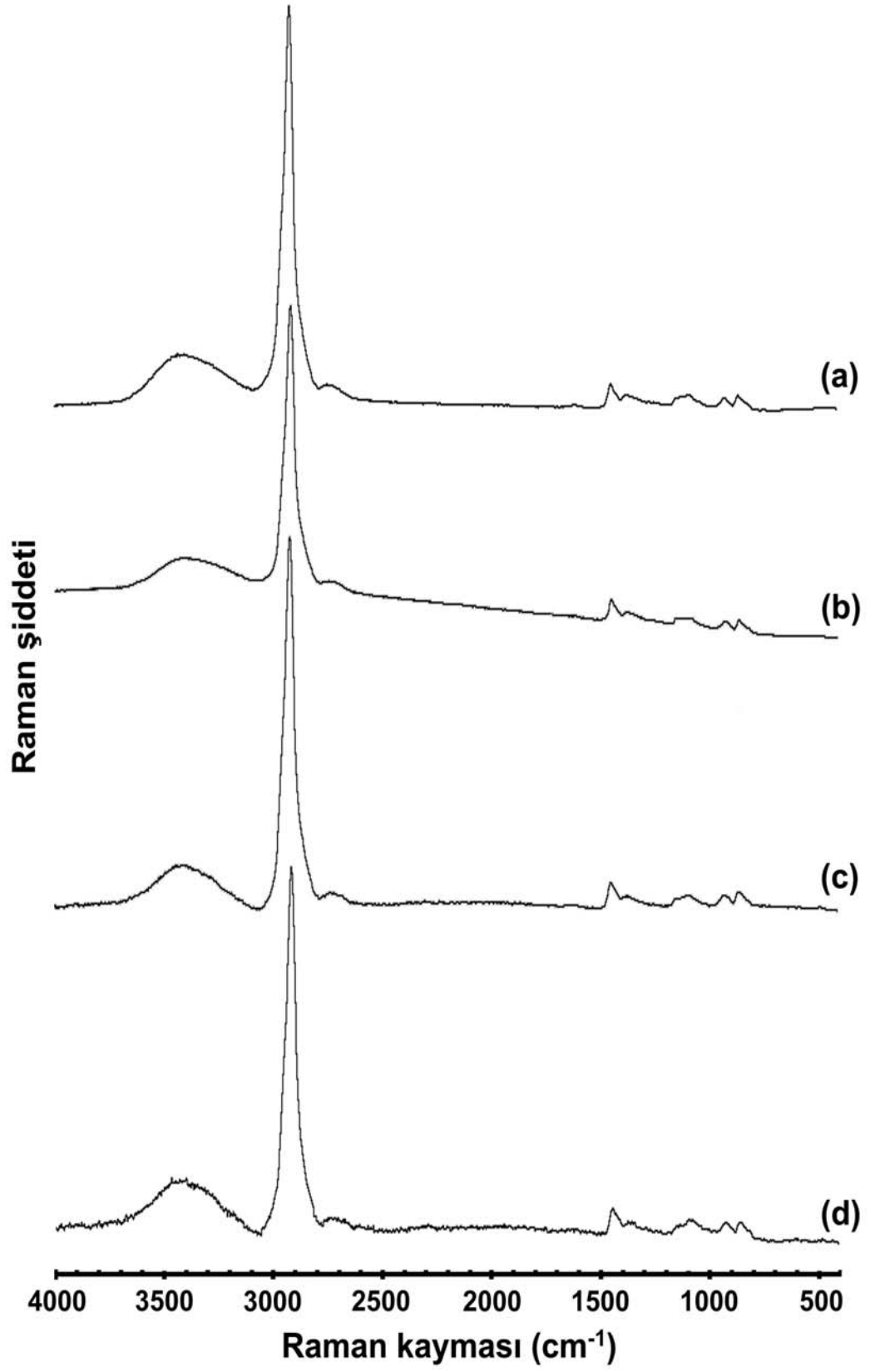
Homopolimerlerin radyasyonla etkileşimi sonucu gözlenen değişimler belirlendikten sonra, interpolimer kompleksi örneklerinde en yüksek etkileşimin gözlemlendiği karışım oranının belirlenmesine çalışılmıştır. Işınlanan örneklerden elde edilen spektrumlar Şekil 12.27’de PVA/KC, Şekil 12.28’de PVA/IC örnekleri için verilmiş, spektrumlardan elde edilen -OH bandlarının maksimum değerleri ise Çizelge 12.3’de sunulmuştur.

Çizelge 12.3’de sunulan 10-50 kGy arası ışınlanan örneklerin –OH bandı verileri değerlendirildiğinde, en yüksek etkileşimin 10 kGy ışınlanmış % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğu görülmüştür.

Işınlanmamış örneklerde etkileşimin en yüksek olduğu karışım değeri % 17 KC ve IC içeren örnekler olarak tespit edilmişti. Bu nedenle bu oranda hazırlanarak 10-50 kGy ışınlanan örneklerin ışınlamayla gösterdikleri hidrojen bağındaki değişim takip edilmiş ve Şekil 12.29’da % 17 KC, Şekil 12.30’da ise % 17 IC içeren örneklerle ait raman spektrumları sunulmuştur. Elde edilen spektrumlardan -OH bandlarına ait maksimum değerleri ise Çizelge 12.3’de verilmiştir.



Şekil 12.29. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC içeren örneklere ait Raman spektrumları



Şekil 12.30. (a) 0, (b) 10, (c) 25 ve (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC içeren örneklerle ait Raman spektrumları

Çizelge 12.3. 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait -OH band maksimum değerleri (cm^{-1} raman kayması)

	0 kGy		10 kGy		25 kGy		50 kGy	
	PVA/KC	PVA/IC	PVA/KC	PVA/IC	PVA/KC	PVA/IC	PVA/KC	PVA/IC
0	3388	3388	3396	3396	3400	3400	3409	3409
17	3409	3409	3383	3395	3391	3400	3395	3465
50	3434	3443	3452	3498	3432	3421	3465	3489
75	3448	3478	3440	3461	3469	3442	3485	3497
100	3452	3496	3495	3461	3491	3452	3491	3465

Örnek hazırlama esnasında çözücü olarak kullanılan sudan dolayı kaynaklanabilecek -OH bandındaki genişleme Raman Spektroskopisinin H_2O 'ya inaktif olması nedeniyle ortadan kaldırılmıştır. Böylece polimer-çözücü etkileşiminden gelecek etki yok edilmiş, polimer-polimer etkileşiminden kaynaklanan -OH bandındaki değişim takip edilmiştir. Polimer-polimer etkileşimi sonucu oluşan hidrojen bağı, dalga sayısı değerinin farklı değerlere kaymasına neden olacaktır. Bu değişim "Eş. 6.4" ele alınarak incelendiğinde, dalga sayısı değeri ne kadar küçük değere kayarsa, etkileşim enerjisi o kadar az, dolayısıyla da hidrojen bağı o kadar çok olacaktır. Bu durum, -OH grupları üzerinden hidrojen bağı gerçekleştiği sürece, polimer çiftlerini oluşturan makromoleküllerin yapısındaki O-H gruplarının hidrojenle oksijen arasındaki bağ enerjisinin azalmasını göstermektedir.

Bilindiği gibi KC ($\bar{M}_n=111,000$ g/mol) ve IC ($\bar{M}_n=216,000$ g/mol) yüksek molekül ağırlığında, geniş hacimli ve halkasal yapıya sahip doğal polimerler olup, molekül içi hidrojen bağı da yapmaktadırlar. Moleküller arası yada molekül içi hidrojen bağının meydana gelmesiyle, fonksiyonel grupların dalga sayısı değerlerinde bir kayma gözlenir. Spektroskopik analizlerde, Raman için en düşük dalga sayısı değeri hidrojen bağı oluşumunun derecesini gösterir. Bu değerler ne kadar düşükse etkileşim o derece yüksektir [45]. KC ve IC'nin hacimli ve yüksek molekül ağırlığına sahip olması PVA'nın -OH grupları KC ve IC'nin fonksiyonel gruplarıyla etkileşimini sınırlandırmaktadır. Bu nedenle yapıya eklenen KC ve IC

miktarına bağılı olarak PVA’da belirli bir orana kadar (% 17 KC ve IC) etkileşim artışı görülmektedir. Bu değere kadar PVA’nın –OH gruplarıyla KC ve IC’nin yapısındaki etkileşime girecek –OH grupları arasında sayısal bir dengeye ulaşır. Bu denge değerinden sonra etkileşime girebilecek PVA’nın –OH grupları azaldığından hidrojen bağı yapma eğilimi de azalmaktadır.

Çizelge 12.3’den de görüleceği gibi ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerde gözlenen en yüksek hidrojen bağı etkileşimi % 17 KC ve IC içeren örneklerdedir. Yine çizelgeden de görüleceği üzere etkileşimin en yüksek olduğu doz değeri 10 kGy’dir. Raman spektroskopisi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada etkileşimin yapıda bulunan -OH grupları üzerinden olduğu tespit edilmiştir. Işınlanmış örneklerle ışınlanmamış örnekler karşılaştırıldığında ise etkileşimin en yüksek 10 kGy ışınlanmış örneklerde olduğu belirlenmiştir. 10 kGy ışınlanmış örneklerin etkileşiminde gözlenen artış ise ışınlanmamış örneklere göre kimyasal özelliklerinde bir iyileşmenin olduğu göstermektedir.

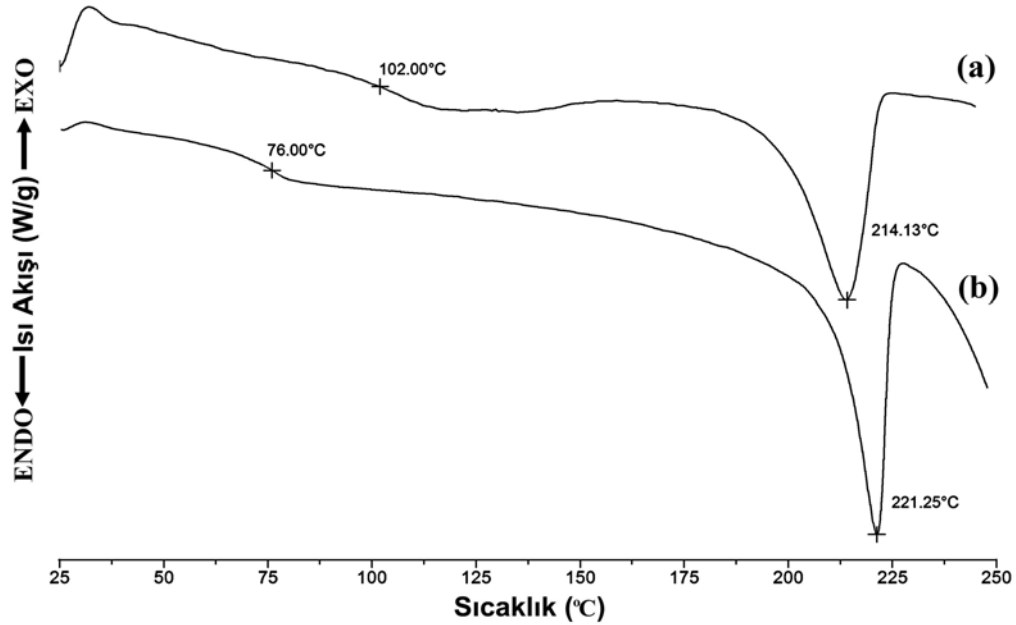
12.6. Differansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

12.6.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin DSC analizleri

Deneysel çalışmalarda, her bir örnek 175°C’ye ısıtıldıktan sonra su-buz banyosunda 25°C’ye soğutulmuş ve yeniden DSC termogramları alınmıştır. Böylece hem hazırlanan örneklerdeki nem ve bağılı su uzaklaştırılmış, hem de makromoleküllerin zincir yapıları yeniden düzenlenerek ikincil ısı geçişlerinin daha net gözlenebilmesi sağlanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan PVA örneği, toz halinde ve film halinde farklı T_g değerleri vermektedir (Şekil 12.31). Şekil 12.31’den de görüleceği gibi PVA filmleri için, T_g sıcaklığı 76 °C olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde yapılan benzer çalışmalarda, PVA polimer filmlerinin T_g sıcaklığı ile uyum içerisindedir [18]. Film örneklerinin hazırlandığı toz PVA’nın T_g sıcaklığında diferansiyel taramalı kalorimetreye

belirlenmiş ve 102 °C olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde verilen değerle uyum göstermektedir [78].



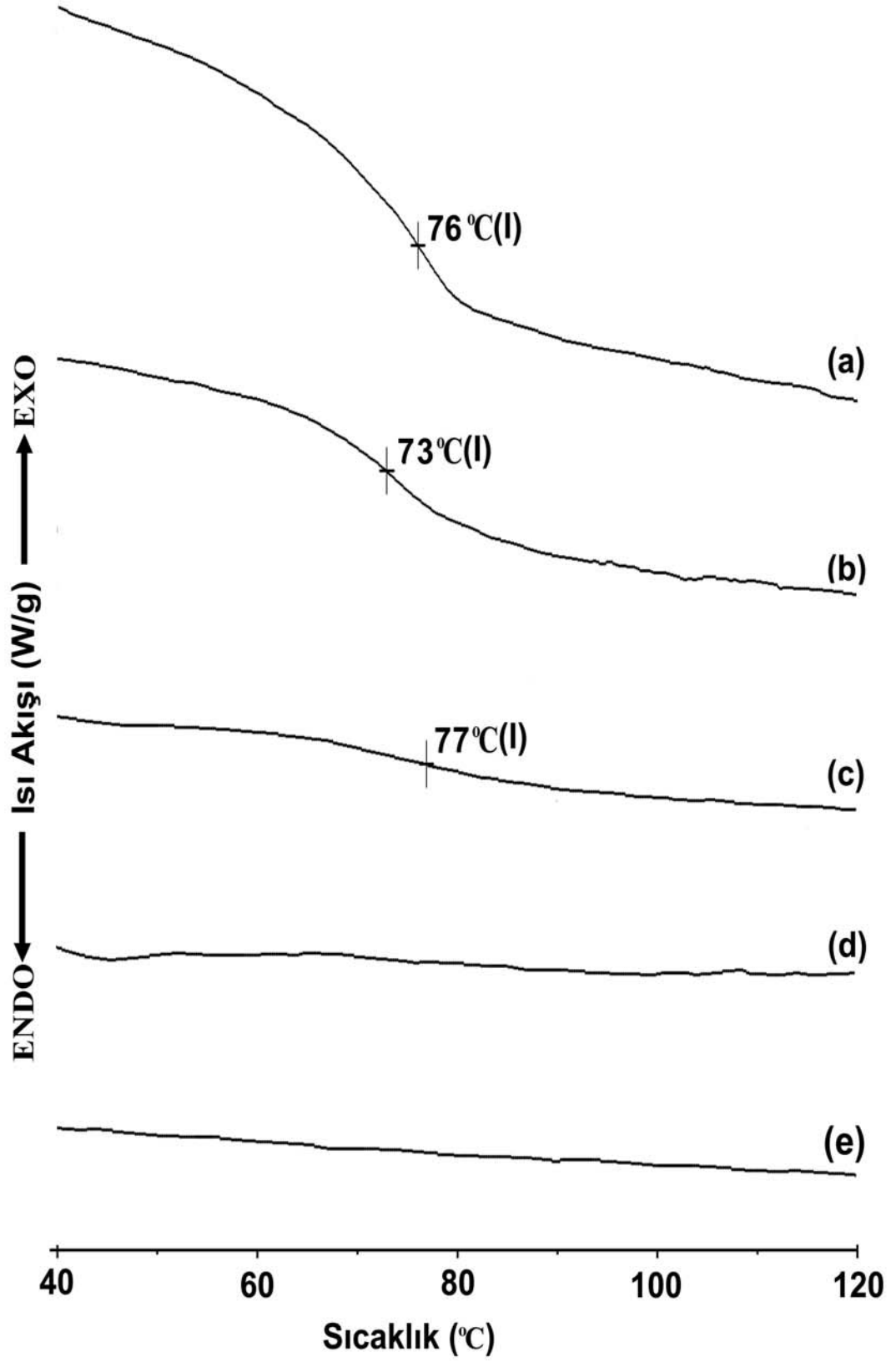
Şekil 12.31. (a) Film PVA, (b) toz PVA örneklerinin DSC termogramı

Toz PVA ile film PVA arasındaki 27 °C’lik sıcaklık farkının nedeni olarak, film örneği yapısında bulunan bağlı suyun plastikleştirici gibi davranarak PVA’nın sıcaklığını 102 °C’den 76 °C’ye azalttığı düşünülmektedir. Film içerisindeki bağlı suyun miktarını belirlemek için “Eş. 10.1” kullanılmıştır. “Eş. 10.1” ’de T_g 102 °C, T_{gPOL} 76 °C olarak alınmış ve yapılan hesaplama da W_{H_2O} , 0.14 olarak bulunmuştur. Çaykara ve arkadaşlarınca poli(akrilik asit) ile silika kompozitlerinin örnek hazırlama metoduna göre ısıl kararlılığındaki değişimi belirlemek üzere yapılan çalışmada da bu eşitlik kullanılmış ve poli(akrilik asit)’in literatürdeki T_g sıcaklığıyla deneysel verilerle elde edilen T_g sıcaklığı arasındaki fark belirlenmiştir. Arada gözlenen 23 °C’lik sıcaklık farkının hazırlanan kompozit örneklerindeki bağlı suyun plastikleştirici etki göstererek T_g sıcaklık değerini düşürdüğünü tespit etmişlerdir [79].

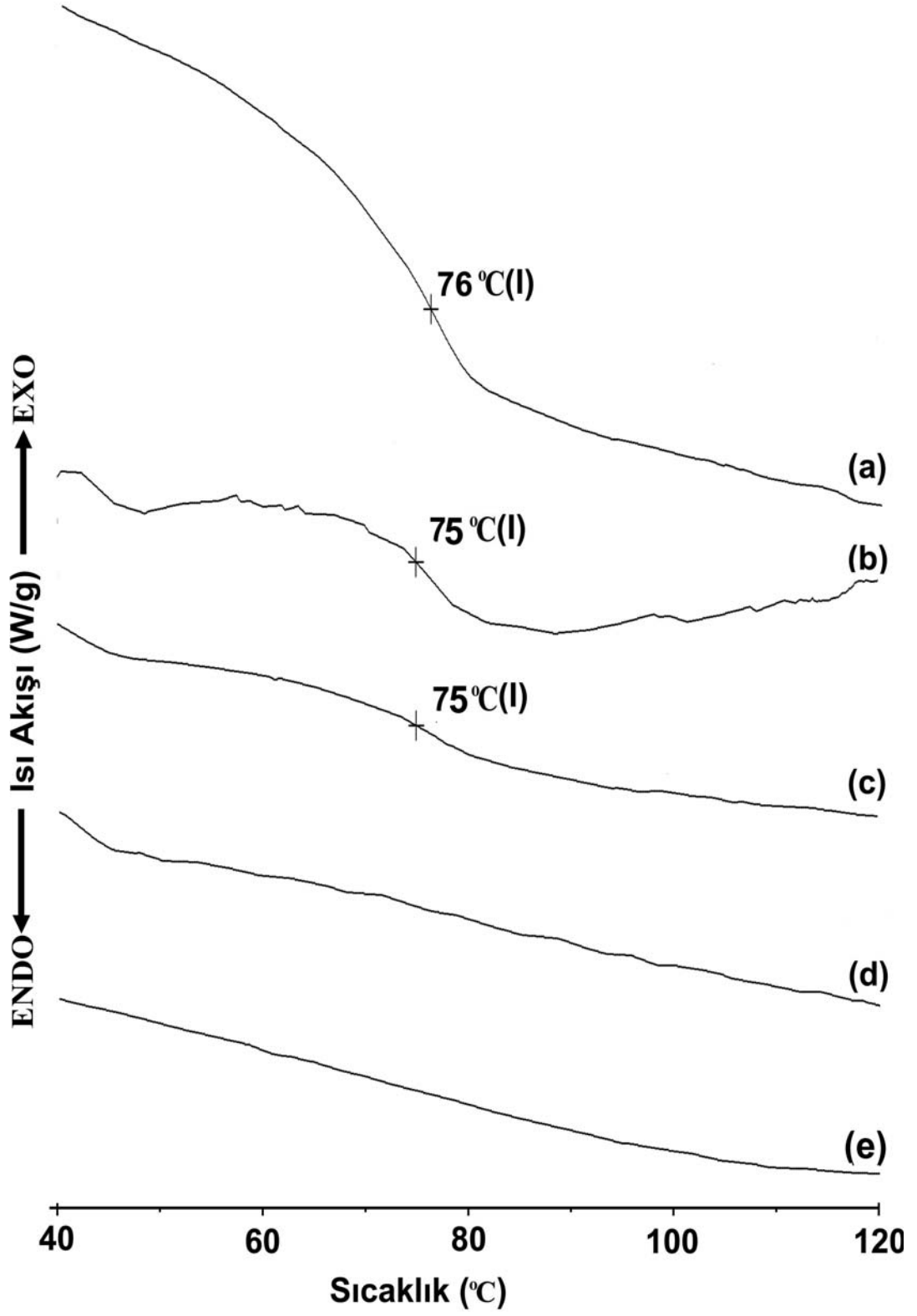
PVA gibi hidrofilik polimerlerin gerçek T_g değerlerinin gözlenebilmesi için, olabilecek en yüksek sıcaklıkta ve azot atmosferinde kurutulmaları gerekmektedir. Bu çalışmada PVA, KC ve IC, PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleks filmleri DSC ölçümlerinden önce 60 °C’de vakum etüvünde 3 saat tutularak, yapılarındaki nem uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca geri kalabilecek nem her bir örnek 175 °C’ye kadar ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. Su-buz banyosunda oda sıcaklığına soğutularak tekrar 175 °C’ye ısıtılarak elde edilen termogramlar değerlendirilmiştir. Şekil 12.32’de PVA/KC ve Şekil 12.33’de ise PVA/IC interpolimer komplekslerinin farklı kompozisyonlarda hazırlanan film örneklerine ait DSC eğrileri verilmiştir. KC ve IC polisakaritlerine ait DSC termogramlarına bakıldığında, camsı geçiş sıcaklıkları net olarak gözlenememiştir. Bu durumun, KC ve IC’nin yüksek molekül ağırlığı ve ikili sarmal yapıda bulunması nedeniyle molekül içi hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genelde, T_g sıcaklık değeri, karışımı oluşturan bileşenlerin T_g sıcaklık değerleri arasında bir değerde gözlenir. Fakat KC ve IC’ye ait T_g değeri belirlenemediğinden bu yaklaşım, PVA ile KC ve IC arasında oluşturulan interpolimer kompleksleri için geçerli değildir. Saf PVA ve % 17, % 50 KC veya IC içeren PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinde de tek bir T_g değeri net olarak gözlenmiştir. Bununla birlikte % 75 KC ve IC interpolimer komplekleri ile saf KC ve IC’ye ait T_g sıcaklık değeri belirlenememiştir.

Hazırlanan karışımların T_g değerleri saf PVA’nın T_g değerinden düşüktür. Karışımda KC değeri arttıkça T_g değerinde bir azalma gözlenmesine rağmen büyük bir değişim belirlenmemiştir. Şekil 12.32’de KC oranı % 17 olan karışım için T_g değeri 73 °C, % 50 olan karışım için ise bu değer 77 °C olarak bulunmuştur. Diğer karışımlarda ise T_g sıcaklığı belirlenememiştir. KC’nin amorf yapıda olmasının ve % 75 KC içeren örnekte KC’nin baskın karakter göstermesinin, bir plastikleştirici gibi PVA zincirleri arasına girmesinin T_g sıcaklığının gözlenememesine neden olduğu düşünülmektedir. Yi ve arkadaşları tarafından poli(metiltiyometil metakrilat) ve PVA arasındaki etkileşimin incelendiği çalışmada da PVA içerisine eklenen poli(metiltiyometil



Şekil 12.32. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları



Şekil 12.33. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları

(a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

metakrilat) oranıyla amorf yapıya bir geçiş gözlenmiştir. Bu durumun poli(metiltiyometil metakrilat)'in plastikleştirici özelliğinden kaynaklandığı bildirilmektedir [4].

Benzer deneysel çalışmalar PVA ile IC polimerleri ve bunların belirli oranlardaki karışımları için de yapılmıştır. Şekil 12.33'den de görüleceği gibi, PVA ile IC polimerleri ve karışımlarında gözlenen davranış PVA ile KC polimerleri ve karışımlarında gözlenen davranışla benzer özellik göstermektedir. Şekil 12.33'de sunulan termogramlardan % 17 IC interpolimer kompleksinin T_g değeri 75 °C, % 50 IC interpolimer kompleksinin T_g değeri 75 °C olarak bulunmuştur. Daha yüksek orandaki IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerinde ise PVA/KC'de belirtilen nedenlerden dolayı T_g değerleri gözlenememiştir.

Literatürde karşılaşılan benzer çalışmalarda da DSC yöntemi kullanılarak komplekslerin T_g sıcaklıkları bulunmuştur. Poli(akrilik asit) ve poloksamer kullanılarak hazırlanan interpolimer komplekslerinde poloksamer'in yapıdaki oranının artması ile T_g değerinin azaldığı görülmüştür. Poloksamer miktarı arttıkça hidrojen bağında bir artış gözlenmektedir. Poli(akrilik asit)'teki karbonil gruplarının büyük bölümü % 20 oranına kadar molekül içi hidrojen bağı yapma eğilimindedir. Bunun nedeni de poli(akrilik asit) kaynaklı karbonil gruplarının sayısının poloksamerin eterik gruplarına göre sayısının fazla olmasıdır. % 50 oranın da ise poloksamerdeki eterik gruplarının sayısı karbonil gruplarıyla etkileşime girebilecek sayıya ulaştığından dolayı moleküller arası hidrojen bağında bir artma gözlenmektedir. Hidrojen bağındaki bu artışta karışımın T_g değerinin düşmesine neden olmaktadır [80].

12.6.2. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin ısı geçişlerine

radasyunun etkisi

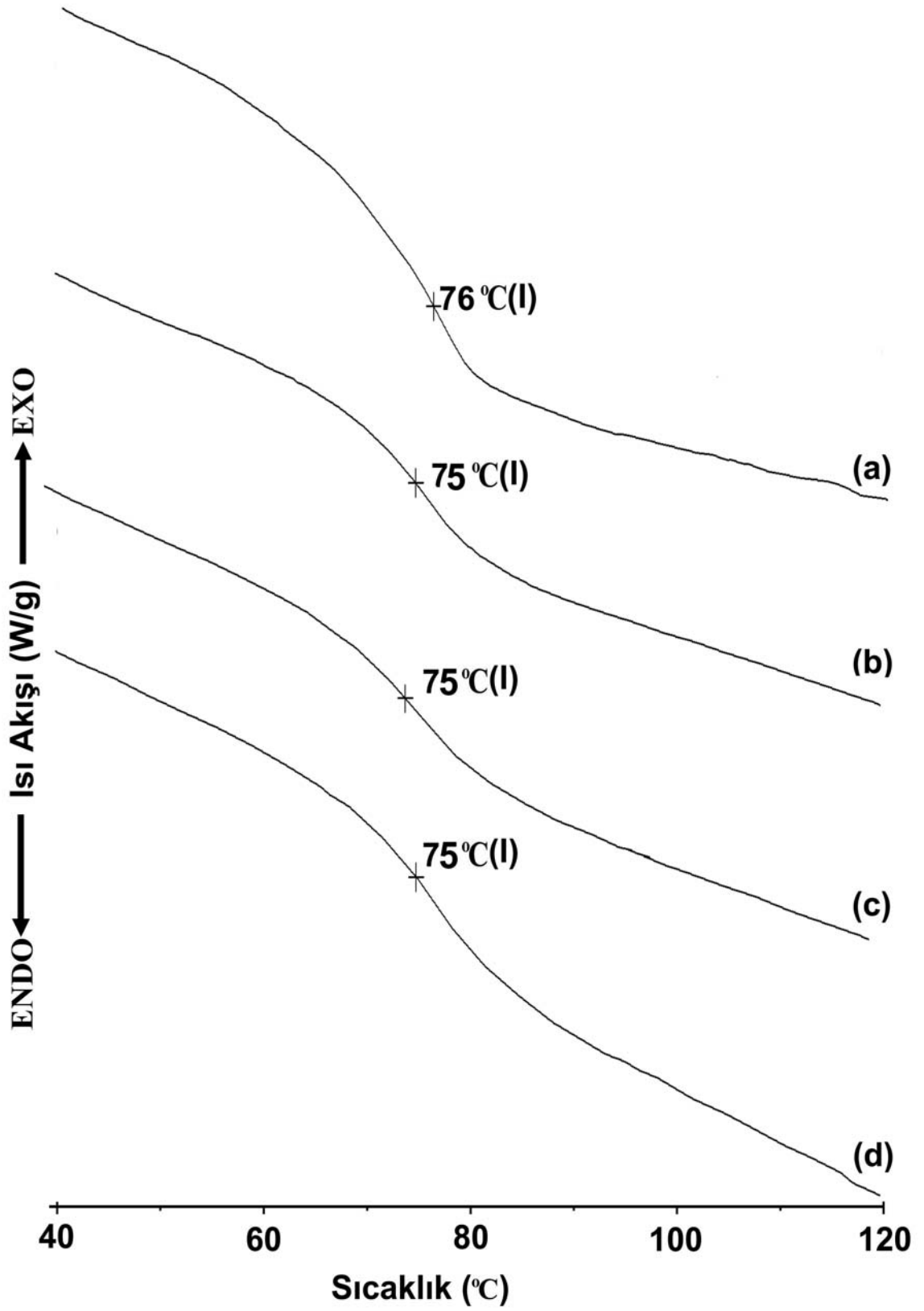
Bir önceki bölümde değişik oranlarda (% KC veya IC (% m/m): 0, 17, 50, 75, 100) hazırlanan poli(vinil alkol)/kappa karaginan PVA/KC ve poli(vinil alkol)/iota

karaginan PVA/IC inter polimer kompleksi karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetreye (DSC) analizleri yapılarak saf halleri ve kompleks oluşumu sonrası termodinamik özelliklerinde ve T_g sıcaklık değerlerindeki değişim incelenmiştir. Bu bölümde ise, belirtilen bileşimlerde hazırlanmış örneklerin gama ışınlarıyla etkileşimi sonucunda T_g sıcaklık değerlerinde ve termodinamik özelliklerinde gözlenebilecek değişim ve kompleks oluşumuna etkisi araştırılmıştır.

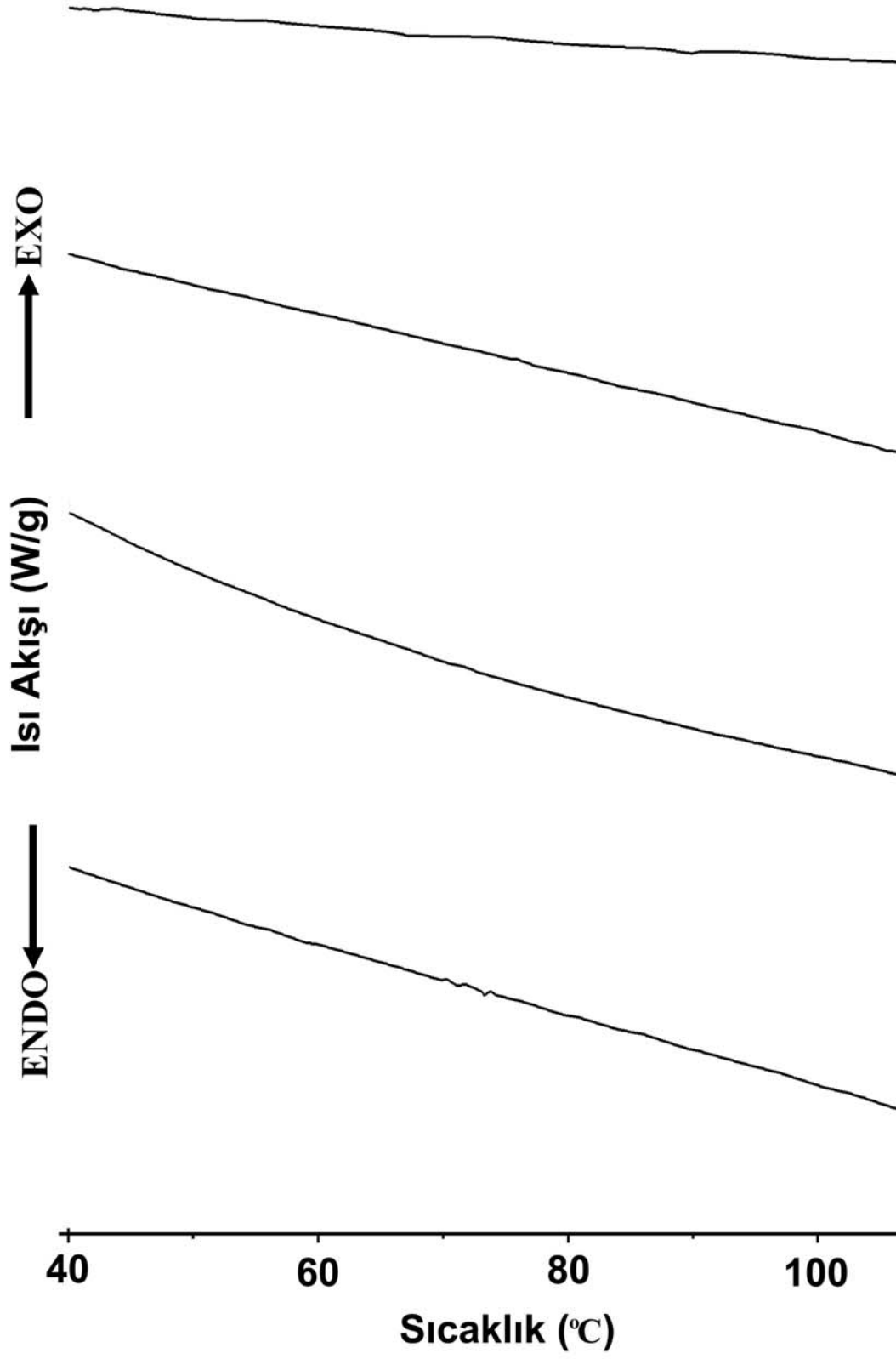
Bu amaçla belirtilen bileşimlerde hazırlanan örnekler 1.63 kGy/saat doz hızında, oda sıcaklığı ve atmosferik koşullarda 10, 25 ve 50 kGy doz şiddetlerinde ışınlanmıştır. Örneklerin ısı analizleri, ışınlanmamış örneklerde olduğu gibi 10 °C/dk ısıtma hızında 25-175 °C arasında gerçekleştirilmiştir. İlk 175 °C'ye kadar yapılan ısıtmadan sonra oda sıcaklığına soğutulan örnekler tekrar 175 °C'ye ısıtılmış ve termogramları alınarak T_g sıcaklığı ve termodinamik özelliklerindeki değişim belirlenmiştir.

İşinlanılmış örneklerin DSC analizlerinde ilk olarak homo polimerler üzerine radyasyonun etkisi araştırılmış ve örnekler 10, 25, 50 kGy doz değerlerinde ışınlanmıştır. Işınlanan PVA, KC ve IC interpolimer kompleksi örnekleri belirtilen şartlarda analiz edilerek DSC sonuçları elde edilmiştir. PVA, KC ve IC için elde edilen sonuçlar, sırasıyla Şekil 12.34, 12.35, 12.36'da verilmiştir. Şekil 12.34'den de görüleceği gibi ışınlanmamış PVA örneğine ait ((a) termogramı) T_g değeri 76 °C olarak bulunmuş ve 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış örneklerde de bu değer önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Bu sonuç bize PVA'nın 50 kGy doz değerine kadar zincir esnekliğinde herhangi bir değişikliğin olmadığını göstermektedir.

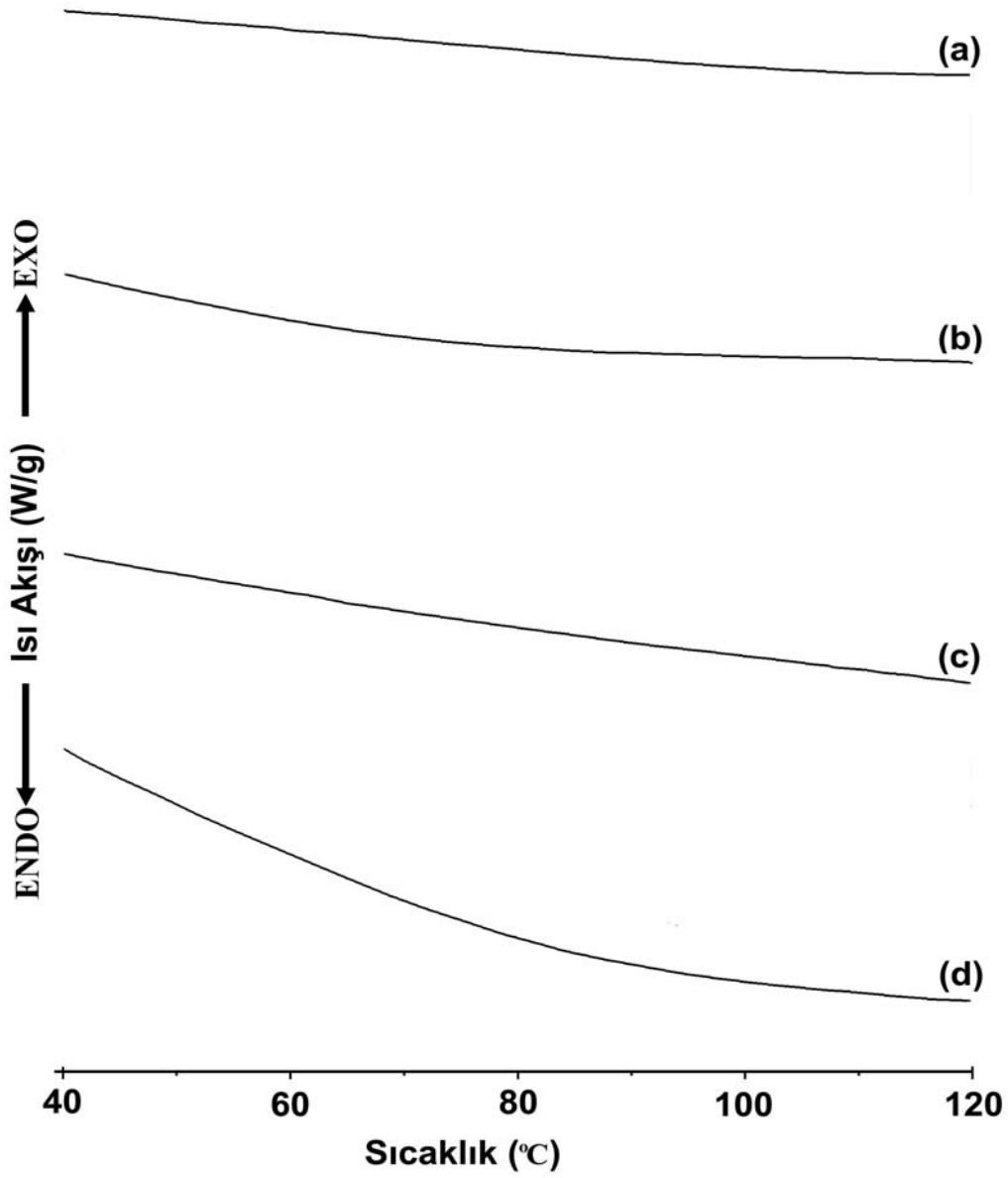
Aynı çalışmalar KC ve IC homo polimerleri içinde içinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 12.35 ve 12.36'dan da görüleceği gibi, homo polimer örneklerine ait T_g sıcaklık değerleri ışınlanmamış örneklerde olduğu gibi 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış örneklerde de gözlenememiştir.



Şekil 12.34. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait DSC termogramları



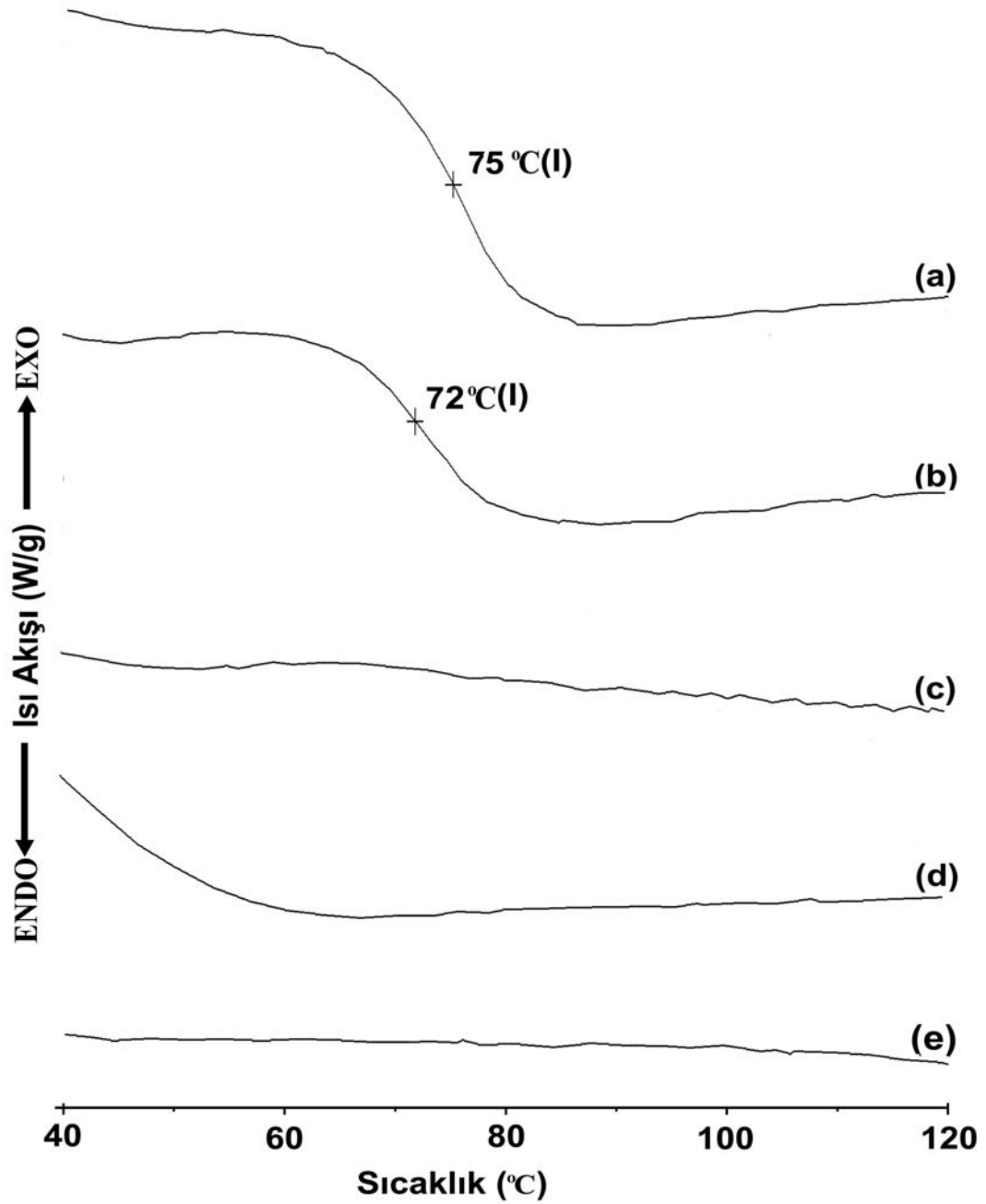
Şekil 12.35. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait DSC termogramları



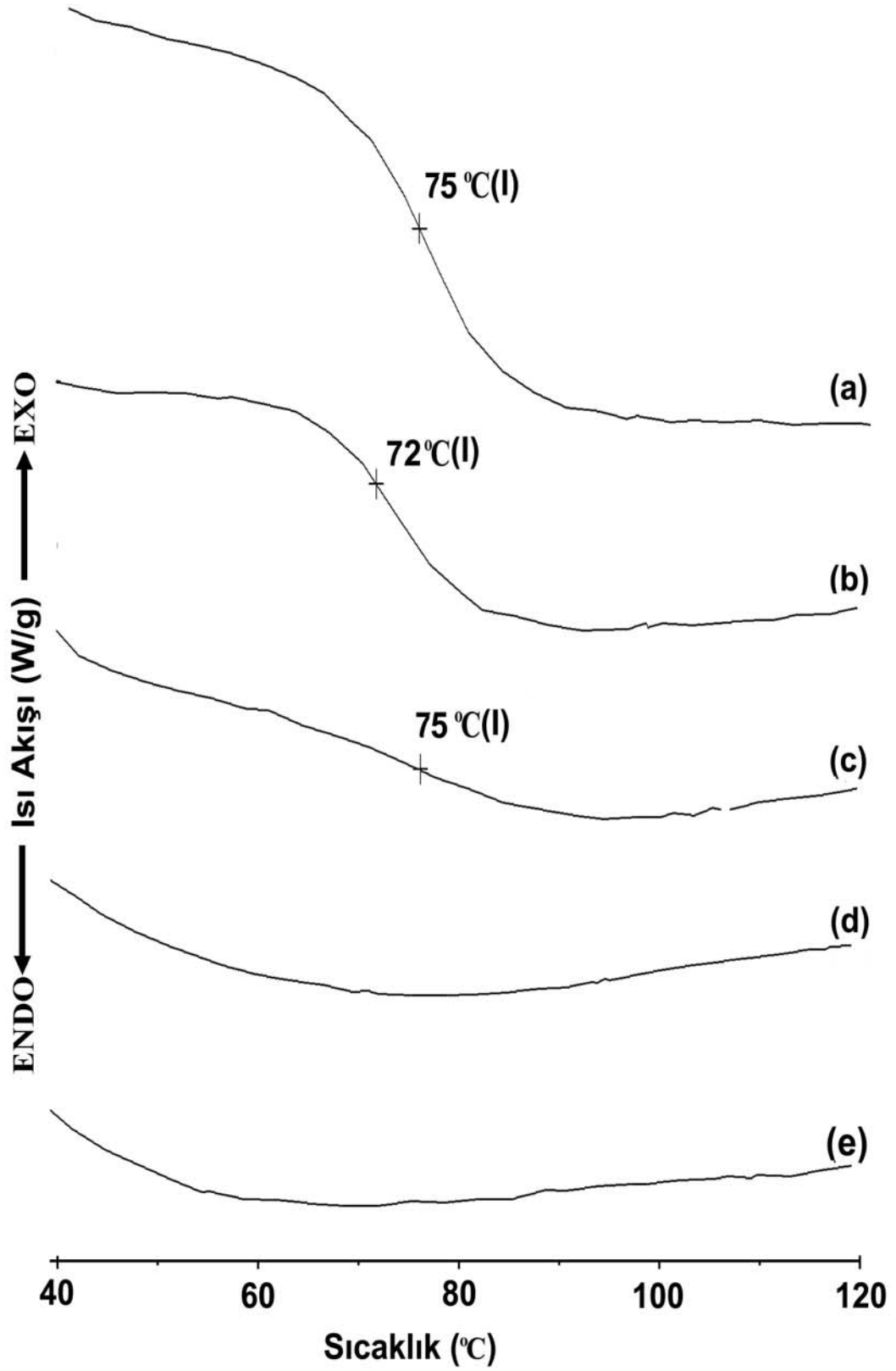
Şekil 12.36. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait DSC termogramları

Homo polimerlerle yürütülen çalışmalardan sonra, ışınlamanın interpolimer kompleksi örneklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, belirli oranlarda hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksi örneklerinde de benzer çalışmalar yürütülmüştür. 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 0, 17, 50, 75 ve 100 KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC spektrumları sırasıyla Şekil 12.37, 12.38 ve 12.39 'de verilmiştir. Aynı doz şiddeti değerlerinde ışınlanan % 0, 17, 50,

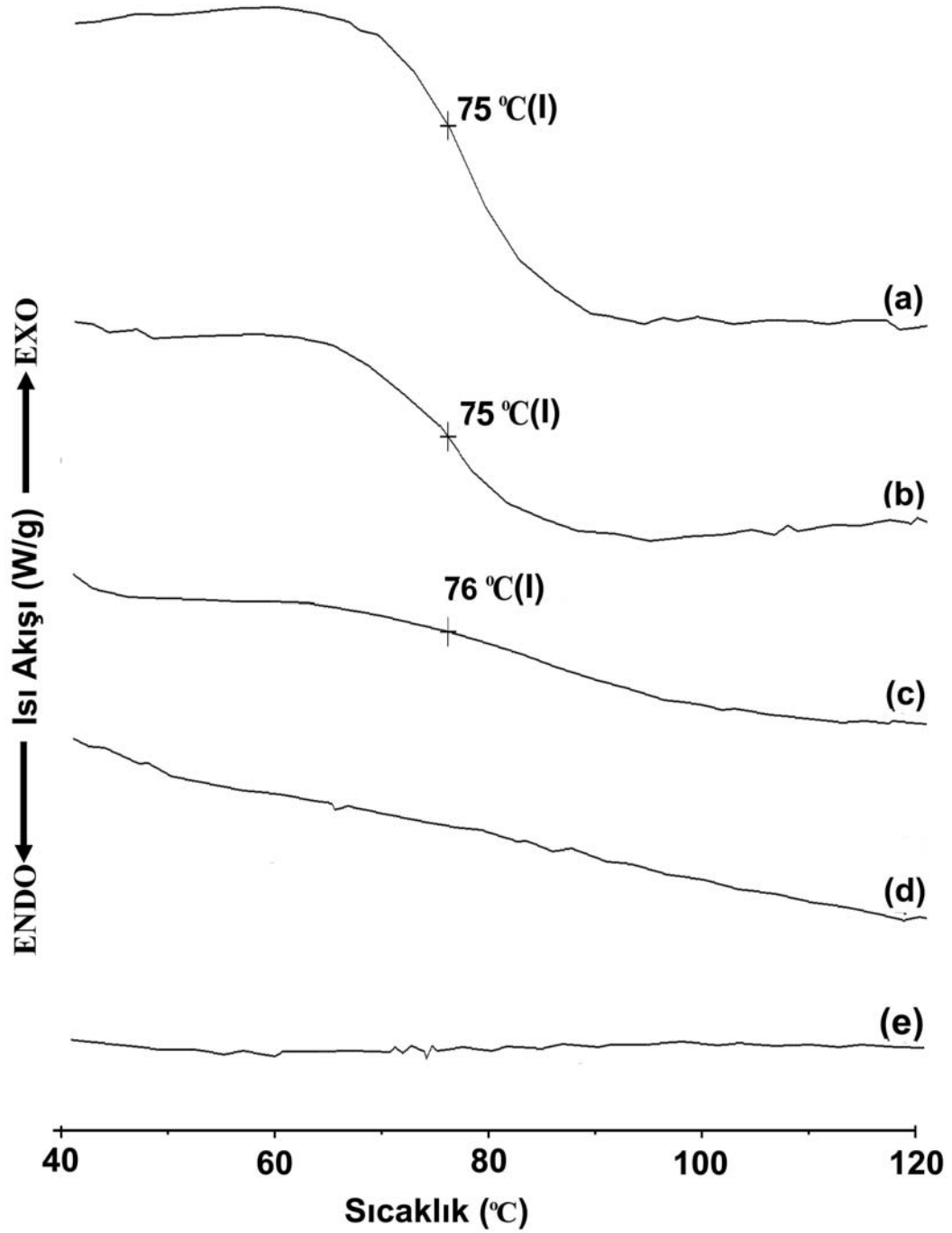
75 ve 100 IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerinin DSC termogramları ise Şekil 12.40, 12.41 ve 12.42’de sunulmuştur.



Şekil 12.37. 10 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC



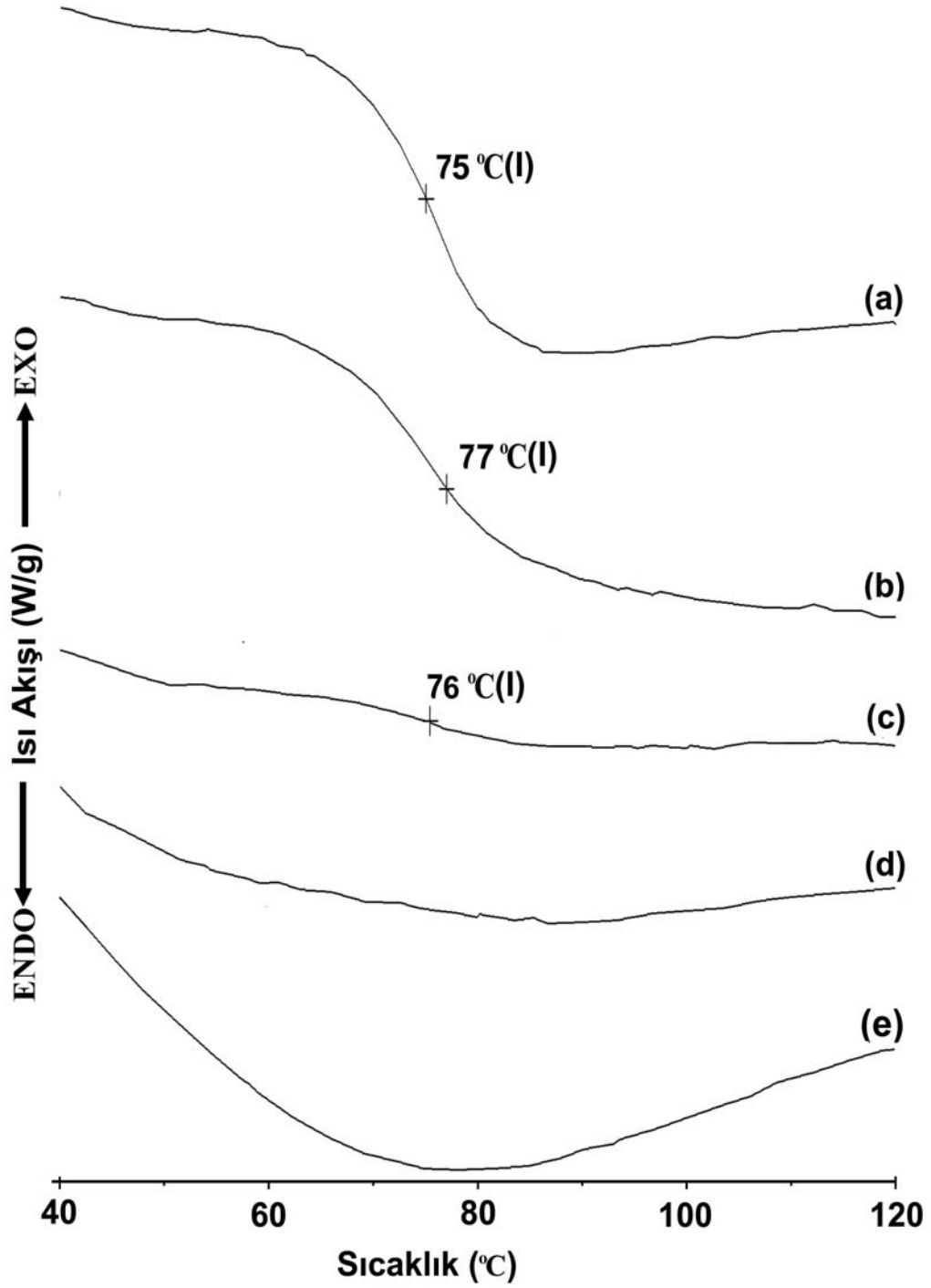
Şekil 12.38. 25 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC



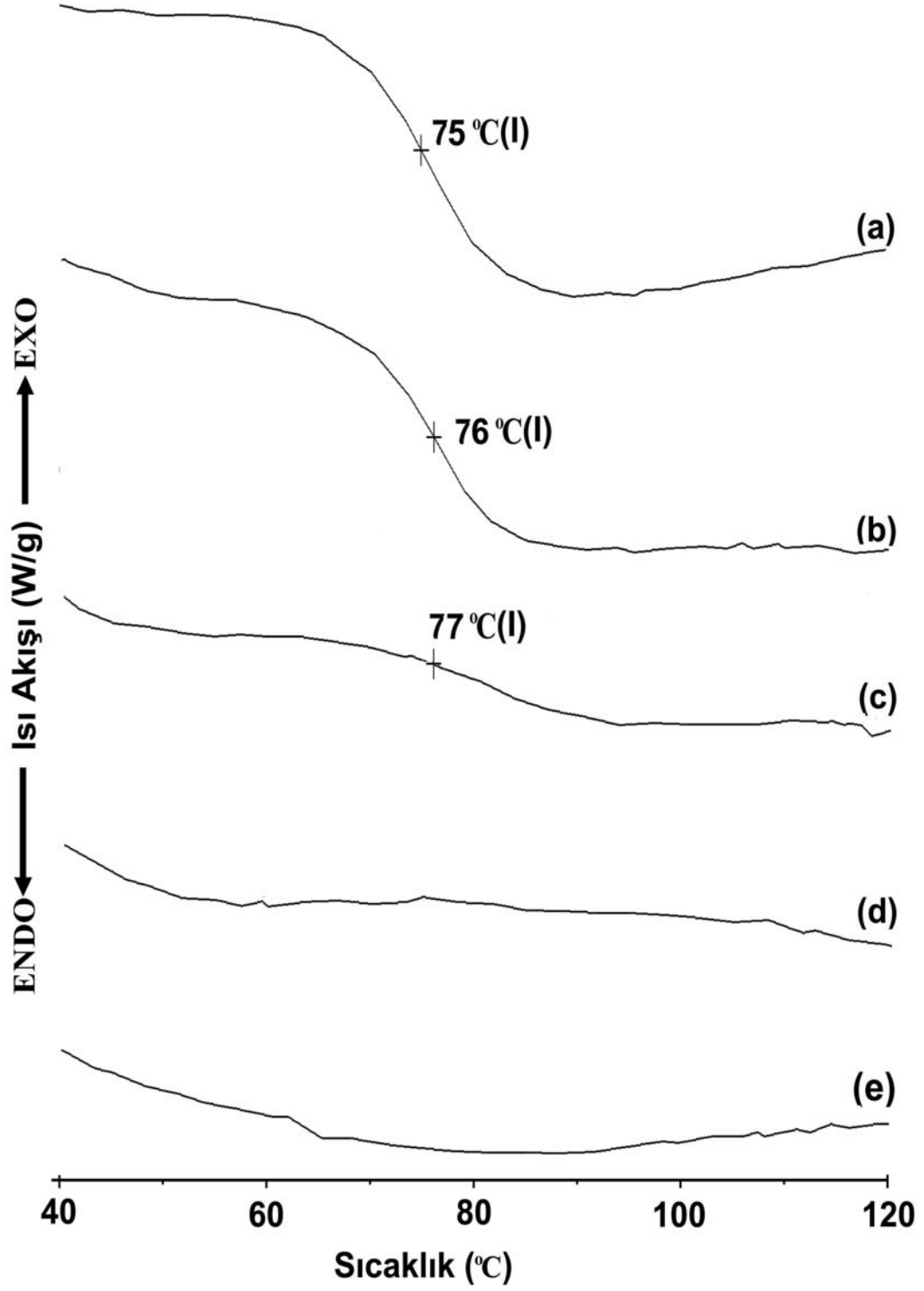
Şekil 12.39. 50 kGy ışınlanmış KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC

Şekil 13.47, 13.48 ve 13.49'den de görüleceği üzere, T_g değeri ışınlanmamış örneklerde % 50 KC interpolimer kompleksine kadar gözlenirken, ışınlanmış örneklerde de ışınlanmamış örneklerdeki gibi % 50 KC interpolimer kompleksine

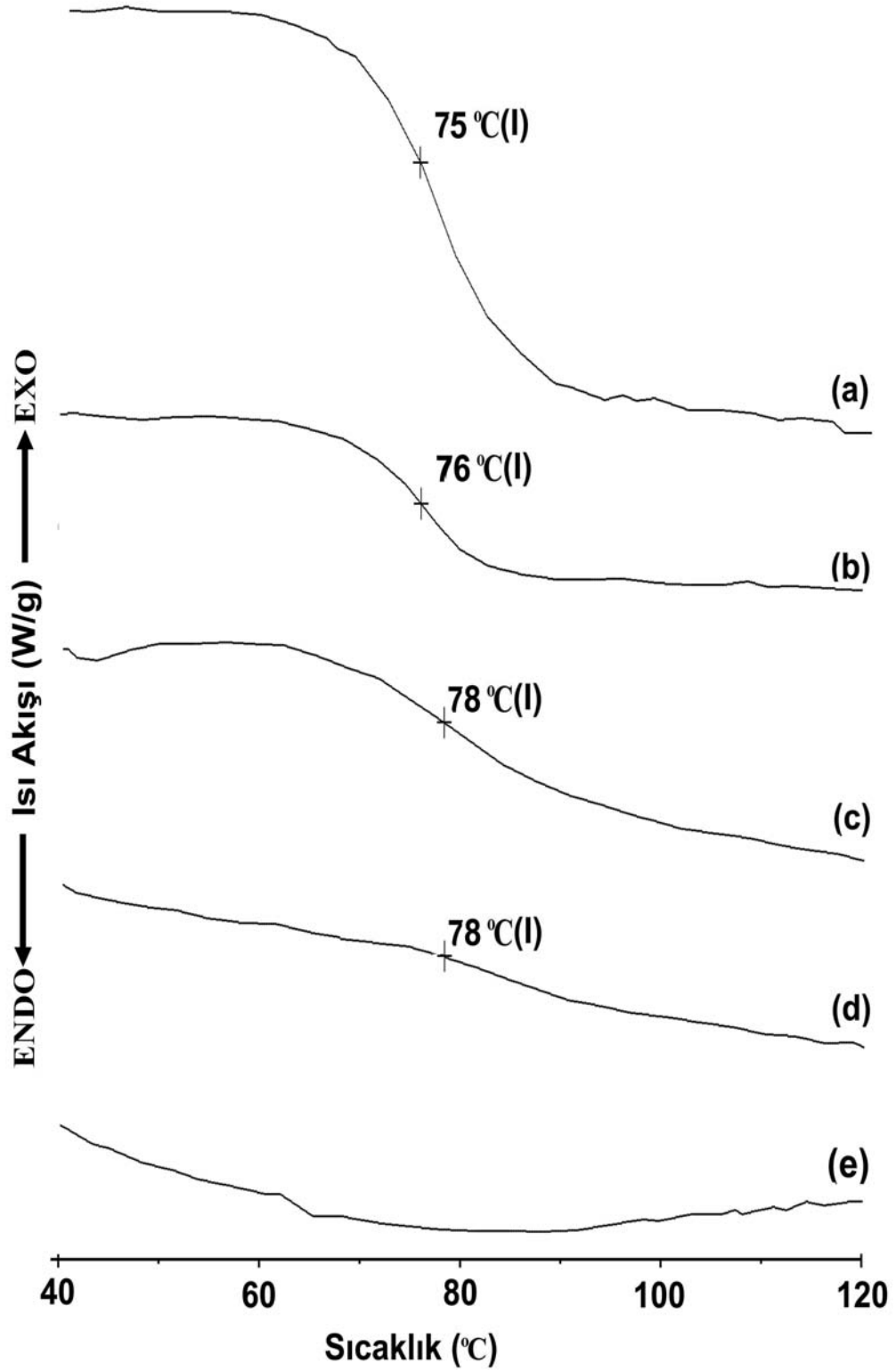
kadar gözlemlenmektedir. Bu sonuçta ışınlamanın KC içeren örneklerin ısı geçişleri üzerine fazla etkili olmadığını göstermektedir.



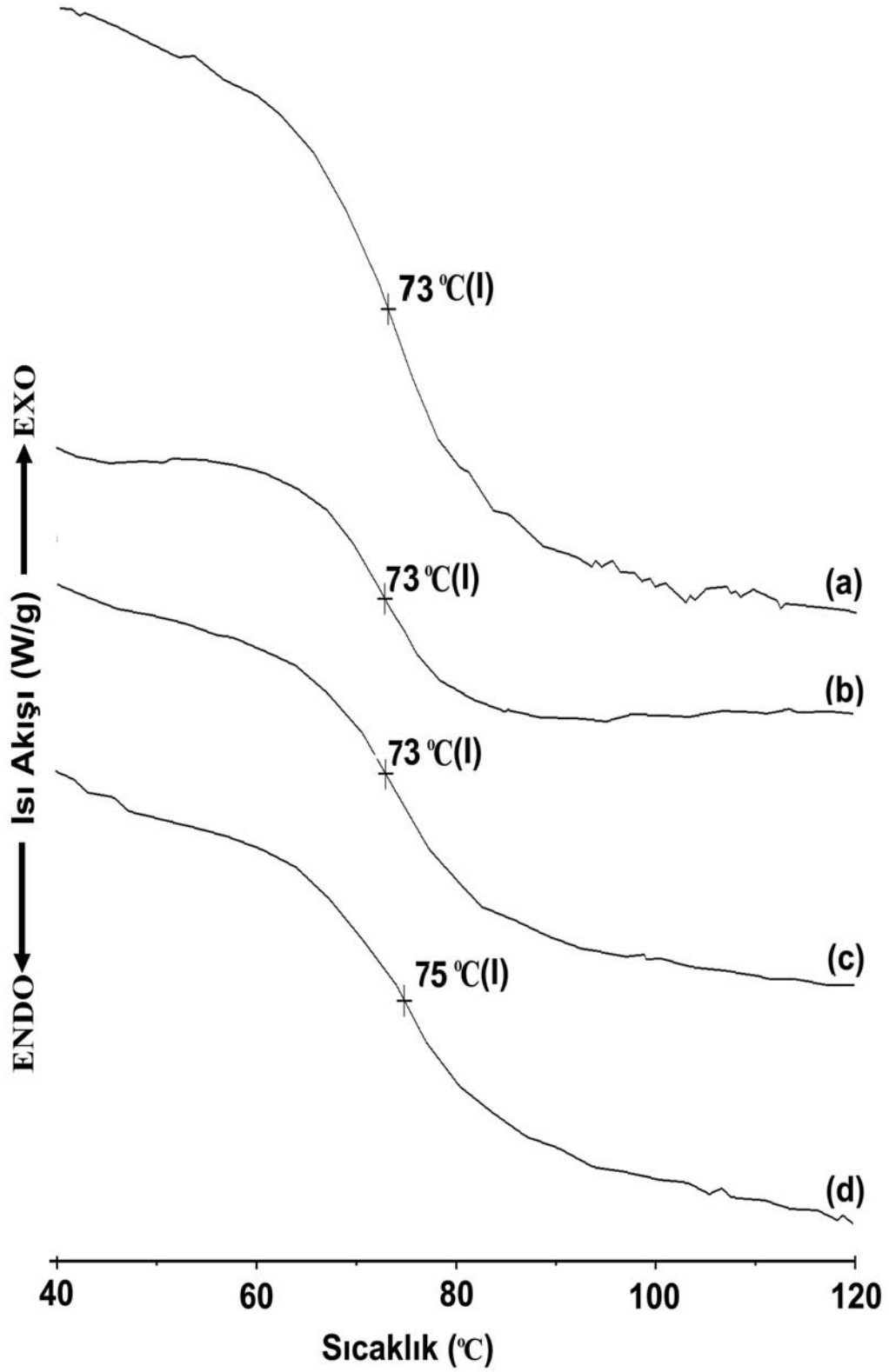
Şekil 12.40. 10 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC



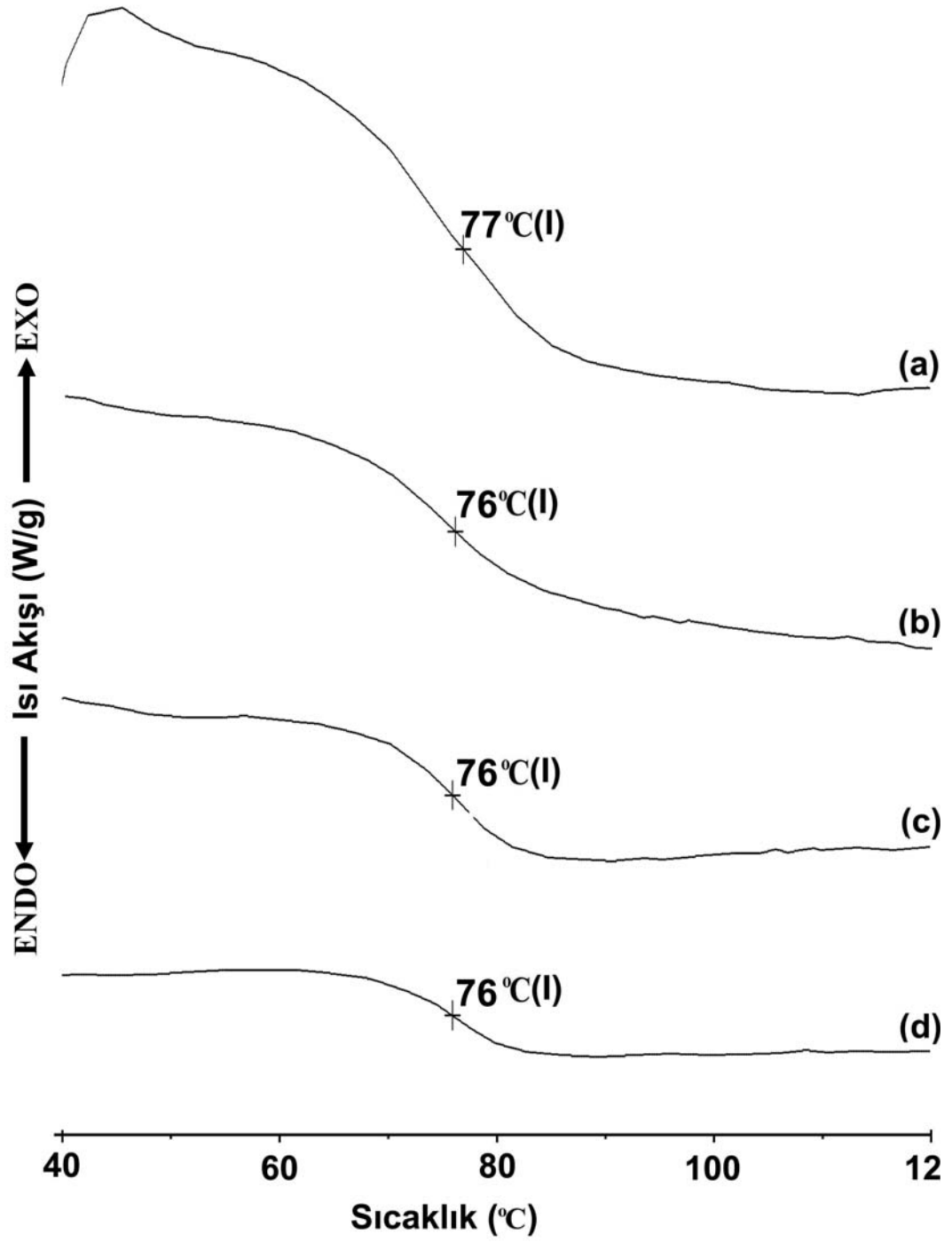
Şekil 12.41. 25 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC



Şekil 12.42. 50 kGy ışınlanmış IC içeren PVA/IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC



Şekil 12.43. (a) 0, (b)10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış 17% KC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları



Şekil 12.44. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine ait DSC termogramları

Aynı şekilde IC içeren kompleks örneklerinin ışınlamayla T_g değerlerindeki değişim incelenmiş, fakat KC içeren örneklerde olduğu gibi büyük bir değişimin ve ışınlamanın ısı geçişler üzerine bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Işınlanmamış örneklerle yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre polimer çiftleri arasındaki en yüksek interpolimer kompleksleşme eğilimi % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerinde gözlenmiştir. Gama ışınlarının % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerine ait T_g değerlerine olan etkisini belirlemek için çekilen DSC termogramları Şekil 12.43 ve 12.44’de sırasıyla verilmiştir.

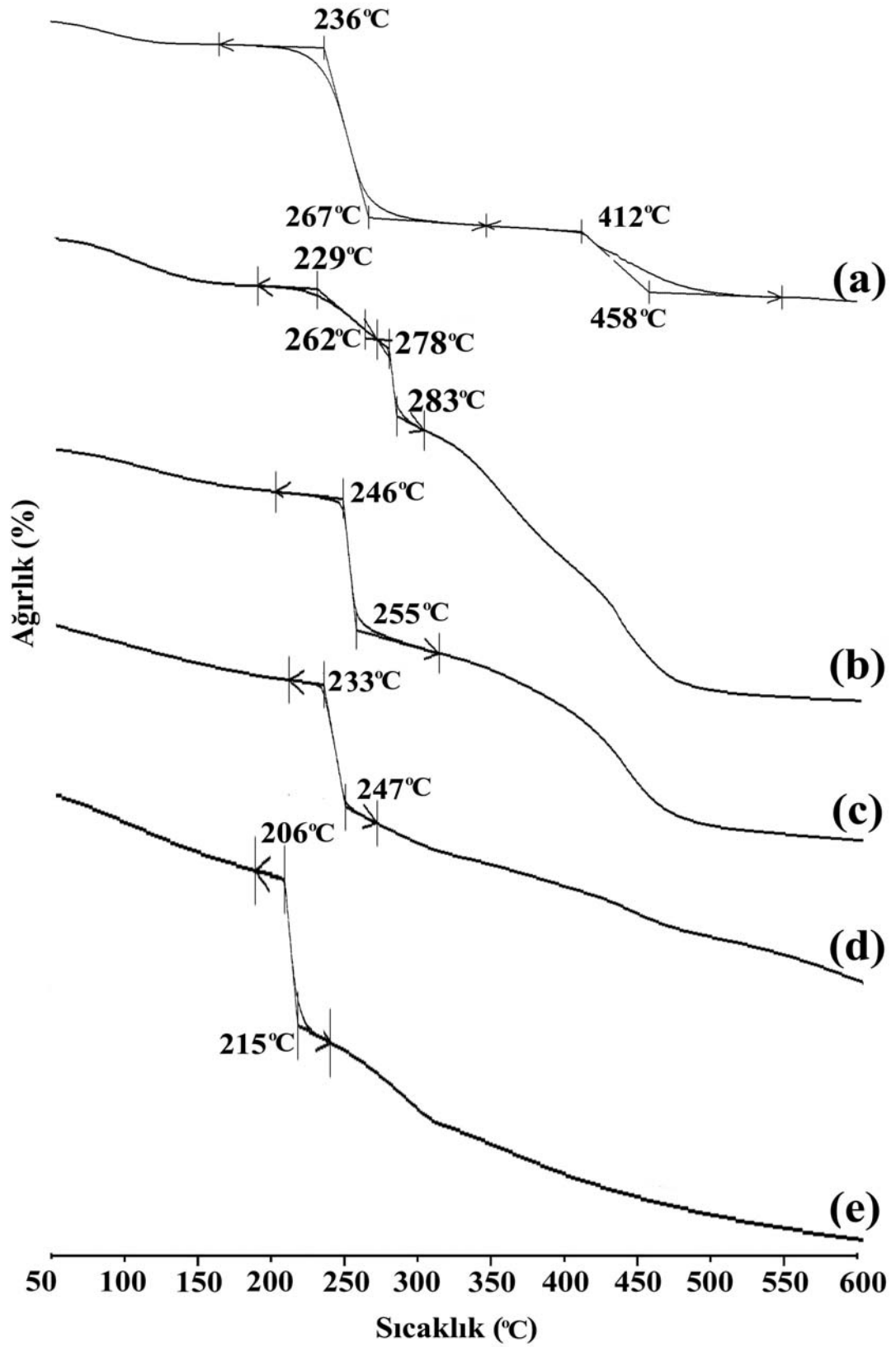
Şekil 12.43 ve 12.44’den de görüleceği gibi 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinin T_g sıcaklık değerleri birbirine yakındır. Bu durum T_g sıcaklık değerinin radyasyonun şiddetinden bağımsız olduğunu göstermektedir.

12.7. Termogravimetrik Analizler

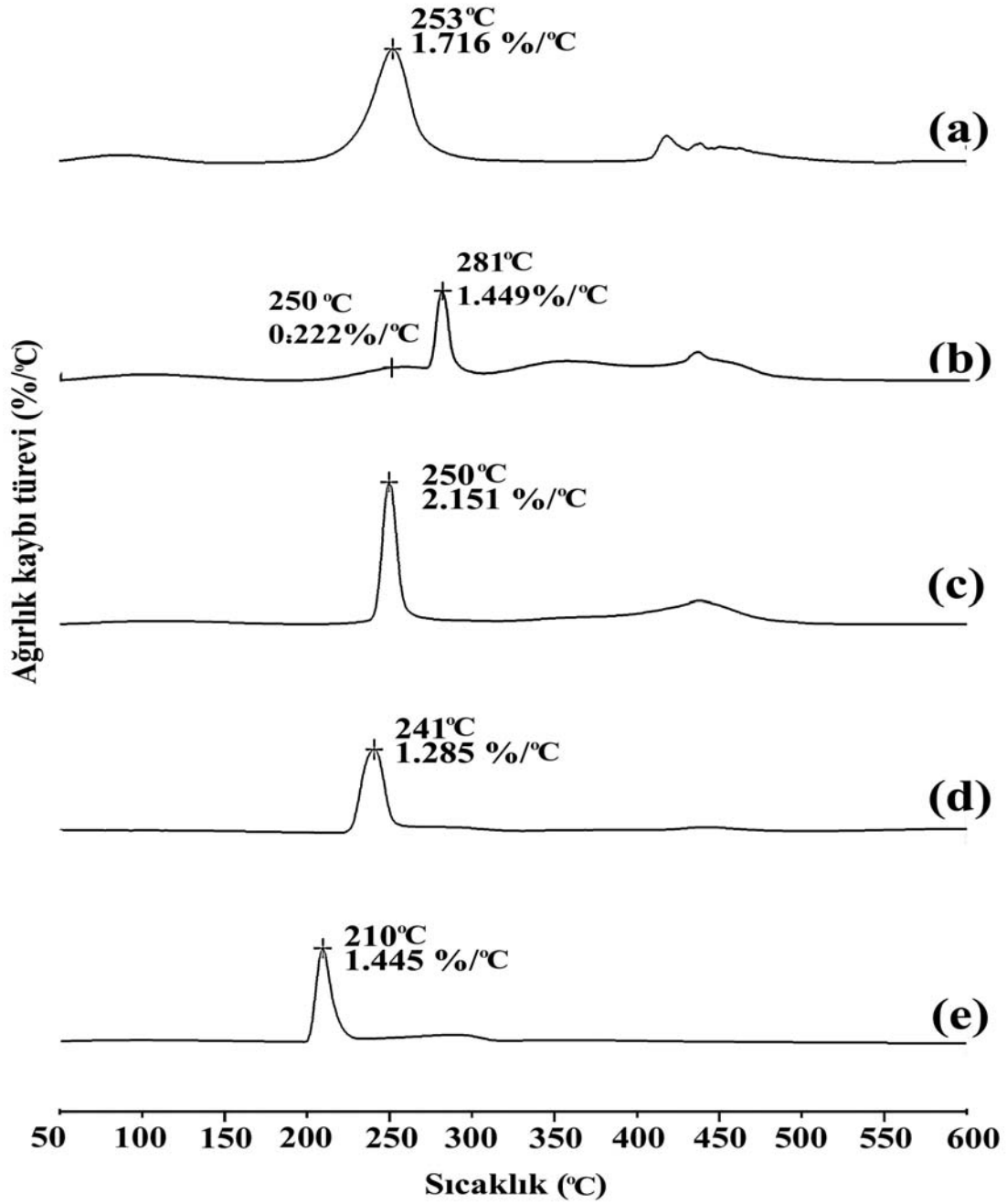
12.7.1. PVA ile KC ve IC interpolimer komplekslerinin TGA ve DTG analizleri

PVA/KC ve PVA/IC inter polimer karışımlarının termogravimetrik (TGA) analizleri yapılarak saf halleri ve kompleks oluşumu sonrası başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklıklarındaki değişim incelenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda PVA/KC ve PVA/IC karışımları (% KC veya IC (% m/m): 0, 17, 50, 75 100) hazırlanmıştır.

Hazırlanan örneklerin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 600 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 12.45’de PVA/KC karışımlarına ait TGA termogramları, Şekil 12.46’de ise aynı örneklere ait birinci türev termogramları (DTG) görülmektedir.

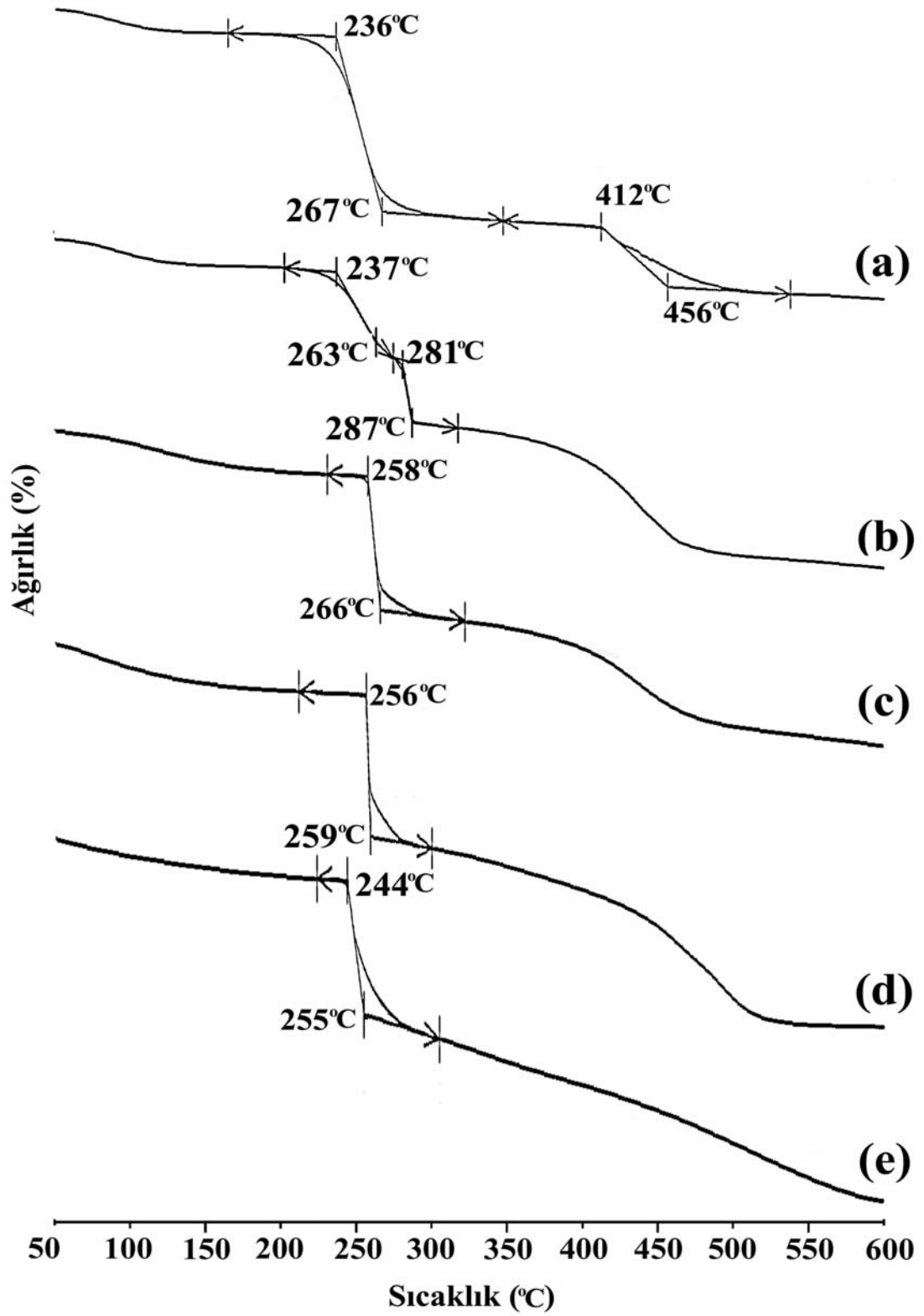


Şekil 12.45. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları
 (a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC

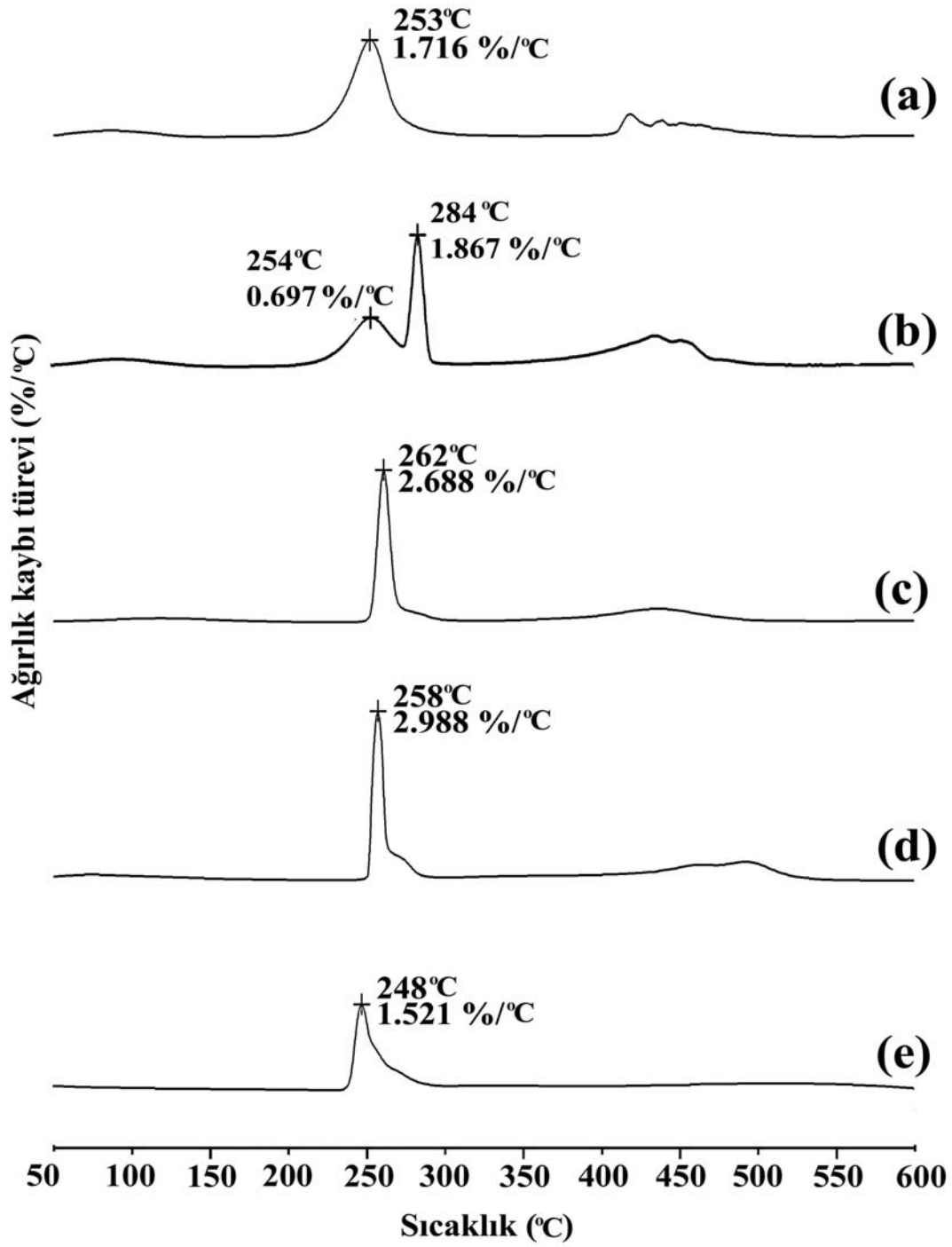


Şekil 12.46. PVA/KC interpolimer komplekslerine ait DTG termogramları
(a) PVA, (b) % 17 KC, (c) % 50 KC, (d) % 75 KC, (e) KC

Aynı analizler değişik oranlardaki PVA/IC interpolimer kompleksi karışımları için de yapılmış ve Şekil 12.47'de TGA termogramları, Şekil 12.48'de ise birinci türev termogramları (DTG) sunulmuştur.



Şekil 12.47. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları
 (a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC



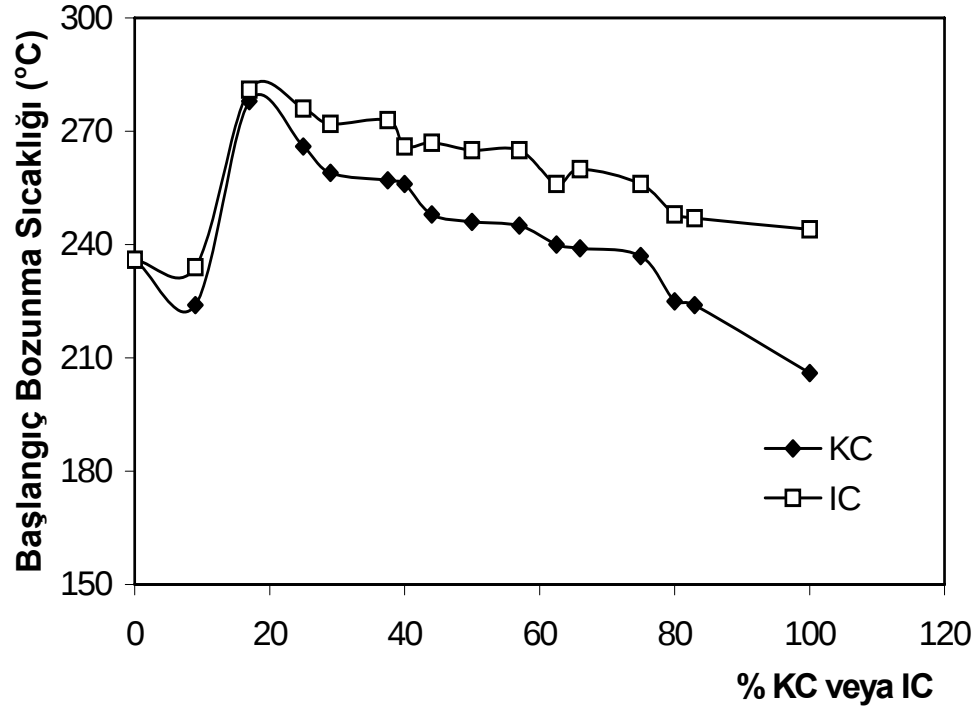
Şekil 12.48. PVA/IC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları
(a) PVA, (b) % 17 IC, (c) % 50 IC, (d) % 75 IC, (e) IC

PVA/KC ve PVA/IC termogramlarından elde edilen başlangıç bozunma ve maksimum bozunma sıcaklık değerleri Çizelge 12.4'de sunulmuştur.

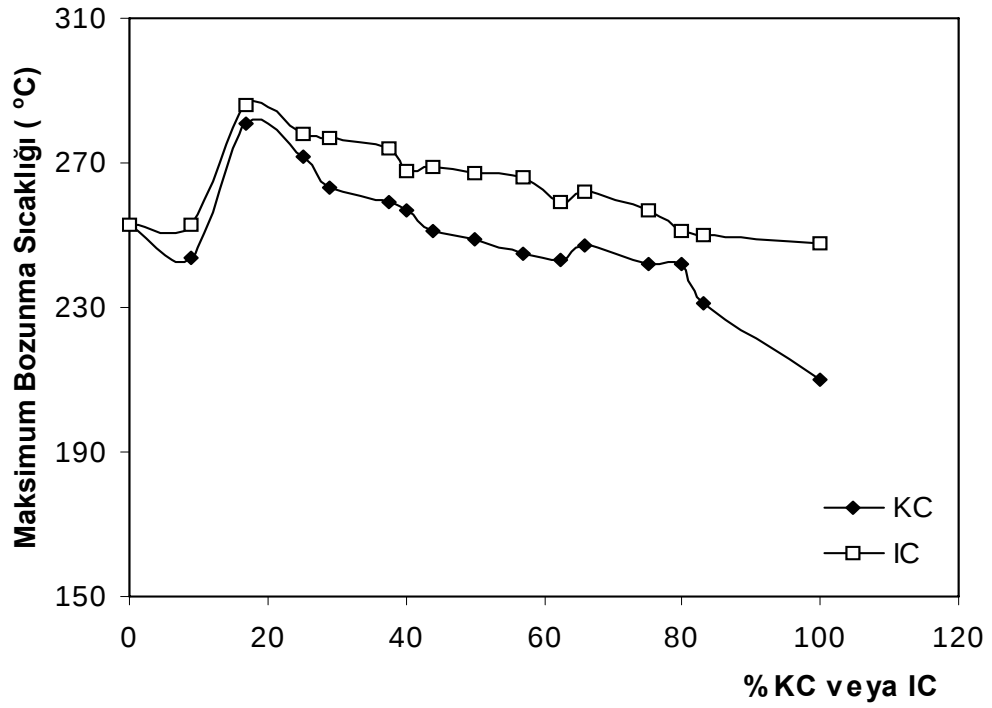
Çizelge 12.4. PVA/KC ve PVA/IC karışımlarına ait başlangıç bozunma ve maksimum bozunma sıcaklığının KC ve IC oranı ile değişimi

Karışım oranı (% KC / IC)	PVA/KC		PVA/IC	
	Baş. Bozunma	Mak. Bozunma	Baş.Bozunma	Mak. Bozunma
	Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığı (°C)
0	236	253	236	253
9	230	252	234	252
17	229-278	250-281	237-281	254-284
25	267	272	276	278
40	256	257	266	268
50	246	250	258	262
57	245	249	265	266
62.5	230	235	257	259
75	233	241	256	258
100	206	210	244	248

Çizelge 12.4’de görüldüğü gibi % 17 KC ve IC içeren örnekler hariç, karışım içindeki KC ve IC oranı arttıkça başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklık değerlerinde azalma gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 12.49’de belirli oranlarda karışımları hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait başlangıç bozunma sıcaklığının eklenen KC ve IC oranına göre değişimi, Şekil 12.50’de ise PVA/KC ve PVA/IC karışımlarına ait maksimum bozunma sıcaklığının eklenen KC ve IC oranına göre değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir.



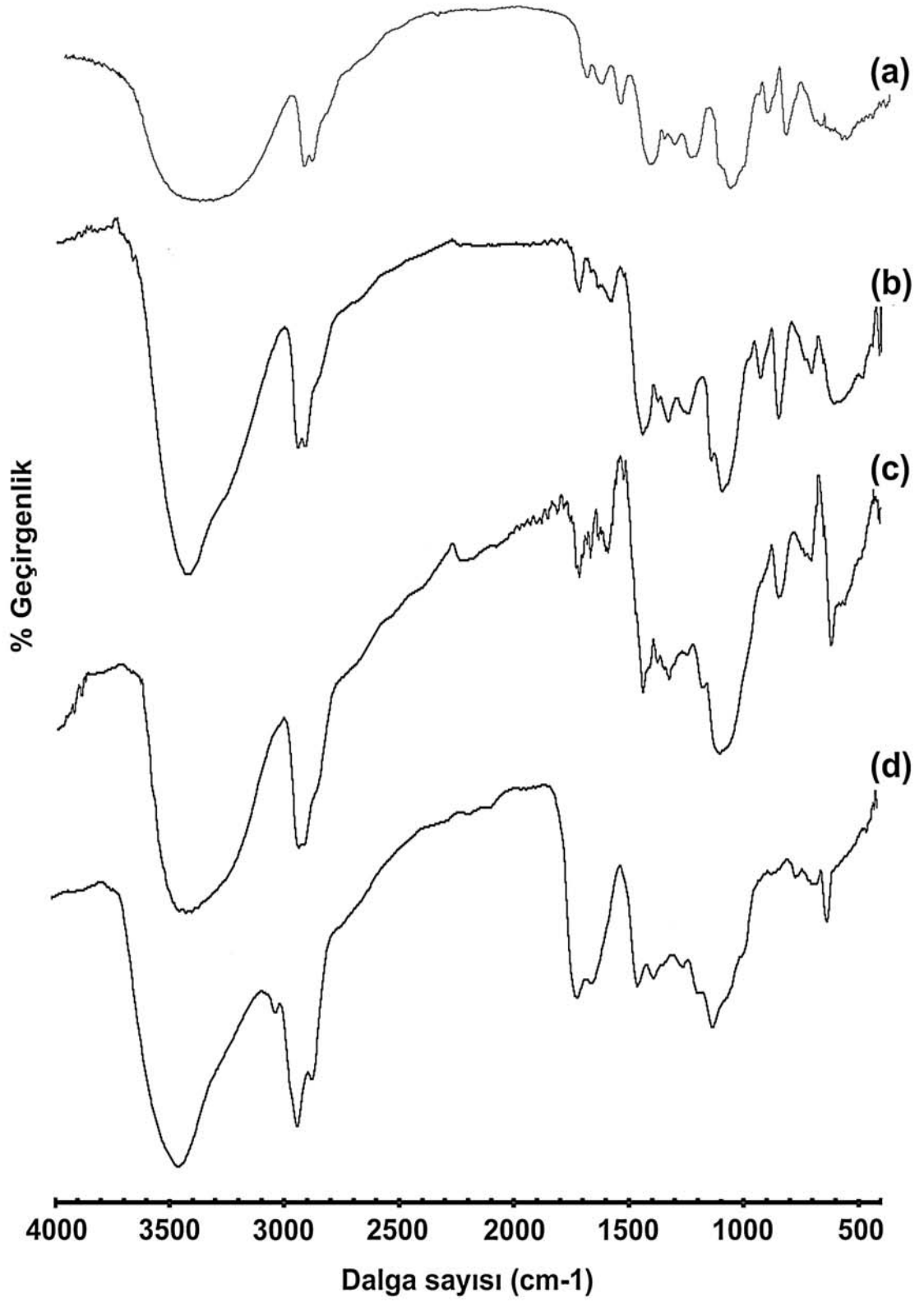
Şekil 12.49. PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait başlangıç bozunma sıcaklığının KC ve IC miktarı ile değişimi



Şekil 12.50. PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait maksimum bozunma sıcaklığının KC ve IC miktarı ile değişimi

Çizelge 12.4 ile Şekil 12.49 ve 12.50'tan görüleceği üzere, en yüksek etkileşim % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerinde görülmektedir. Saf KC, IC ve PVA'nın bozunması için gerekli enerji miktarı, belirli oranlarda karıştırılan interpolimer kompleksi örnekleri için gerekli olan enerji miktarından daha düşüktür. PVA ve KC arasında oluşan kompleksleşme sonucu, karışım daha kararlı hale gelir. PVA ve KC karışımı sonucunda ortaya çıkan sinerjik etkiden dolayı gözlenen sıcaklık değerindeki bu artış aynı zamanda iki polimerin birbirleri arasında kompleks oluşturdıklarının da göstergesidir. PVA'ya ait başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığının KC'den daha büyük olması, karışımlarda da etkisini göstermiştir. İnterpolimer kompleksi örneklerin hazırlama aşamasında karışıma eklenen KC oranındaki artış, karışıma ait başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığında bir azalmaya neden olmaktadır. Bu da eklenen KC oranına bağlı olarak oluşan kompleksin kararlılığında bir azalmanın olduğunu, KC'nin kompleksleşmeyi azaltıcı yönde bir etkisinin bulunduğunu göstermektedir. Benzer çalışmalar, PVA ile IC ve belirli oranlardaki karışımları için de yapılmıştır. PVA ile KC ve belirli oranlarındaki karışımları için gözlenen ısı davranışlarının aynısı bu interpolimer kompleksi karışımı için de gözlenmiştir. Abad ve arkadaşlarınca poli(vinil pirolidon)-KC arasında hidrojel karışımlarının oluşumu üzerine yapılan çalışmada en yüksek etkileşimin ve buna bağlı olarak gözlenen çaprazbağlanmanın % 15 KC'de gözlemlendiği belirtilmiştir [81].

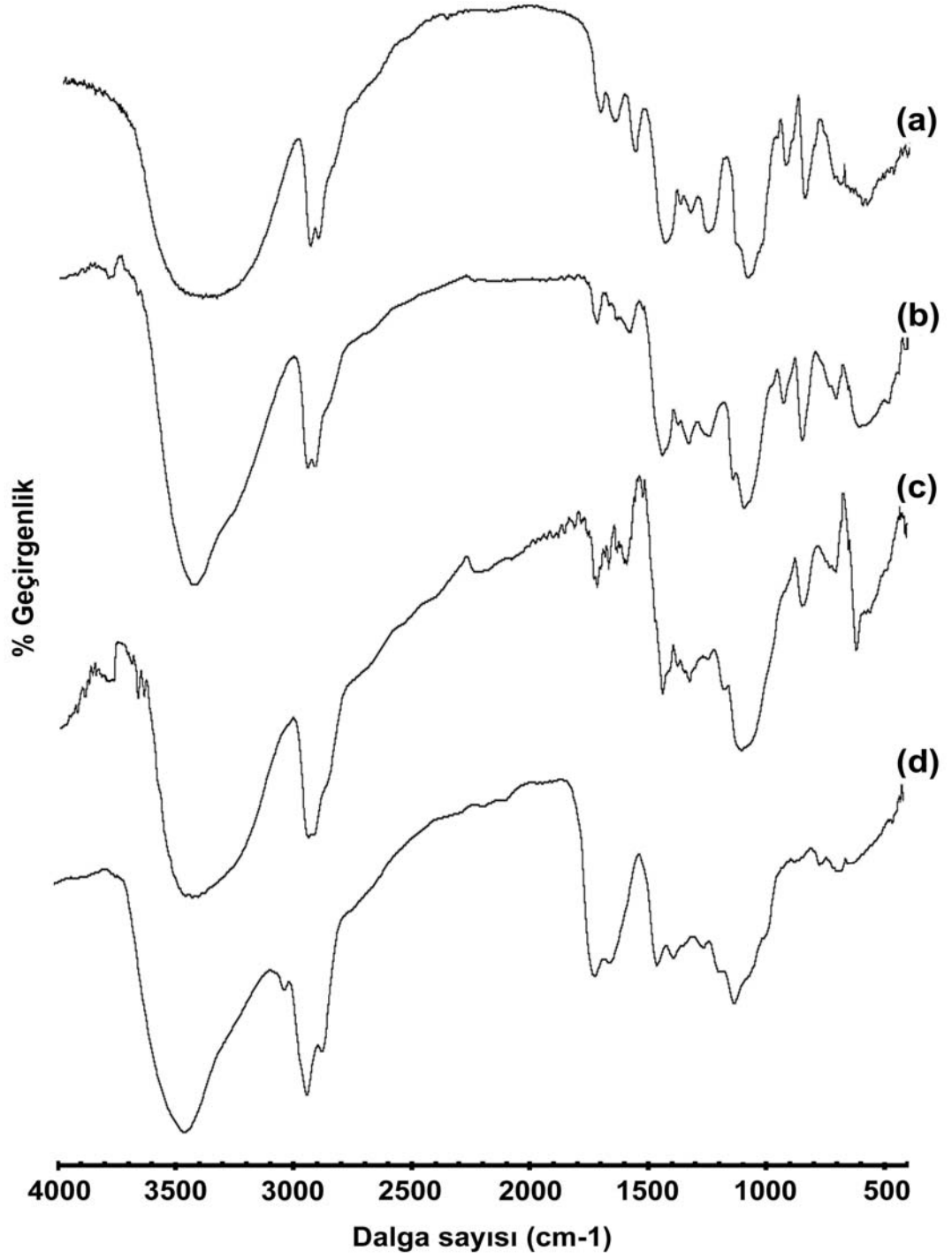
Şekil 12.45'deki % 17 KC içeren interpolimer kompleksine ait TGA termogramından da görüleceği gibi 200°C ile 300°C sıcaklık değerleri arasındaki ağırlık kaybı iki basamaktan oluşmaktadır. Gözlenen bu iki basamaklı bozunmanın nedenini belirlemek için bozunma eğrisinin üzerinde çeşitli noktalara ısıtılan (0, 200, 275 ve 300 °C) örneklerin FT-IR spektrumları alınarak, kimyasal yapılarında gözlenen değişim incelenmiştir. Bu amaçla elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 12.51'de sunulmuştur.



Şekil 12.51. (a) Oda sıcaklığı, (b) 200 °C, (c) 275°C, (d) 300°C'ye ısıtılmış % 17 KC örneğine ait FT-IR spektrumları

Şekil 12.51'den de görüleceği gibi 1715 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} ve 1565 cm^{-1} bandları PVA'dan, 1250 cm^{-1} , 930 cm^{-1} ve 805 cm^{-1} bandları ise KC'den kaynaklanmaktadır. 200°C 'ye ısıtılmış örnekte 1715 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} ve 1565 cm^{-1} 'deki PVA'da hidrolize olmamış PVAc'den kaynaklanan karboksi gruplarında bozunmanın başladığı görülmektedir. 275°C 'ye ısıtılan örnekte 930 cm^{-1} 'deki KC'den kaynaklanan C-O titreşim grubunun kaybolduğu gözlenmektedir. 275°C 'de 1715 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} ve 1565 cm^{-1} 'deki PVA kaynaklı bandların kaybolduğu gözlenmiştir. 930 cm^{-1} 'de gözlenen b(1→4)-D-glikozik halkasındaki etoksi grubuna ait band, örneğin 275°C 'ye ısıtılmasıyla bozunmuş ve FT-IR spektrumunda kaybolmuştur. 275°C iki basamaklı bozunma eğrisinde birinci basamağın bittiği ikinci basamağın başladığı sıcaklık değerine karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık değerinde elde edilen FT-IR spektrumundan da anlaşılabileceği üzere bozunma hem PVA kaynaklı hem de KC kaynaklıdır. Daha sonra örnek ikinci bozunma basamağının bittiği 300°C 'ye de ısıtılmış ve FT-IR spektrumu alınmıştır. 1250 cm^{-1} (O=S=O) ve 850 cm^{-1} (C-O-S) bandlarının FT-IR spektrumunda kaybolduğu ve 3022 cm^{-1} 'de ikili bağ oluşumunu gösteren bandın varlığı belirlenmiştir. 3022 cm^{-1} 'de gözlenen bandın PVA kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Tsuchiya ve arkadaşlarının PVA'nın $200\text{--}500^\circ\text{C}$ arasında bozunması üzerine yaptıkları bir çalışmada vinil grubu da içeren PVA'nın bir çok bozunma ürününü tespit etmişlerdir [82].

Aynı şekilde benzer çalışmalar % 17 IC içeren inter polimer kompleksi örneği içinde yapılmıştır (Şekil 12.52). % 17 IC örneğinde % 17 KC örneğine göre tek fark 805 cm^{-1} 'deki IC'deki ikinci ester sülfat grubunu belirten (C-O-S) gerilme titreşimine ait bandtır. Şekil 12.52'den de görüleceği gibi bu band değerinin 300°C 'de kaybolduğu gözlenmiştir.



Şekil 12.52. (a) Oda sıcaklığı, (b) 200 °C, (c) 275°C, (d) 300°C'ye ısıtılmış % 17 IC örneğine ait FT-IR spektrumları

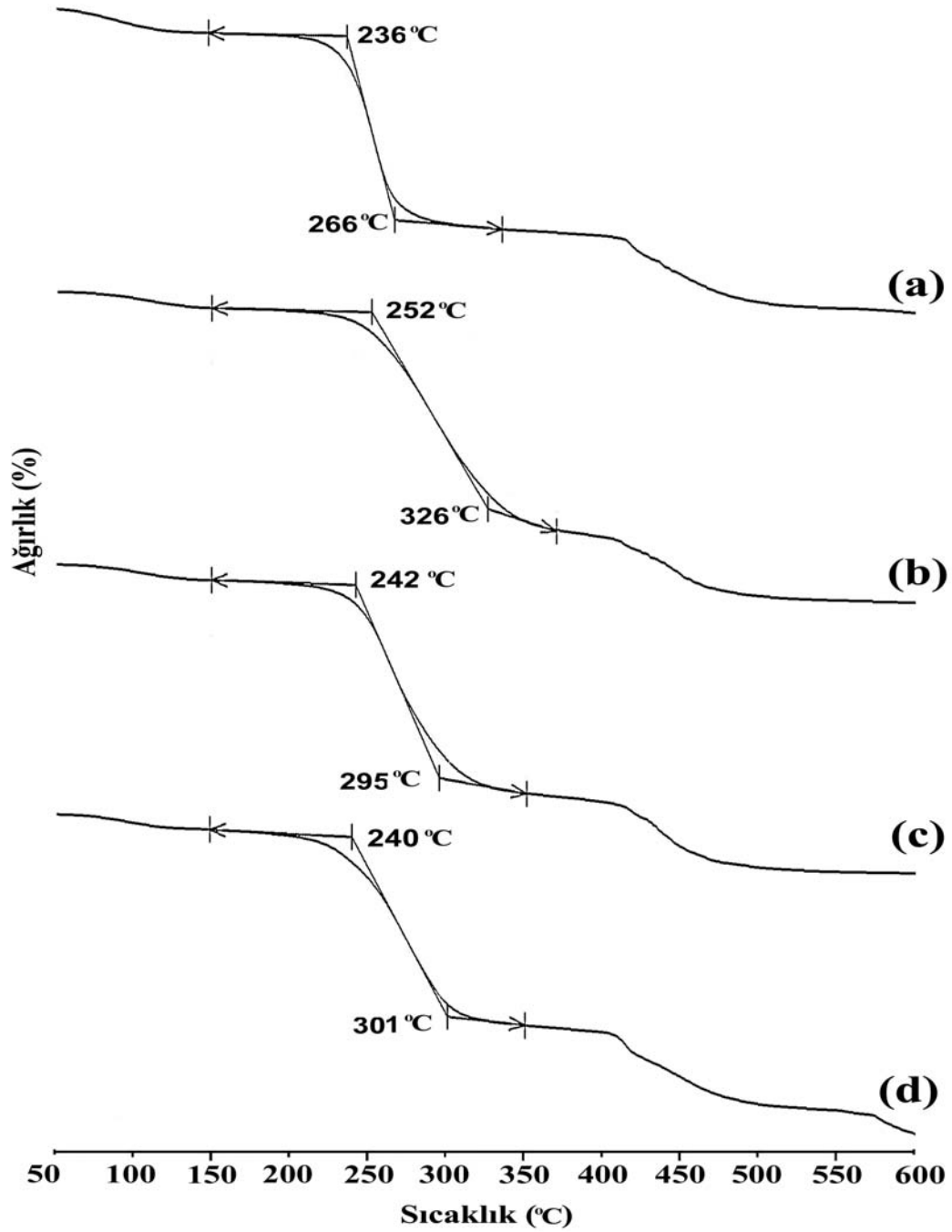
12.7.2. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin ısısal kararlılıklarına radyasyonun etkisi

Bir önceki bölümde, değişik oranlarda (% KC veya IC (% m/m): 0, 17, 50, 75 100) hazırlanan PVA/KC ve PVA/IC inter polimer kompleksi karışımlarının termogravimetrik (TGA) analizleri yapılmış, saf halleri ve kompleks oluşumu sonrası başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığındaki değişim incelenmiştir. Bu bölümde ise, belirtilen bileşimlerde hazırlanan örneklerin gama ışınlarıyla etkileşimi sonucunda ısısal özelliklerindeki değişim ve kompleks oluşumuna etkisi değerlendirilmiştir.

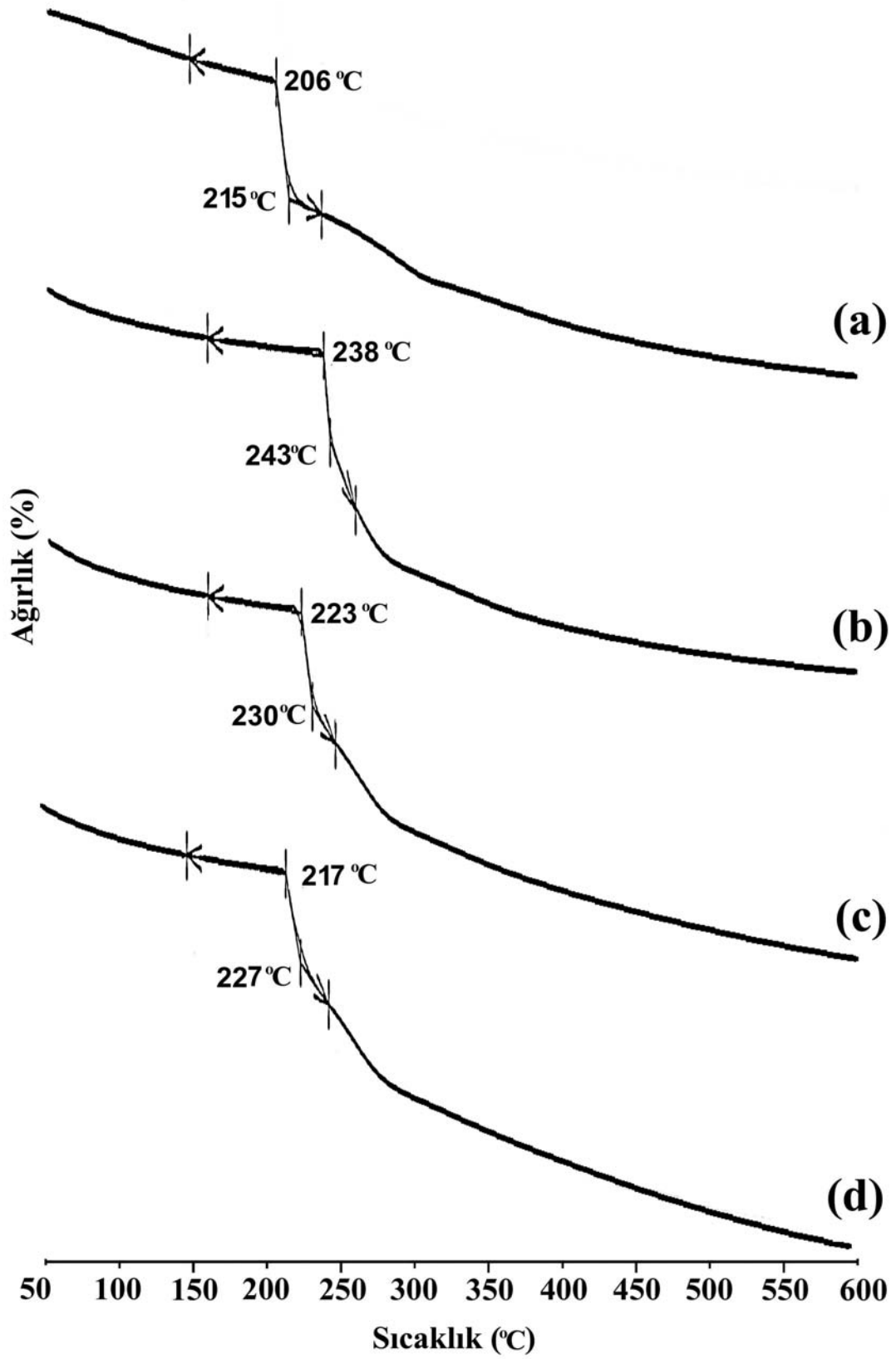
Bu amaçla belirtilen bileşimlerde hazırlanmış örnekler, 1.63 kGy/saat doz hızında, oda sıcaklığı ve atmosferik koşullarda 10, 25 ve 50 kGy doz şiddetlerinde ışınlanmıştır. Hazırlanan örneklerin ısısal analizleri, ışınlanmamış örneklerde olduğu gibi oda sıcaklığıyla 600 °C arasında, 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, ilk olarak homopolimerlerin yüksek enerjili ışınlarla etkileşimi sonucu ısısal bozunma davranışlarında gözlenebilecek değişimler incelenmiştir. 10, 25 ve 50 kGy doz değerlerinde ışınlanan PVA, KC ve IC örneklerine ait TGA termogramları sırasıyla Şekil 12.53, 12.54 ve 12.55’de verilmiştir. Şekil 12.53’den de görüleceği üzere, ışınlanmamış PVA örneği ile değişik doz değerlerinde ışınlanmış PVA örneklerinin başlangıç bozunma sıcaklığında 10 kGy’e kadar bir artış, sonraki doz değerlerinde ise ışınlanmamış örneğe yakın değerler elde edilmiştir. 10 kGy değerinde gözlenen 16 °C’lık artış ise PVA’nın radyasyonla kısmen çapraz bağ oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer çalışmalar, KC ve IC homopolimerleri içinde yapılmıştır. Şekil 12.54’den görüleceği gibi KC için en yüksek başlangıç bozunma sıcaklık değeri 10 kGy ışınlanmış örneklerde gözlenmiştir. 10 kGy’e kadar KC çapraz bağlanma eğilimi gösterirken, bu doz değerinden sonra çapraz bağlanmayla zincir kesilmesi birlikte olmakla birlikte zincir kesilmesinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. Şekil 12.55’de sunulan IC ile yapılan çalışmalarda ise ışınlamanın şiddetiyle doğrusal olarak zincir kesilmesi

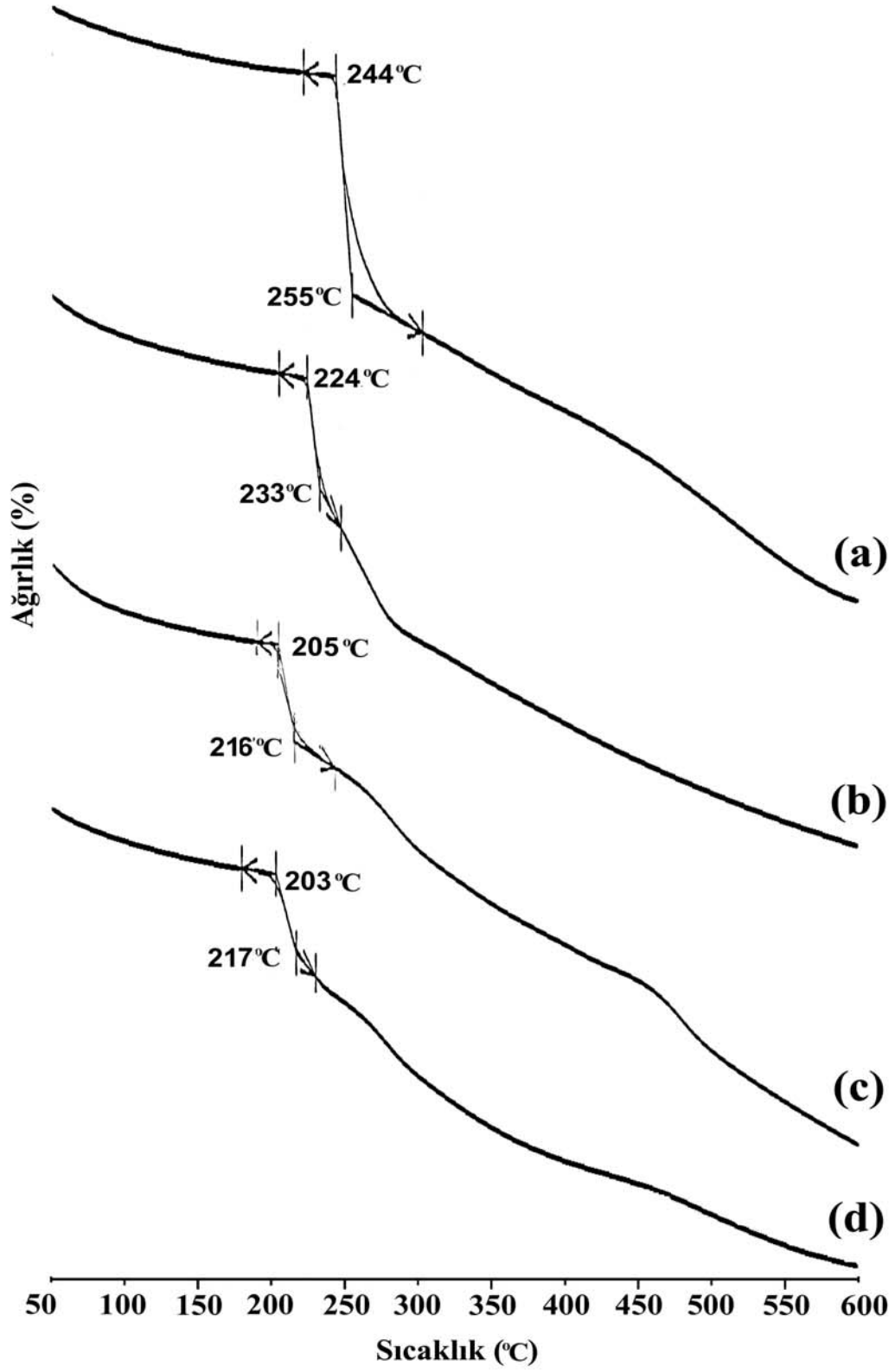
görülmektedir. KC'de bir hidroksil grubunun fazla olması moleküller arası ve içi etkileşimin artmasına ve yapı içerisindeki bağlı su nedeniyle kısmi çapraz bağ yapması, KC'nin IC'den farklı bozunma davranışı göstermesine neden olmaktadır.



Şekil 12.53. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait TGA termogramları



Şekil 12.54. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait TGA termogramları



Şekil 12.55. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait TGA termogramları

PVA, KC ve IC homo polimer örneklerine ait DTG eğrileri sırasıyla Şekil 12.56, 12.57 ve 12.58’de verilmiştir. Şekil 12.56, 12.57 ve 12.58’den de görüleceği gibi PVA, KC ve IC örneklerinin maksimum bozunma sıcaklık değerleri, başlangıç bozunma değeriyle benzer davranış göstermişlerdir. Bu sonuçlar, TGA’dan elde edilen verilerle paralellik göstermektedir.

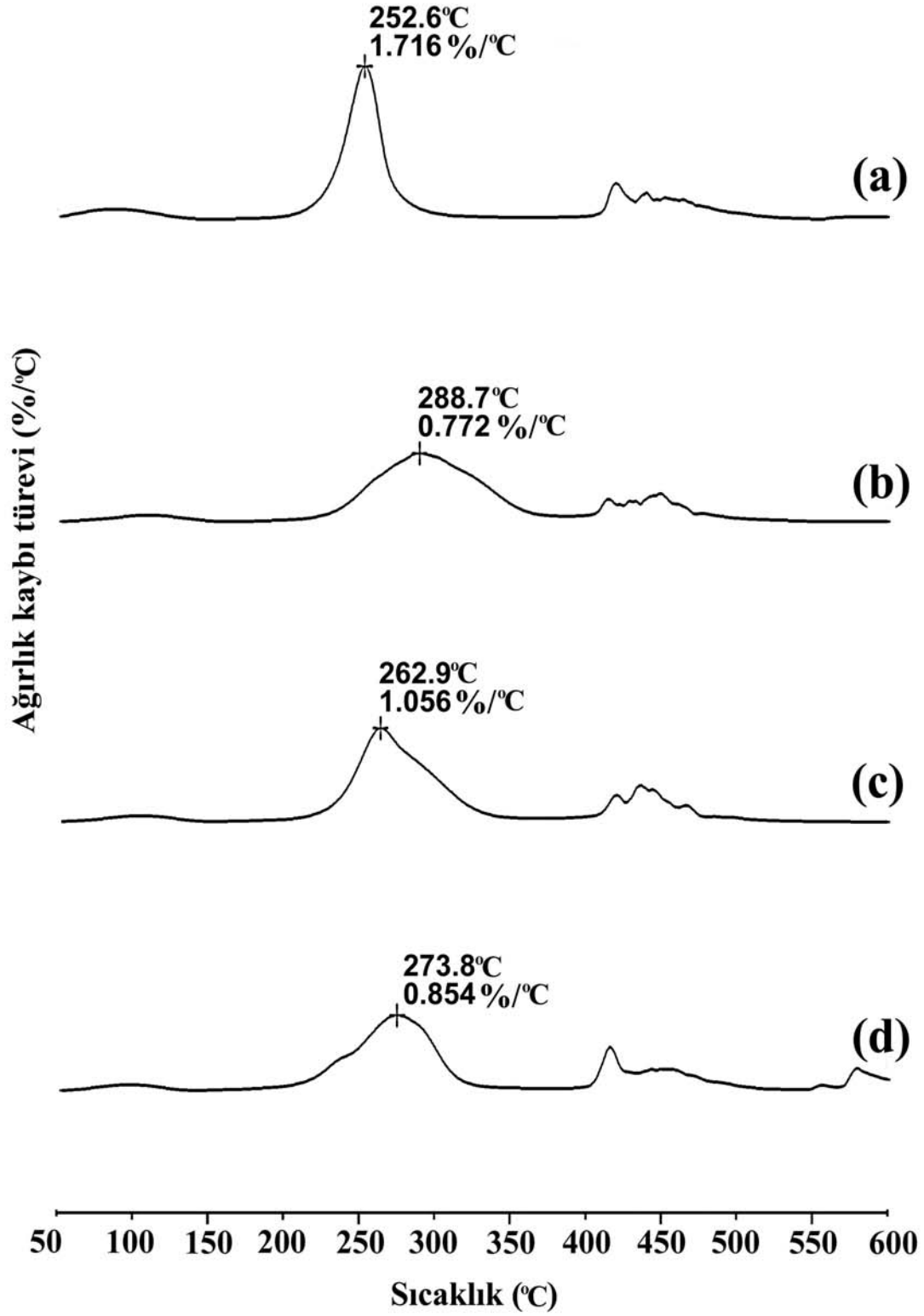
Homopolimerler üzerinde yürütülen termogravimetrik çalışmalardan sonra, ısı kararlılığı en yüksek polimer kompozisyonunu bulmak için değişik oranlarda (% 0, 17, 50, 75 ve 100) KC ve IC interpolimer kompleksleri 10, 25 ve 50 kGy doz değerlerinde ışılandıktan sonra TGA ile analiz edilmiştir. Ayrıca, TGA eğrilerinin birinci türevlerinin alınmasıyla DTG eğrileri elde edilmiştir. 10-50 kGy ışılanmış örneklerle ait TGA ve DTG eğreilerinden hesaplanan başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklık değerleri Çizelge 12.5’de PVA/KC, Çizelge 12.6’da PVA/IC için sunulmuştur.

Çizelge 12.5. Değişik doz değerlerinde ışınlanan PVA/KC interpolimer komplekslerinin başlangıç ve maksimum bozunma Sıcaklıkları

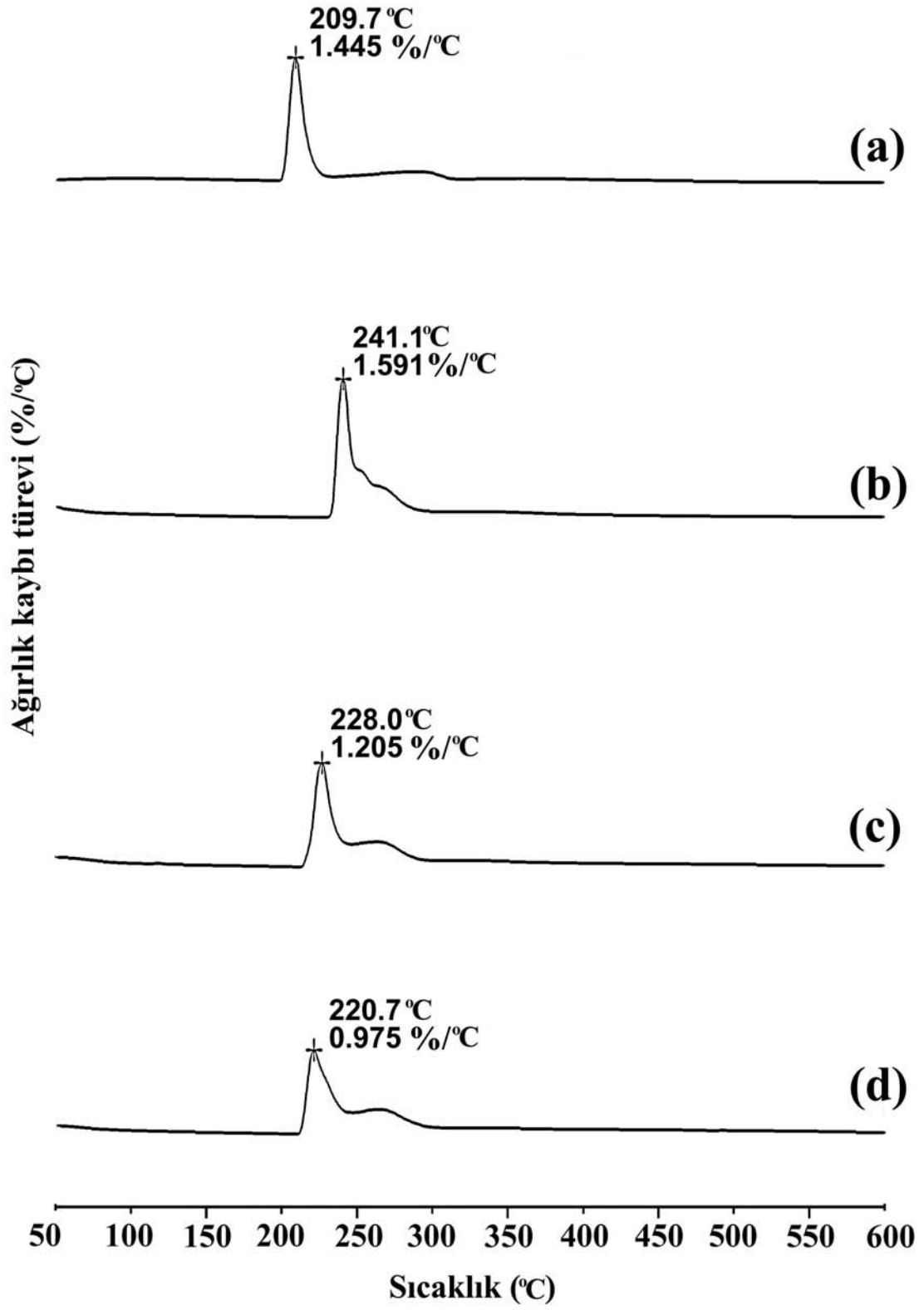
Karışım oranı (%m/m _{top})	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)			Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)		
	Doz (kGy)			Doz (kGy)		
	10	25	50	10	25	50
0	252	242	240	289	263	274
17	238-291	211-273	213-267	285-290	235-276	239-276
50	250	245	237	254	256	238
75	238	239	231	241	243	240
100	238	223	217	241	228	221

Çizelge 12.6. Değişik doz değerlerinde ışınlanan PVA/IC interpolimer komplekslerinin başlangıç ve maksimum bozunma Sıcaklık

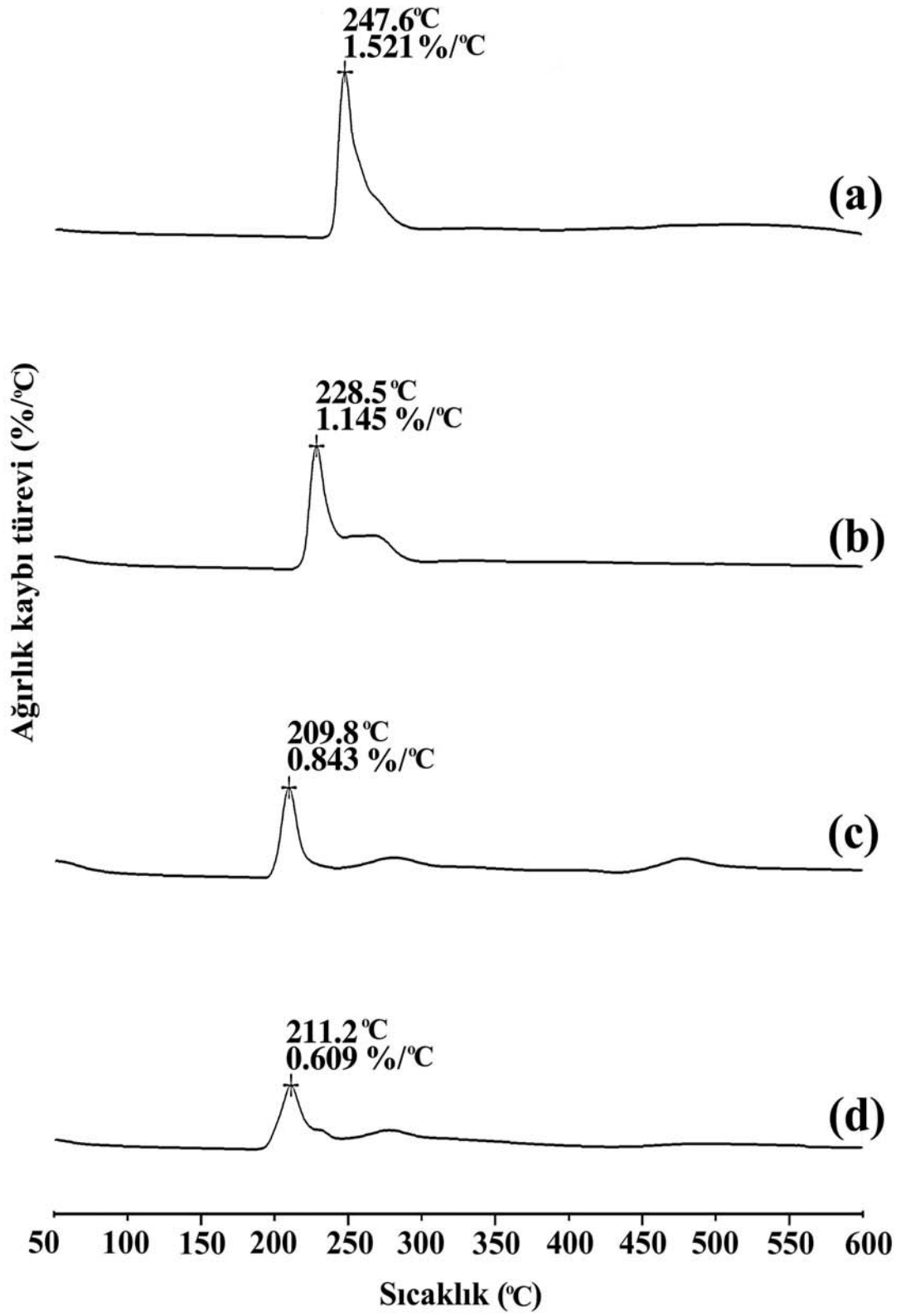
Karışım oranı (%m/m _{top})	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C)			Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)		
	Doz (kGy)			Doz (kGy)		
	10	25	50	10	25	50
0	252	242	240	289	263	274
17	244-289	242-285	213-270	266-292	265-287	240-274
50	261	263	254	262	267	257
75	258	261	250	260	2265	251
100	224	205	203	228	210	211



Şekil 12.56. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış PVA örneklerine ait DTG termogramları



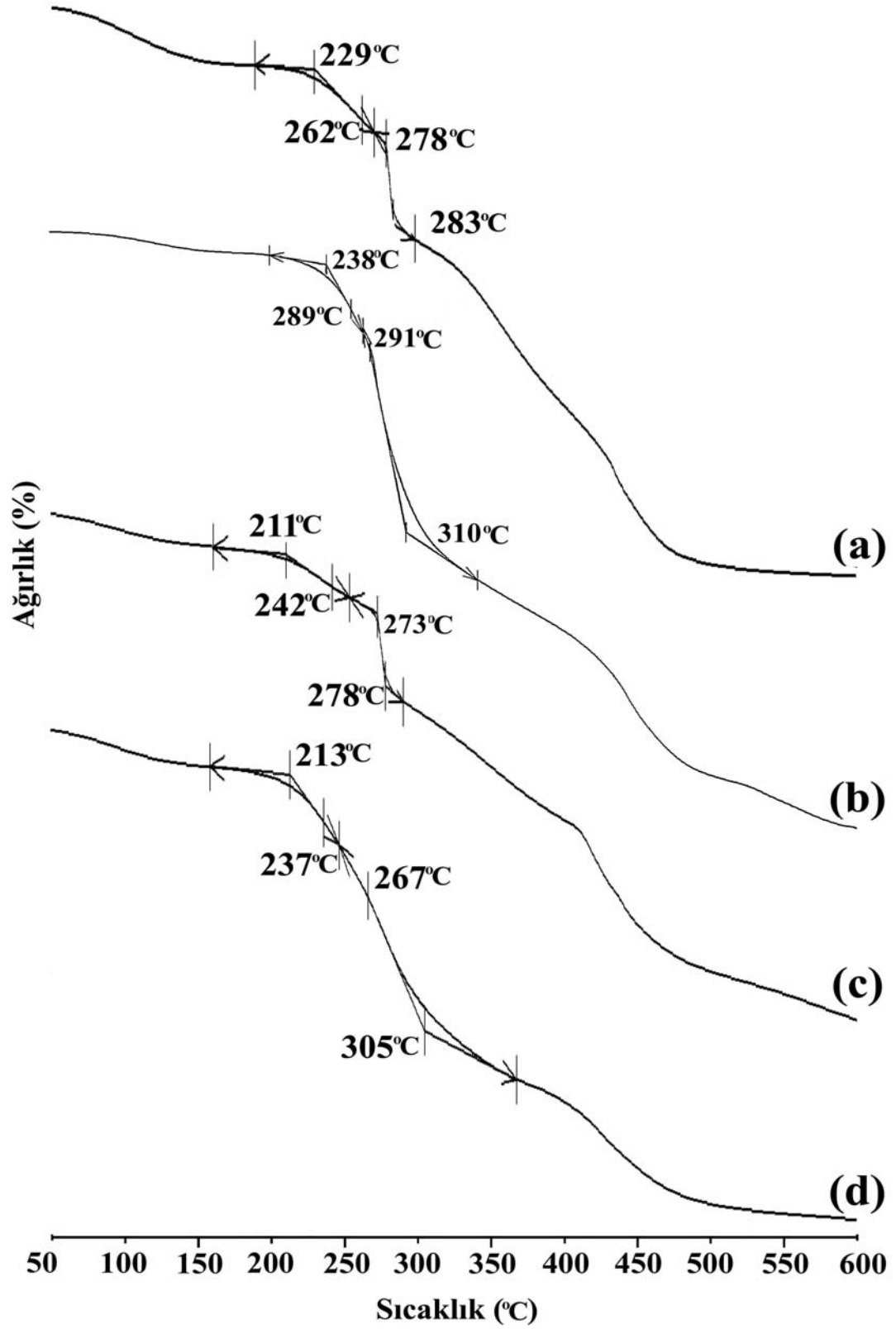
Şekil 12.57. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış KC örneklerine ait DTG termogramları



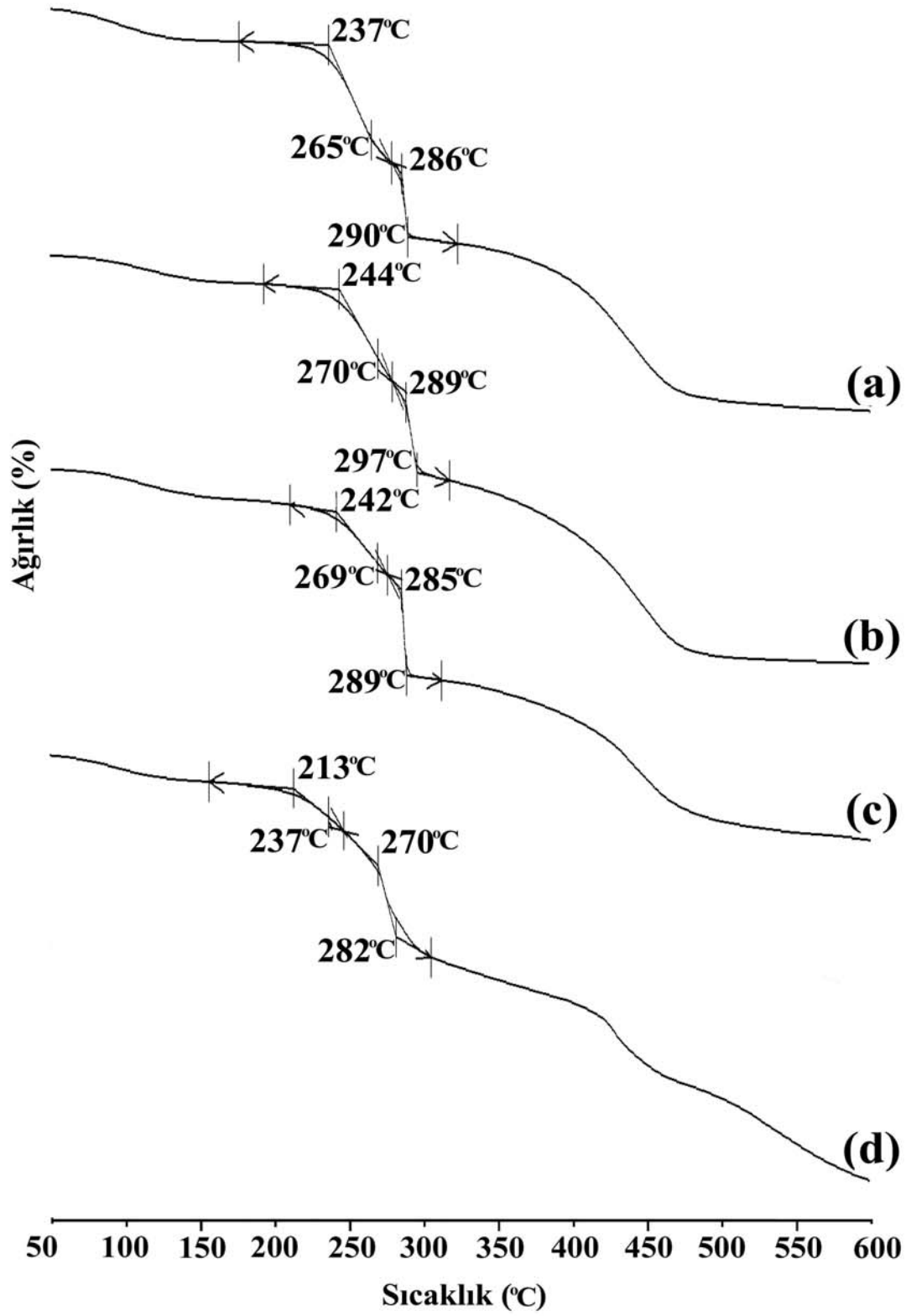
Şekil 12.58. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış IC örneklerine ait DTG termogramları

Çizelge 12.5 ve 6'da, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerine ait TGA ve DTG verilerinden de görüldüğü gibi en yüksek başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığı % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinde gözlenmiştir.

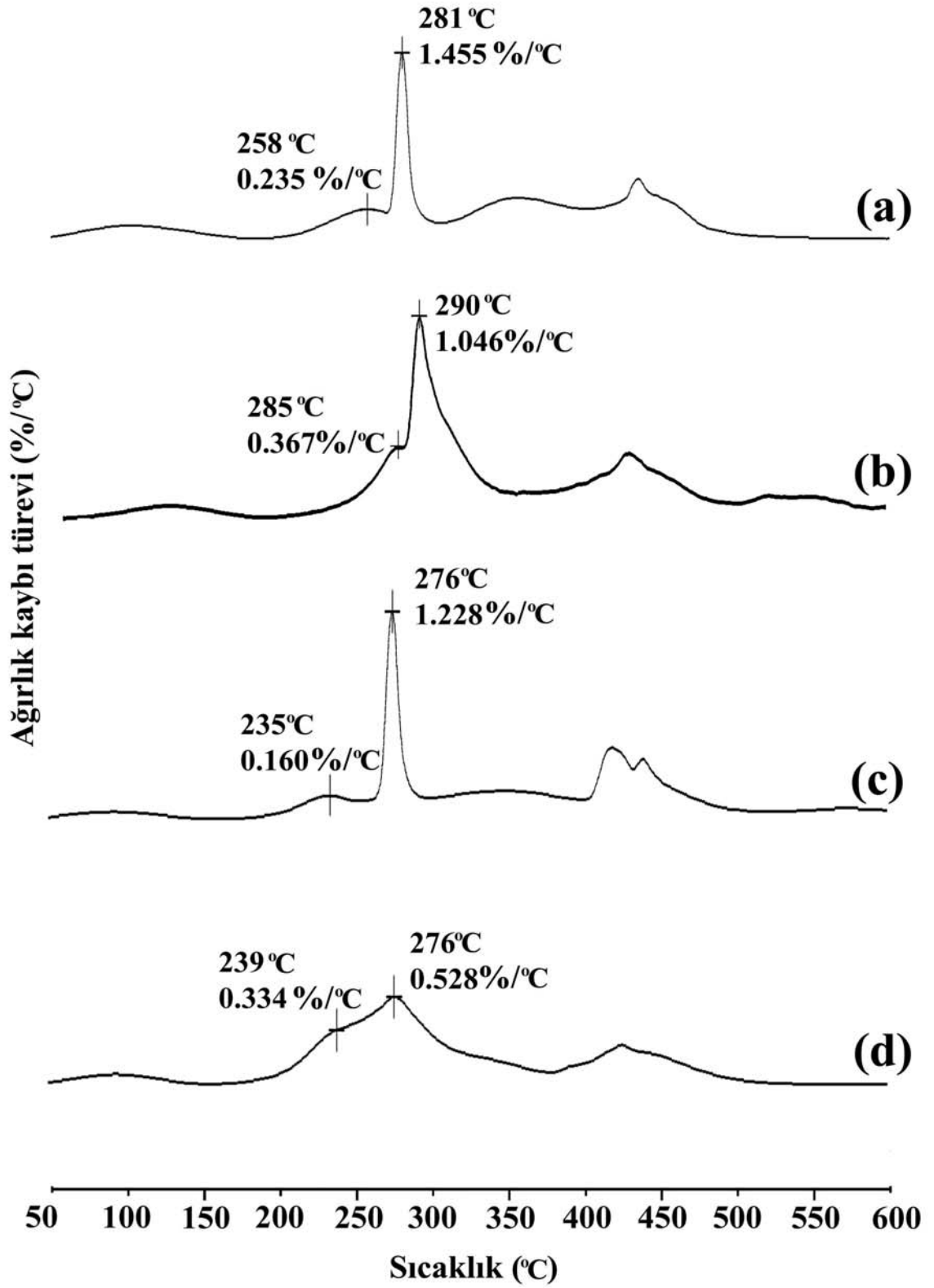
Isıl kararlılığı en yüksek interpolimer kompleksi bileşimi belirlendikten sonra bu değerlerin maksimuma eriştiği doz değerlerinin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaçla 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örnekleri ayrı olarak değerlendirilmiş, en yüksek başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığının gözlemlendiği doz değeri belirlenmiştir. Şekil 12.59'de % 17 KC ve Şekil 12.60'de ise % 17 IC interpolimer kompleksi örneklerinin 0, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanması sonucu elde edilen TGA termogramları verilmiştir. Aynı örneklere ait DTG termogramları ise Şekil 12.61'de PVA/KC, Şekil 12.62'de ise PVA/IC için çizilmiştir. Şekil 12.59-62'den de gözlemlendiği gibi, 10 kGy doz şiddetinde olduğu görülmektedir. 10 kGy doz şiddetinde ısı kararlılığının yüksek olmasının bu doz değerinde örneklerin kısmen çapraz bağlanması kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek doz değerlerinde ısı kararlılığının azalması ise bu doz değerlerinde zincir kesilmesi gözlenmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



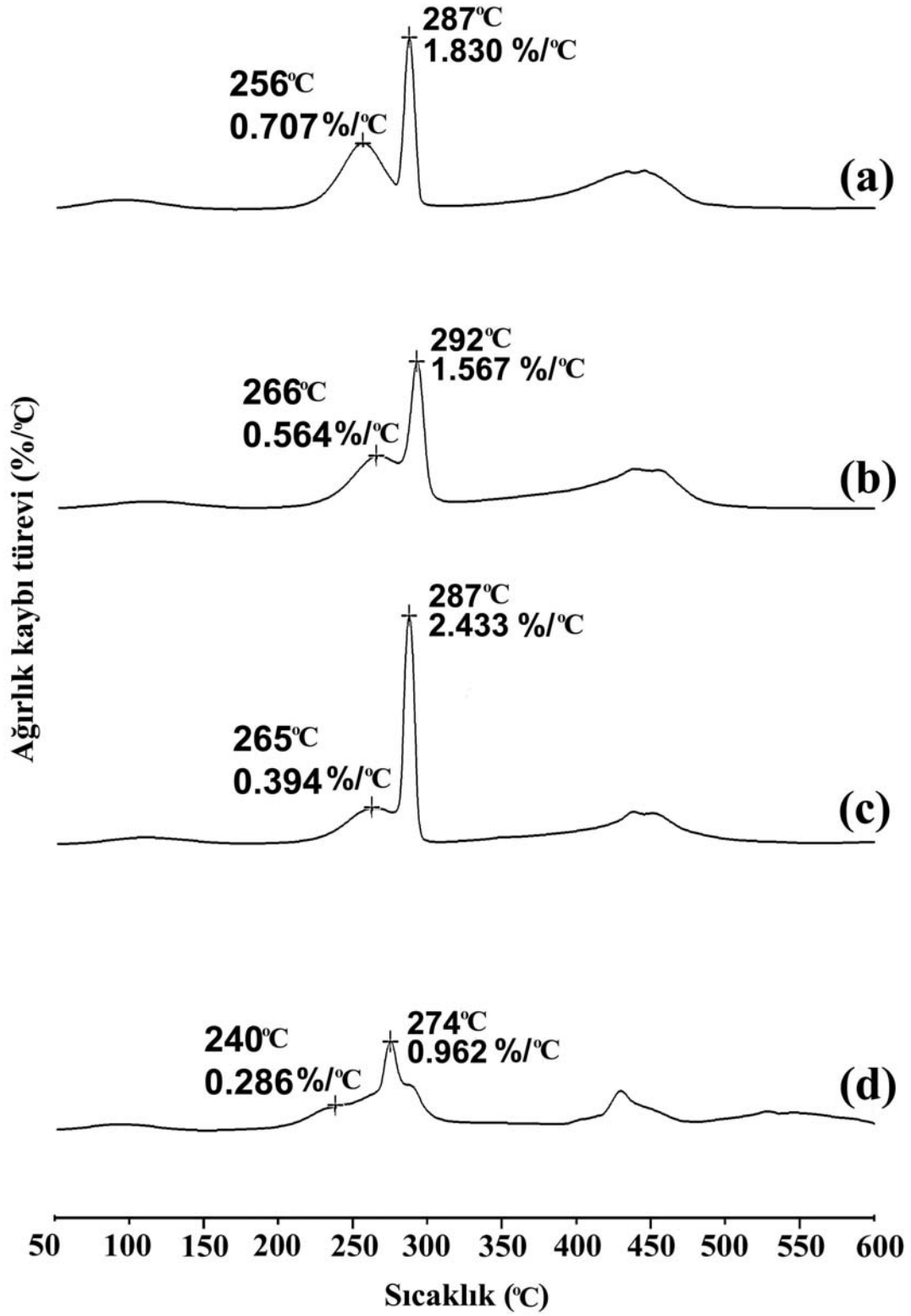
Şekil 12.59. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC interpolimer komplekslerine ait TGA termogramları



Şekil 12.60. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine TGA termogramları



Şekil 12.61. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 KC interpolimer komplekslerine DTG termogramları



Şekil 12.62. (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer komplekslerine DTG termogramları

12.8. Değme Açısı Ölçümleri

12.8.1. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yüzey analizleri

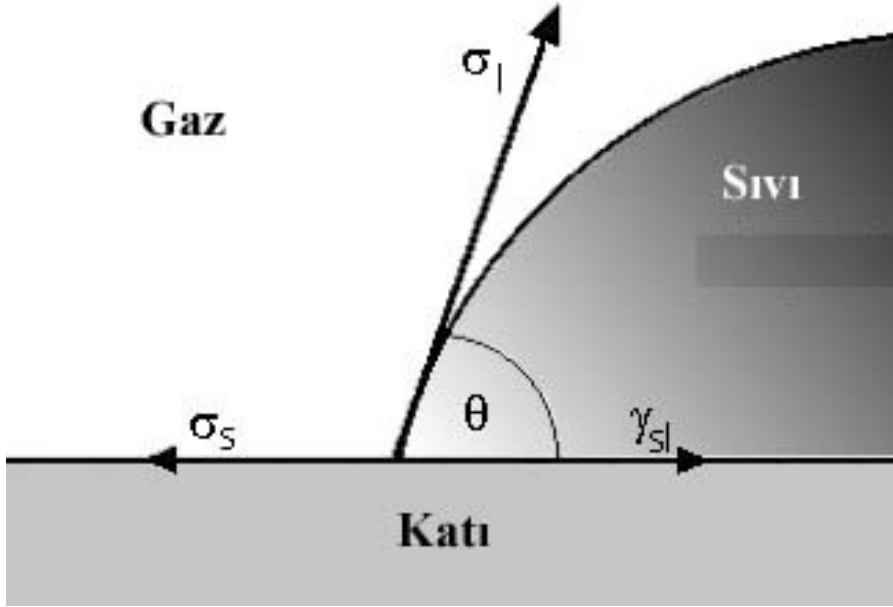
Bu bölümde değişik oranlarda (% KC veya IC (m/m): 0, 17, 50, 75, 100) hazırlanan PVA/KC ile PVA/IC interpolimer kompleksi filmlerinin yüzey enerjileri değme açısı (contact angle) ölçüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksleri ve kompleksi oluşturan bileşenlerden hazırlanan filmlere n-dodekan, su, diiyodometan, etilen glikol ve formamit sıvıları damlatılarak ölçülen açıları Resim 12.1 ve Çizelge 12.7'de verilmiştir. Polar bir sıvı olan su ile ölçülen değme açıları PVA, KC ve IC için sırasıyla 27.5 ± 0.0 , 78.8 ± 0.0 , 79.9 ± 0.0 olarak belirlenmiştir. Bunun yanında, apolar bir sıvı olan n-dodekan kullanılarak ölçülen değme açıları PVA, KC ve IC için 23.7 ± 0.0 , 15.1 ± 0.8 ve 14.9 ± 0.0 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre, PVA'nın hidrofilik karakteri KC ve IC'ye göre yüksek olduğundan su ile ölçülen değme açısının değeri küçük, n-dodekan ile ölçülen değme açısının değeri yüksek çıkmıştır. Ayrıca KC'nin su ile oluşturduğu değme açısının IC'ye göre biraz küçük çıkması ve n-dodekan ile ölçümde ise değme açısının biraz yüksek çıkması KC'nin IC'ye göre kısmen daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. PVA/KC ve PVA/IC filmlerinden su, etilen glikol ve n-dodekan ile ölçülen değme açıları, KC ve IC'nin miktarına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermemiştir. Bu durumun, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin kütle bileşimi ile yüzey bileşimlerinden farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 12.7'deki su ve etilen glikole ait değme açıları "Eş. 8.2" 'de yerine konularak filmlerin yüzey enerjileri hesaplanmıştır.

$$\gamma_s^{TOP} (1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_K^- \gamma_s^+} \right) \quad (8.2)$$

PVA, KC, IC filmleri ve interpolimer kompleksleri filmlerinin yüzey enerji bileşenlerini hesaplamak için Çizelge 8.1 'de verilen sıvılara ait yüzey enerji

bileşenleri değerleri “Eş. 8.2” ’de kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 12.8 'de verilmiştir.



Resim 12.1. Film yüzeyine damlatılan sıvı ve değme açısı hesaplaması

Çizelge 12.7. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin değme açıları

Örnek	n-Dodekan	Diiyodometan	Etilen glikol	Formamid	Su
PVA	23,7±0,0	78,1±0,5	18,8±0,3	21,3±0,4	27,5±0,0
% 17 KC	27,4±0,5	55,7±0,2	52,3±0,1	55,2±0,5	79,7±0,0
% 50 KC	25,1±0,3	56,4±0,4	73,2±0,0	77,0±0,1	73,2±0,1
% 75 KC	17,8±0,0	63,8±0,0	74,8±0,0	66,9±0,3	72,0±0,1
KC	15,1±0,8	77,3±0,1	52,6±0,0	50,5±0,2	78,8±0,0
% 17 IC	16,1±0,6	80,9±0,0	45,9±0,2	37,4±0,0	59,3±0,0
% 50 IC	26,0±0,5	58,4±0,2	52,9±0,3	56,5±0,2	48,5±0,0
% 75 IC	14,5±0,0	70,4±0,0	57,5±0,0	45,6±0,1	66,1±0,1
IC	14,9±0,0	55,2±0,0	59,3±0,1	53,4±0,3	79,9±0,0

Çizelge 12.8. PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m²)

Örnek	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{LW}	γ_K^{AB}	γ_K^{TOP}
PVA	4,33	56,70	78,10	21,01	99,11
% 17 KC	0,42	4,97	55,70	6,54	62,24
% 50 KC	4,92	22,30	56,40	22,40	78,80
% 75 KC	8,97	25,51	63,70	30,25	93,95
KC	3,00	4,89	77,30	17,49	94,79
% 17 IC	5,24	23,60	80,90	23,12	104,02
% 50 IC	5,41	56,88	58,40	23,49	81,89
% 75 IC	5,31	21,45	70,40	23,27	93,67
IC	1,53	8,09	55,20	12,49	67,69

Çizelge 12.8 görüldüğü gibi PVA, KC ve IC'nin elektron verici yüzey enerji bileşenlerinin (γ_K^-) değerleri sırasıyla 56.70, 4.89 ve 8.09 mJ/m² olarak hesaplanmıştır. PVA, KC ve IC'nin elektron alıcı yüzey enerji bileşeni (γ_K^+) değerleri ise 4.33, 3.00 ve 1.53 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre PVA, KC ve IC'nin bazlık karakteri PVA > IC > KC olarak sıralanabilir. Çaykara ve arkadaşları, poli(vinil alkol) ile poli(vinil pirrolidon)'un sodyum aljinatla oluşturduğu karışımlarının yüzey analizi çalışmalarında PVA'nın yüksek bazlık karakterde olduğu belirlemiş, karışım değerlerinin de PVA'dan daha düşük bazlık derecesine sahip olduğu gösterilmişlerdir [18]. Toplam yüzey enerjisine Lewis asit-baz etkileşim bileşeni (γ_K^{AB}) değerlerinin ve elektron verici yüzey enerji bileşeninin katkısı elektron alıcı yüzey enerji bileşenine (γ_K^+) göre daha yüksek değerde olduğu söylenebilir.

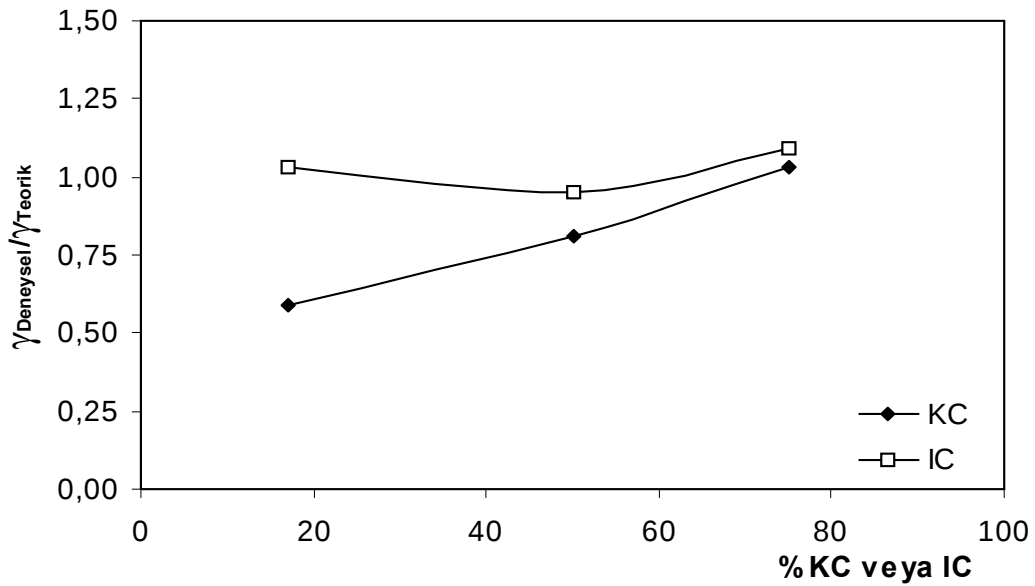
PVA, KC ve IC'nin Liftshitz Van der Waals bileşeni (γ_K^{LW}) değerleri ise 78.10, 77.30 ve 55.20 mJ/m² olarak hesaplanmıştır. γ_K^{AB} göre daha yüksek γ_K^{LW} değerleri PVA, KC ve IC'nin toplam yüzey enerjisi (γ_K^{TOP}) değerlerinde yüksek çıkmasına neden olmuştur. PVA, KC ve IC'nin toplam yüzey enerji değerleri 99.11, 94.79 ve

67.75 mJ/m² olarak belirlenmiştir. PVA/KC ve PVA/IC'nin toplam yüzey enerji değerlerinin bileşimle uyumlu bir azalma göstermemesi yüzeydeki bileşimin heterojen bir dağılım göstermesi ve yüzey bileşimi ile kütle bileşiminin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin toplam yüzey enerjileri ayrıca aşağıdaki eşitlik kullanılarak teorik olarak da hesaplanmıştır.

$$\gamma_K^{TOP} (Kar.) = \Phi_1 \gamma_K^{TOP} (1) + \Phi_2 \gamma_K^{TOP} (2) \quad (12.1)$$

Bu eşitlikte Φ_1 ve Φ_2 PVA ile KC ve IC'nin karışım içindeki kütlece yüzdeleridir. $\gamma_K^{TOP} (1)$ ve $\gamma_K^{TOP} (2)$ ise sırasıyla saf PVA ve KC ile IC'nin toplam yüzey enerjileridir. Deneysel olarak elde edilen yüzey enerjisi değerinin, “Eş. 12.1” yardımıyla elde edilen teorik yüzey enerjisi değerlerine oranı ($\gamma_{Deneyse}/\gamma_{Teorik}$) Şekil 12.63’de gösterilmiştir. Şekil 12.63’den de görüldüğü gibi PVA/KC ve PVA/IC karışımlarının ($\gamma_{Deneyse}/\gamma_{Teorik}$) oranları 1’den büyük 1’den küçük çıkması da karışımın kütle bileşimi ile yüzey bileşiminin farklı olması nedeniyle olduğunu göstermektedir.



Şekil 12.63. $\gamma_{Deneyse}/\gamma_{Teorik}$ oranlarının, KC ve IC'nin kütlece yüzdesiyle değişimi

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da poli(vinil trietoksi silan-ko-metil metaakrilat) kopolimerleri ve poli(vinil trietoksi silan) (PTEVS) ile poli(metil metakrilat) homopolimerlerinin yüzey enerjisi analizi değme açısı tekniği kullanılarak hesaplanmıştır ve yüzey enerji bileşenlerinin hesaplanması için Van Oss-Good metodu kullanılmıştır. Burada kopolimer ve karışım filmleri için VTES bileşeninin artmasıyla elektron verici bileşen azalırken, apolar Liftshitz Van der Waals bileşeninin arttığı gözlenmiştir [83]. Karaginan esaslı yenilebilir filmlerde, yüzeyin ıslanabilirliği üzerine yapılan bir çalışmada eklenen katkı maddesinin doğasına bağlı olarak farklı hidrofilik karakter gösterdiği belirtilmiştir [84].

12.8.2. PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerinin yüzey özelliklerine radyasyonun etkisi

Deneyisel çalışmaların bu bölümünde, değişik oranlarda (% KC veya IC (m/m): 0, 17, 50, 75, 100) hazırlanan PVA/KC ile PVA/IC interpolimer kompleksi filmleri gama ışınlarıyla 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış ve radyasyonun yüzey özellikleri üzerine etkisi değme açısı (contact angle) analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Işınlanmamış örneklerde olduğu gibi, PVA/KC ve PVA/IC interpolimer kompleksleri ve kompleksi oluşturan bileşenlerden hazırlanan filmlere n-dodekan, su, diiodometan, etilen glikol ve formamit damlatılarak film yüzeyleri üzerinde damlaların oluşturdıkları değme açıları ölçülmüştür. 10, 25 ve 50 kGy ışınlanan PVA, KC ve IC örnekleri için polar sıvı su ile ölçülen değme açısı değerleri sırasıyla 44-44-40, 69-68-43, 73-61-44 arasında değişim göstermektedir. Apolar sıvı olan n-dodekan damlatıldığında ise açı değerleri 35-32-27, 23-21-17, 18-17-13 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar, her bir doz değerinde PVA'nın hidrofilik karakterinin KC ve IC'ye göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca her bir doz değerinde, KC'nin su ile oluşturduğu değme açısının IC'ye göre biraz küçük çıkması ve n-dodekan ile ölçümde ise değme açısının biraz yüksek çıkması KC'nin IC'ye göre kısmen daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir.

PVA/KC ve PVA/IC filmlerinden su, etilen glikol ve n-dodekan ile ölçülen değme açıları, KC ve IC'nin miktarına ve ışınlama dozuna bağlı olarak düzenli bir değişim

göstermemiştir. Bu durumun, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin kütle bileşimi ile film yüzeyindeki bileşimin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Su ve etilen glikole ait değme açıları “Eş. 8.2” ’de yerine konularak 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış interpolimer kompleksine ait filmlerin yüzey enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 12.9’da verilmiştir.

Çizelge 12.9’dan bileşenlere ait elektron alıcı (γ_K^+) ve elektron verici (γ_K^-) yüzey enerjisi bileşenleri değerleri karşılaştırıldığında, PVA’nın oldukça yüksek bazik karakter sergilediği (γ_K^-) 5,52 – 18,58 mJ/m² > (γ_K^+) 0,25 – 0,70 mJ/m², KC ((γ_K^-) 0,94 – 4,75 mJ/m² > (γ_K^+) 1,23 – 4,88 mJ/m²) ve IC’nin ise ((γ_K^-) 2,07 – 6,45 mJ/m² > (γ_K^+) 0,00 – 8,35 mJ/m²) asidik karakter gösterdiği görülmektedir. PVA ile KC ve IC’nin bazlık dereceleri karşılaştırıldığında, bazlık karakteri PVA > KC > IC olarak sıralanabilir. PVA/KC ve PVA/IC filmlerine bakıldığında da yüzeyin bazik karakterde bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

PVA’dan hazırlanan filme ait yüzey enerjisi apolar Liftshitz Van der Waals bileşeni (γ_K^{LW}) değeri ışınlama ile 61,58 – 75,89 mJ/m² arasında, elektron verici bileşen değeri (γ_K^-) 5,52 – 18,58 mJ/m² arasında, elektron alıcı bileşen değeri (γ_K^+) 0,25 – 0,70 mJ/m² arasında, asit-baz etkileşim değeri (γ_K^{AB}) 3,45 – 5,05 mJ/m² arasında ve toplam yüzey enerjisi değeri (γ_K^{TOP}) 68,90 – 84,34 mJ/m² arasında hesaplanmıştır.

Çizelge 12.9. 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA, KC, IC, PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m²)

ÖRNEK	γ_K^+			γ_K^-			γ_K^{LW}			γ_K^{AB}			γ_K^{TOP}		
	Doz (kGy)			Doz (kGy)			Doz (kGy)			Doz (kGy)			Doz (kGy)		
	10	25	50	10	25	50	10	25	50	10	25	50	10	25	50
PVA	0,64	0,25	0,70	18,58	17,72	5,52	61,58	63,85	75,89	8,08	5,05	8,45	69,66	68,90	84,34
% 17 KC	0,71	3,65	5,38	12,11	1,51	4,80	54,23	68,54	73,49	8,51	19,29	23,42	62,74	87,83	96,91
% 50 KC	1,25	-	-	0,06	-	-	52,83	-	-	11,29	-	-	64,12	-	-
% 75 KC	0,12	-	-	0,01	-	-	71,23	-	-	3,50	-	-	74,73	-	-
KC	0,94	4,71	4,75	1,23	1,04	4,88	64,28	82,38	68,23	9,79	21,92	22,01	74,07	104,30	90,24
% 17 IC	1,72	5,62	1,44	0,55	3,76	16,48	75,67	78,54	69,70	13,24	23,16	12,12	88,91	101,70	81,82
% 50 IC	2,82	-	-	10,96	-	-	76,11	-	-	16,96	-	-	93,07	-	-
% 75 IC	0,94	-	-	5,38	-	-	59,32	-	-	9,79	-	-	69,11	-	-
IC	2,07	6,45	3,57	0,16	0,00	8,35	56,05	75,06	55,18	14,53	25,65	19,08	70,58	100,71	74,26

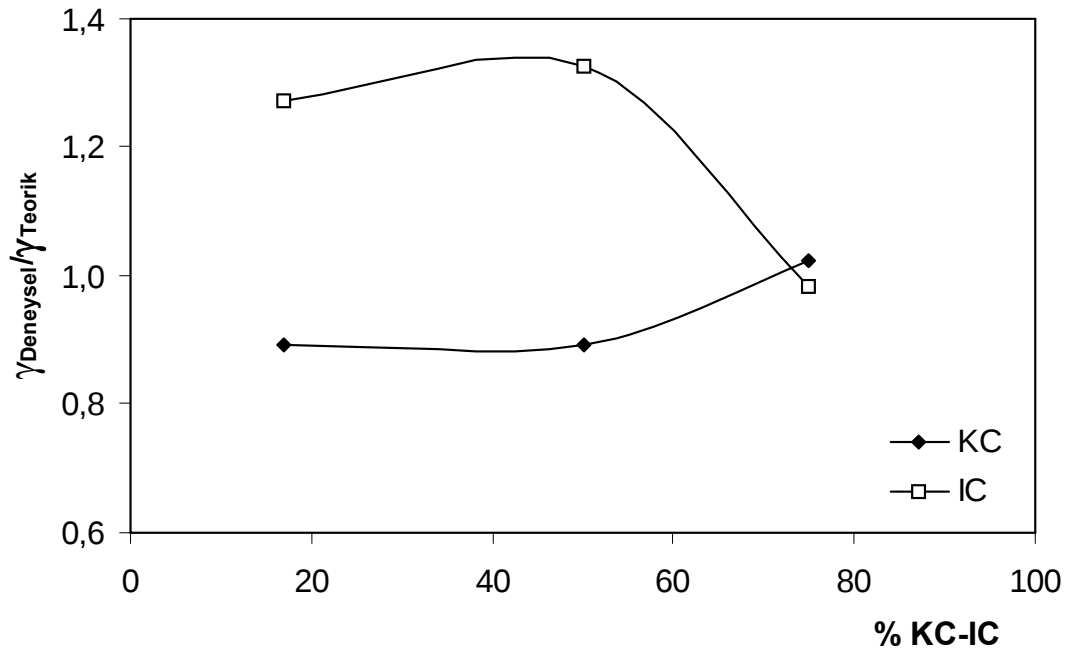
* 25 ve 50 kGy ışınlanmış örneklerde %50 ve KC veya IC içeren örneklerde değme açısı analizleri gerçekleştirilmemiştir.

10 kGy ışınlanmış PVA/KC örneklerinde %17 KC içeren interpolimer kompleksi örnekleri bazık, % 50-75 KC içeren örnekler ise asidik karakter göstermektedir. Buradaki değişimin yüksek yüzey enerjili bileşen oranındaki azalmadan ileri geldiği düşünülmektedir. Aynı doz şiddetinde ışınlanan PVA/IC örneklerinde ise % 17 içeren örnekler asidik, % 50 ve 75 IC içeren örnekler ise bazık karakter göstermektedir. 10 kGy ışınlanmış PVA ve IC'nin toplam yüzey enerjileri birbirine yakındır. Bu nedenle burada gözlenen değişim bileşenlerin yüzey enerjilerinden değil radyasyonun yüzeydeki yıkım etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA, KC ve IC bileşenlerinin saf haldeki filmlerinin toplam yüzey enerjisi değerleri (γ_K^{TOP}) incelendiğinde, PVA'nın aynı değerde ışınlanmış % 17 KC içeren PVA/KC interpolimer komplekslerine göre daha düşük yüzey enerjisi değerine sahip olduğu görülmektedir. Karışım içindeki yüksek enerjili bileşen oranındaki azalmadan dolayı 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış % 17 KC kompleks filmlerinin yüzeyinde PVA'nın birikmesine neden olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde, 10, 25 ve 50 kGy şiddetinde ışınlanmış PVA ile % 17 IC içeren PVA/IC'nin toplam yüzey enerjileri karşılaştırıldığında ise PVA'nın 10 ve 25 kGy'de düşük, 50 kGy'de ise % 17 IC'ye yakın yüzey enerji değerine sahip olduğu görülmektedir. Karışım içindeki yüksek enerjili bileşenin oranındaki azalmadan dolayı 10 ve 25 kGy ışınlanmış % 17 IC kompleks filmlerinin yüzeyinde IC'nin birikmesine neden olduğu, 50 kGy'de ise yüzeyde hem PVA'nın hem de IC'nin eşdeğer oranda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca hazırlanan örneklerin kütle bileşimi ile yüzey etkileşiminin aynı olmaması, yapıya eklenen KC ve IC miktarıyla yüzey enerji bileşen değerlerinin düzenli değişmemesine neden olduğu düşünülmektedir.

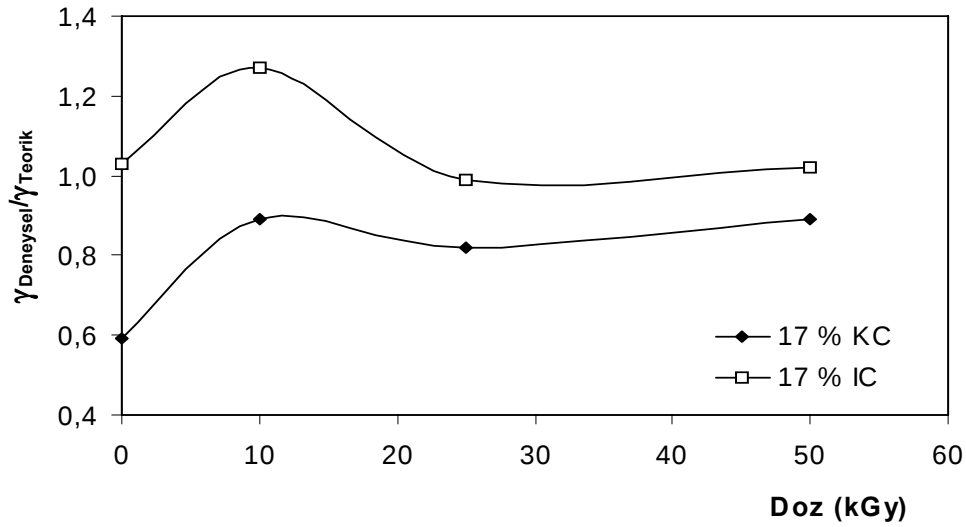
10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC filmlerinin toplam yüzey enerjileri ayrıca “Eş. 12.1” kullanılarak teorik olarak da hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen yüzey enerjisi değerinin, “Eş. 12.1” yardımıyla elde edilen teorik yüzey enerjisi değerlerine oranı ($\gamma_{Deneyse}/\gamma_{Teorik}$), PVA/KC ve PVA/IC filmleri içindeki KC ve IC'nin oranıyla orantılı olarak artma gösterdiği gözlenmiştir. 10 kGy ışınlanmış

PVA/KC interpolimer kompleksi örneklerinde $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ değerinin 1'e yaklaştığı, PVA/IC interpolimer kompleksi örnekleri için ise 1'den büyük bir değer aldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın temel nedeni, karışım içindeki düşük yüzey enerjili bileşen miktarının azalışıdır (Şekil 12.64). Buna ek olarak Şekil 12.64, 10, 25 ve 50 kGy ışınlanmış PVA/KC interpolimer komplekslerine ait $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ değerlerinin her zaman 1'den küçük olduğunu göstermektedir. Bu davranışın da temel nedeni PVA'nın yüzeydeki derişiminin artışıdır. Bu sonuçlar aynı şekilde 10 ve 25 kGy ışınlanmış PVA/IC interpolimer kompleksi örnekleri için de $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ değerlerinin 1'den büyük olduğunu göstermektedir. PVA/IC'nin bu davranışı da IC'nin interpolimer kompleksi yüzeydeki derişiminin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 50 kGy'de ise 1'e yakın 1 değer elde edilmiş, bu da yüzeyde hem PVA'nın hem de IC'nin eşdeğer oranda bulunduğunu göstermiştir.



Şekil 12.64. 10 kGy ışınlanmış PVA/KC ve PVA/IC örneklerinin kütlece KC ve IC değişimiyle $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ oranının değişimi

% 17 KC veya IC içeren örneklerin $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ değerleri doza karşı grafiğe geçirildiğinde ise Şekil 12.65 elde edilmiştir. Şekil 12.65’den de görüleceği gibi, % 17 IC içeren örnekler 1’den büyük değer aldığı ve yüzeyde IC’nin biriktiğini, % 17 KC içeren örnekler de ise 1’den küçük değer aldığını ve PVA’nın yüzeyde birikme yaptığını göstermiştir.

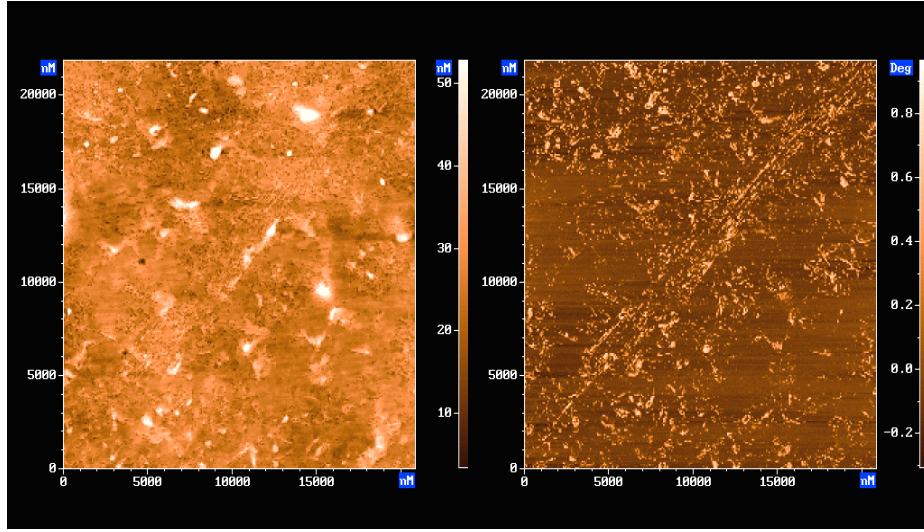


Şekil 12.65. % 17 KC veya IC içeren örneklerin dozla $\gamma_{\text{Deneyssel}}/\gamma_{\text{Teorik}}$ oranındaki değişimi

12.9. Atomik Kuvvet Mikroskopisi

12.9.1. AFM ile yüzey analizleri

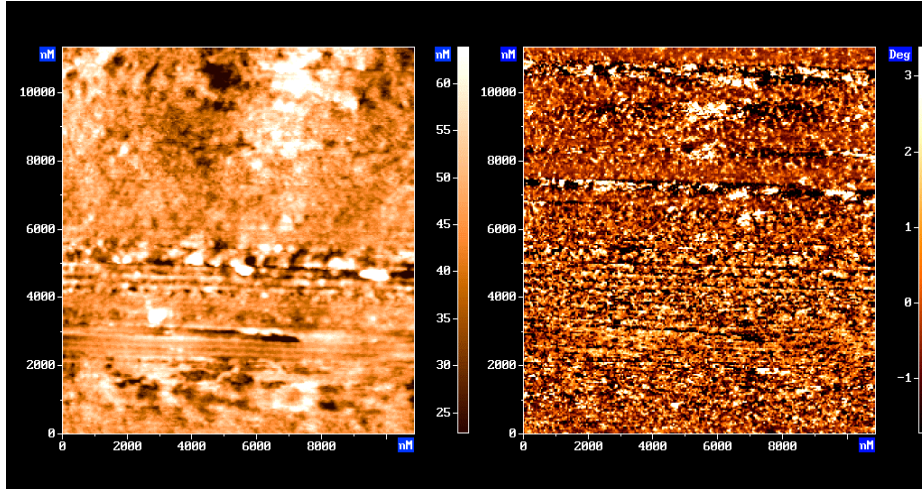
Bu bölümde, PVA/KC ile PVA/IC interpolimer kompleksi filmlerinin yüzeylerinin fiziksel özellikleri ve polimerlerin karışabilirlikleri atomik kuvvet mikroskobu analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak % 17 KC (Resim 12.2) ve % 17 IC’lerin (Resim 12.3) AFM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Resim 12.2. % 17 KC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri

Resim 12.2'den homojen bir yüzey yapısının olmadığı, bir mikroskopik faz ayrışmasının olduğu gözlenmektedir. 20x20 μm KC'nin sarmal yapısı ve düz PVA yüzeyi görülmektedir. Genel olarak Resim 12.2 değerlendirildiğinde yüzeyin PVA ağırlıklı olduğu KC'nin bulunduğu yerlerde de PVA'nın sarmal yapı içerisine girerek tepe oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca KC zinciri bir başka KC zinciriyle üst üste gelerek parlak nokta şeklinde gözlenen tepcikleri oluşturduğu belirlenmiştir. Resimde gözlenen yüzeydeki PVA fazlalığı değme açısı yöntemiyle elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Değme açısı teorik ve deneysel analiz sonuçlarında da % 17 KC interpolimer kompleksleri yüzeyinde PVA birikmesi olduğu belirlenmiştir.

Tanaka ve arkadaşlarınca PVA/ipek fibroin ve PVA/jelatin karışımlarından fonksiyonel malzeme geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmada faz ayrışması gözlenmiştir. PVA/ipek fibroin'de taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılarak yapılan çalışmada, film yüzeyinde 3-7 μm çapında küresel görüntüdeki parçacıkların olduğu gözlenmiştir. Her bir bileşen için ayrı ayrı elde edilen SEM fotoğraflarında bu küre şekilleri gözlenmediğinden, karışımda mikroskopik faz ayrımının olduğu belirtilmiştir. Aynı araştırmacı tarafından PVA/jelatin ve PVA/KC ile yapılan çalışmalarında da yüzeyde faz ayrışmalarının olduğu belirtilmiştir [85-87].



Resim 12.3. % 17 IC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri

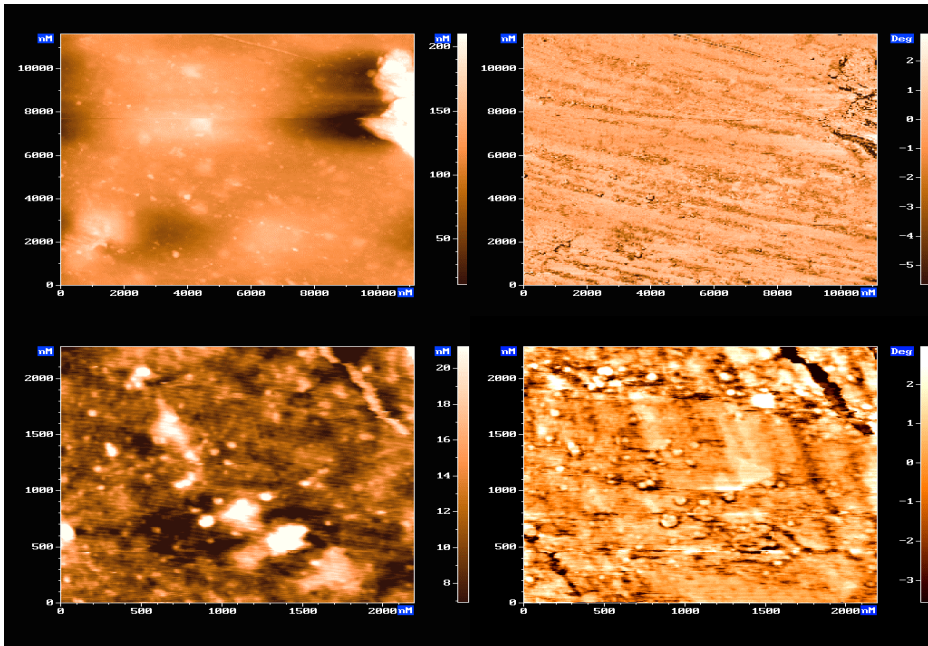
Resim 12.3 incelendiğinde yüzeyde homojen bir dağılımın olmadığı, IC'nin yavaş soğuma esnasında sarmal yapısının yan yana topaklandığı görülmektedir. Ayrıca IC sarmal yapılarının üst üste gelerek yüksek tepecikler oluşturduğu gözlenmiş, parlak noktalar şeklinde tanımlanmıştır. % 17 IC'ye ait AFM görüntüleri de değme açısı teorik ve deneysel sonuçlarıyla uyum göstermektedir. Değme açısıyla yüzeyde IC birikimi olduğu hesaplanmışken, aynı sonuç AFM görüntüleriyle de desteklenmiştir. Yavaş yavaş soğutma esnasında KC ve IC sarmal yapıları arasında zayıf birleşmeler gözlenmektedir. Bunun da moleküller arası ve içi etkileşimin varlığını gösterdiği düşünülmektedir.

12.9.2. Işınlamanın yüzey özelliklerine etkisi

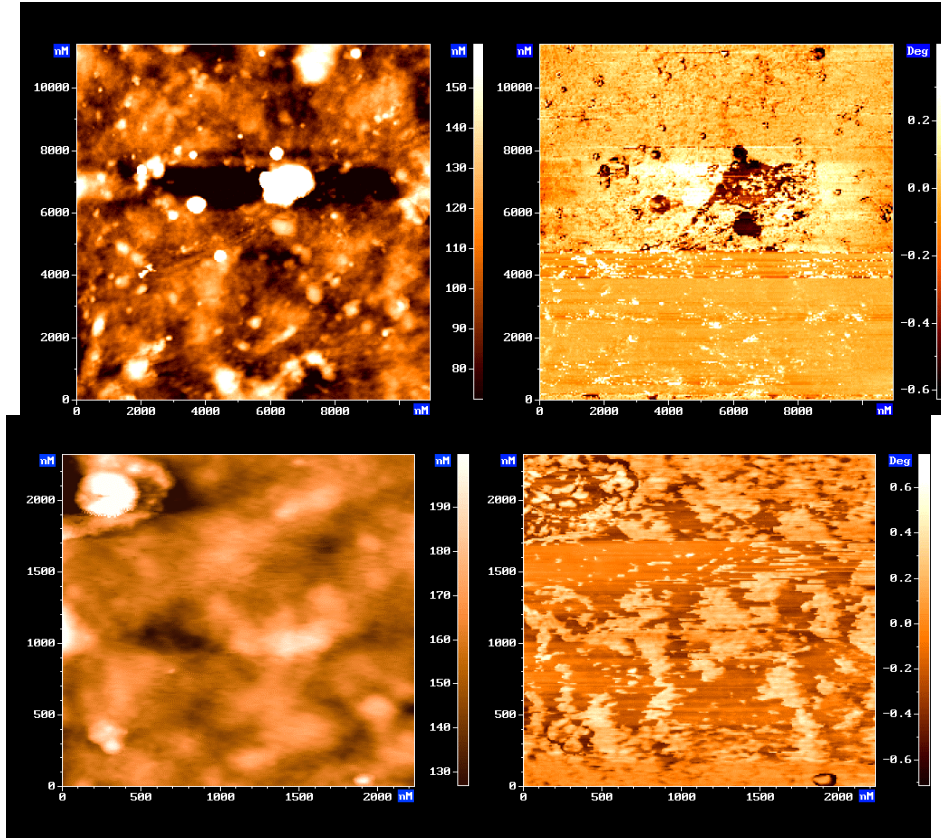
Bu bölümde ışınlamanın homo ve interpolimer kompleksleri yüzeyine etkisi incelenmiştir. Bilindiği gibi yüksek enerjili ışınlar, polisakaritler üzerinde ana zincir kesilmesine neden olmaktadır. Eğer uygulanan doz şiddeti yeterli ise yapıdan hidrojen iyonu kopması da gözlenebilmektedir. Ana zincir kesilmesi söz konusu olduğunda, Çevresel taramalı Elektron Mikroskobu (ESEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) gibi yüzey analiz yöntemleriyle elde edilen görüntülerden dolayı olarak bilgi edinilebilmektedir. Bu çalışma sırasında, ESEM ve SEM ile görüntüleme deneyleri de yapılmış fakat

yüzeye ilgili görüntü alınamamıştır. Bilindiği gibi her iki yöntemde de analiz için yüzeye elektron gönderilmekte, yüzeyden geri saçılan elektronlarla ve yüzeyden ayrılan ikincil elektronların oluşturduğu görüntü yansıtılmaktadır. Fakat yüzeye gönderilen elektronların enerjisi, KC ve IC'nin bozunması için gerekli enerjiden fazla olması nedeniyle bozunma gözlenmiştir. Bu nedenle de ESEM ve SEM teknikleri kullanılarak yüzey analizleri gerçekleştirilememiştir.

Bir sonraki çalışma olarak, 50 kGy ışınlanmış KC ve IC homo polimerleriyle % 17 KC veya IC interpolimer kompleksleri örneklerinin AFM ile topoğrafik ve faz görüntüleri çekilmiş ve Resim 12.4, 12.5, 12.6 ve 12.7'de sırasıyla verilmiştir. Resim 12.4, 12.5, 12.6 ve 12.7'de topoğrafik görüntüler solda, faz görüntüler ise sağda verilmiştir.

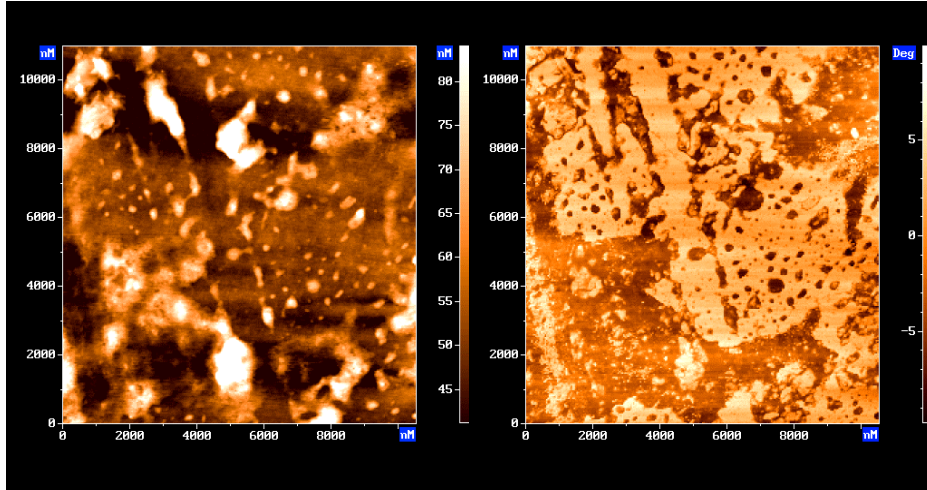


Resim 12.4. 50 kGy ışınlanmış KC'ye ait değişik büyütmelerdeki AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri



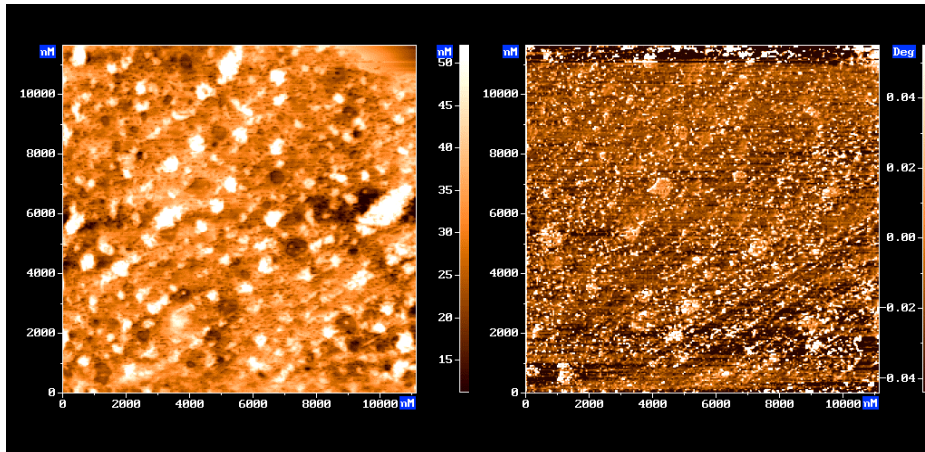
Resim 12.5. 50 kGy ışınlanmış IC'ye ait değişik büyütmelelerdeki AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri

KC ve IC çözeltilerinde soğuma sırasında ara sıra oluşan yığın yapısı (sporadic bundle) gözlenir. Yavaş yavaş soğutma sonucu film oluşuktan sonra ise zincir-zincir topaklanma, sarmal yapı oluşumu görülür. Resim 12.4 ve 12.5'de KC ve IC'nin makromolekül zincir yapıları birbiri üstüne geçerek AFM görüntülerinde daha yüksek tepelikler şeklinde noktalar oluşturmuştur. Üst üste geçişlerin kesiştikleri bölgeler AFM topoğrafik görüntülerinde parlak noktalar olarak tanımlanmıştır. Ayrıca Resim 12.4 ve 12.5'den 50 kGy ışınlanan KC ve IC homopolimerlerinin zincir kesilmesine uğradığı düşünülmektedir. Ana zincir kesilmesiyle moleküler esnekliği artan KC ve IC makromolekülleri daha sık bir sarmal yapı ve topaklanma davranışı göstermişlerdir. Sletmoen ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada da saf karaginanlarda benzer şekilde zincir-zincir topaklanması olduğu ve üst üste zincirlerin kesiştikleri yerlerde parlak noktaların oluştuğu tespit edilmiştir [87].



Resim 12.6. 50 kGy ışınlanmış % 17 KC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri

İşinlanan % 17 KC'ye ait AFM resimleri incelendiğinde, KC'nin gözenekleri arasına giren PVA, KC ile birbirine sarılmış durumdadır. 50 kGy ışınlanmış KC örneklerinde, ışınlamanın etkisiyle ana zincir kesilmesi gözlenir. Moleküler hareketliliği olan PVA, KC'deki zincir kesilmesi sonucu gözeneklerinden ayrılarak bir faz ayrışımı oluşturmaktadır. Resim 13.6'daki görüntülerden bu faz ayrımı görülmektedir. Bu sonuç değme açısı sonuçlarıyla da uyumludur ve yüzeyde PVA birikimi olduğunu göstermektedir.



Resim 12.7. 50 kGy ışınlanmış % 17 IC'ye ait AFM topoğraf (sol) ve faz (sağ) görüntüleri

Resim 12.7'den de görüleceği gibi, 50 kGy ışınlanmış % 17 IC interpolimer kompleksi örneği yüzeyinde oldukça fazla parlak noktalar bulunmaktadır. Bu durum IC'de makromoleküler zincirlerin birbiri üstüne gelişinin fazla olduğunu ve IC'nin yüzeyde biriktiğini göstermektedir. Değme açısı analizleriyle de AFM resimlerinden elde edilen sonuçlar elde edilmiştir.

13. SONUÇLAR

1. KC ve IC örneklerinin potasyum tuzu (K) olduğu ve *Rhodophyceae* familyasındaki kırmızı deniz yosunlarından *Euchema* türünden elde edildiği XRF ile belirlenmiştir.

2. FT-IR analizleriyle, ışınlanmamış örneklerde en yüksek etkileşimin % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerinde olduğu belirlenmiştir. Işınlanmış örneklerde ise 10 kGy dozda ışınlanan % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerinin etkileşiminin daha fazla olduğu bulunmuştur. Yine FT-IR analizleriyle, PVA ile KC ve IC arasında gözlenen etkileşimin –OH grupları üzerinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

3. FT-Raman ve dağılımlı (dispersive) raman analizleriyle en yüksek etkileşimin % 17 KC ve IC interpolimer komplekslerinde olduğu belirlenmiştir. PVA ile KC ve IC arasında gözlenen etkileşimin –OH grupları üzerinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Işınlanmış örneklerle yapılan çalışmalarda da etkileşimin en fazla % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğu ve 10 kGy doz şiddetinde bu etkileşimin en yüksek değerde olduğu belirlenmiştir.

4. Işınlanmamış örneklere ait DSC analizlerinde en yüksek etkileşimin % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinde olduğu gözlenmiştir. Işınlanmış örneklerde ise % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinin T_g sıcaklık değerleri birbirine yakındır. Sıcaklık değerleri birbirine yakın olması, T_g sıcaklık değerinin ışınlamanın şiddetinden bağımsız olduğu ve etkilenmediğini göstermektedir.

5. Işınlanmamış örneklere ait TGA ve DTG analizlerinde en yüksek ısı kararlılığı % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinin sahip olduğu görülmüştür. Işınlanmış örneklerde ise 10 kGy dozda ışınlanan % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinde en yüksek ısı kararlılık değerleri elde edilmiştir.

6. Değme açısı analizlerinde, bileşenlere ait elektron alıcı (γ_K^+) ve elektron verici (γ_K^-) yüzey enerjisi bileşenleri değerleri karşılaştırıldığında PVA'nın oldukça yüksek bazik karakter sergilediği, KC ve IC'nin de bazik karakter göstermesine rağmen bazlık derecelendirmesinde PVA'dan daha düşük olduğu görülmektedir. PVA/KC ve PVA/IC filmlerinde bazik karakterde bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

7. PVA, KC ve IC bileşenlerinin saf haldeki filmlerinin toplam yüzey enerjisi değerleri incelendiğinde, PVA'nın PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerine göre daha yüksek yüzey enerjisi değerine sahip olduğu görülmektedir. Karışım içindeki yüksek enerjili bileşen oranındaki azalmanın, PVA/KC kompleks filmlerinin yüzeyinde PVA, PVA/IC kompleks filmlerinin yüzeyinde ise IC birikmesine neden olduğu düşünülmektedir.

8. Işınlanmış örnekler ait değme açısı analizlerinde de PVA'nın PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerine göre daha yüksek yüzey enerjisi değerine sahip olduğu görülmektedir. Karışım içindeki yüksek enerjili bileşen oranındaki azalmanın, PVA/KC kompleks filmlerinin yüzeyinde PVA, PVA/IC kompleks filmlerinin yüzeyinde ise IC birikmesine neden olduğu düşünülmektedir.

9. Işınlanmamış % 17 KC ve IC interpolimer kompleksi örneklerinin AFM analizlerinde yüzeyin PVA ağırlıklı ve heterojen bir yapıya sahip olduğu, KC'nin bulunduğu yerlerde de PVA'nın sarmal yapı içerisine girerek tepe oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca KC zinciri bir başka KC zinciriyle üst üste gelerek parlak nokta şeklinde gözlenen tepecikleri oluşturduğu belirlenmiştir.

10. Işınlanmış örneklerin AFM analizlerinde, KC'nin gözenekleri arasına giren PVA, KC ile birbirine sarılmış durumdadır. Moleküler hareketliliği olan PVA, KC'deki zincir kesilmesi sonucu gözeneklerinden ayrılarak bir faz ayrışımı oluşturmaktadır. % 17 IC interpolimer kompleksi örneği yüzeyinde ise oldukça fazla parlak noktalar bulunmaktadır. Bu durum IC'de makromoleküler zincirlerin birbiri üstüne gelişinin fazla olduğunu ve IC'nin yüzeyde biriktiğini göstermektedir.

11. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde saf haldeki PVA ile KC ve IC'nin taşıdığı özellikler, interpolimer kompleksi oluşturma yoluyla PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerine aktarılmıştır. Ayrıca saf hallerindeki özelliklerinin interpolimer kompleksi oluşumuyla sinerjik etki yaratarak daha iyi özellik gösterdiği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarla, ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerde en yüksek hidrojen bağı etkileşiminin % 17 KC ve IC içeren örneklerde olduğu belirlenmiştir. Işınlanmış ve ışınlanmamış örnekler arasında da etkileşimin en yüksek olduğu doz değeri ise 10 kGy olarak tespit edilmiş, PVA/KC ve PVA/IC interpolimer komplekslerine ait fiziksel özelliklerinde iyileştirmeye neden olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Nishio, Y., Manley, R. St. J., "Cellulose/Poli(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N, N-dimethylacetamide-lithium chloride", **Macromolecules**, 21: 1270-1277 (1988).
2. Lee, M. J., Kim, S. K., Kim, S. J., "Preparation and characterization of β -chitin and poly(vinyl alcohol) blend", **Polymer**, 37 (26): 5897-5905 (1996).
3. Kondo, T., Sawatari, C., Manley, R. St. J., Gray, D. G., "Characterization of hydrogen bonding in cellulose-synthetic polymer blend systems with regioselectively substituted methylcellulose", **Macromolecules**, 27: 210-215 (1994).
4. Yi, J. Z., Goh, S. H., "Miscibility and interactions in poly(methylthiomethyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol) blends", **Polymer**, 44: 1973-1978 (2003).
5. Kaczmarek, H., Szalla, A., Kaminska, A., "Study of poly(acrylic acid)-poly(vinylpyrrolidone) complexes and their photostability", **Polymer**, 42: 6057-6069 (2001).
6. Baimark, Y., Molloy, R., "Synthesis and characterization of poly(L-lactide-co-epsilon-caprolactone) (B)-poly(L-lactide) (A) ABA block copolymers", **Polymers for Advanced Technologies**, 16 (4): 332-337 (2005).
7. Torshin, I. Y., "Clustering amino acid contents of protein domains: biochemical functions of proteins and implications for origin of biological macromolecules", **Frontiers in Bioscience**, 6: A1-A12 (2001).
8. Allcock, H. R., Welna, D. T., Stone, D. A., "Synthesis of pendent functionalized cyclotriphosphazene polyoctenamers: amphiphilic lithium ion conductive materials", **Macromolecules**, 38 (25): 10406-10412 (2005).
9. Heredia, K. L., Bontempo, D., Ly, T., Byers, J. T., Halstenberg, S., Maynard, H. D., "In situ preparation of protein - "smart" polymer conjugates with retention of bioactivity", **Journal of The American Chemical Society**, 127 (48): 16955-16960 (2005).
10. Sionkowska, A., "The influence of UV light on collagen/poly(ethylene glycol) blends", **Polymer Degradation and Stability**, 91 (2): 305-312 (2006).
11. Wolak, J. E., White, J. L., "Factors that allow polyolefins to form miscible blends: polyisobutylene and head-to-head Polypropylene", **Macromolecules**, 38 (25): 10466-10471 (2005).

12. Kadokawa, J., Saitou, S., Shoda, S., "Preparation of alginate-polymethacrylate hybrid material by radical polymerization of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate", **Carbohydrate Polymers**, 60 (2): 253-258 (2005).
13. Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., Khurtoryanskiy, V. V., "Interpolymer complexes of water-soluble non-ionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications", **Macromolecular Bioscience**, 3: 283-295 (2003).
14. Chang, S. C. N., Rowley, J. A., Tobias, G., Genes, N. G., Roy, A. K., Mooney, D. J., Vacanti, C. A., Bonassar, L. J., "Injection molding of chondrocyte/alginate constructs in the shape of facial implants", **Journal of Biomedical Materials Research**, 55 (4): 503-511 (2001).
15. Cabodi, M., Choi, N. W., Gleghorn, J. P., Lee, C. S. D., Bonassar, L. J., Stroock, A. D., "A microfluidic biomaterials", **Journal of American Chemical Society**, 127: 13788-13789 (2005).
16. Genes, N. G., Rowley, J. A., Mooney, D. J., Bonassar, L. J., "Effect of substrate mechanics on chondrocyte adhesion to modified alginate surfaces", **Archives of Biochemistry and Biophysics**, 422: 161-167 (2004).
17. Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M., Güven, O., "Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate", **Polymer**, 46: 10750-10757 (2005).
18. Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M., Güven, O., "Surface properties of binary blend films of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol) with sodium alginate", **Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics**, 44: 426-430 (2006).
19. Evmenenko, G., Budtova, T., "Structural changes in hydrogels immersed in a linear polymer solution studied by SANS", **Polymer**, 41 (13): 4943-4947 (2000).
20. Li, L., Chan, C. M., Weng, L. T., Xiang, M. L., Jiang, M., "Specific interaction between poly(styrene-co-4-vinylphenol) and poly(styrene-co-4-vinylpyridine) studied by x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry", **Macromolecules**, 31 (21): 7248-7255 (1998).
21. Khutoryanskiy, V. V., Dubolazov, A. V., Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., "pH Effects in the complex formation and blending of poly(acrylic acid) with poly(ethylene oxide)", **Langmuir**, 20 (9): 3785-3790 (2004).
22. Nikolaeva, O., Budtova, T., Alexeev, V., Frenkel, S., "Interpolymer complexation between polyacrylic acid and cellulose ethers: formation and

- properties”, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 38 (10): 1323-1330 (2000).
23. Moolman, F. S., Meunier, M., Labuschagne, P. W., Truter, P.A., “Compatibility of polyvinyl alcohol and poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid) blends estimated by molecular dynamics”, *Polymer*, 46 (16): 6192-6200 (2005).
 24. Fleischer, C. A., Morales, A. R., Koberstein, J. T., “Interfacial modification through end group complexation in polymer blends”, *Macromolecules*, 27 (2): 379-385 (1994).
 25. Kaczmarek, H., Szalla, A., Chaberska, H., Kowalonek, J., “Changes of surface morphology in UV-irradiated poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) blends”, *Surface Science*, 566: 560-565 Part 1, (2004).
 26. Kaczmarek, H., Szalla, A., Kaminska, A., “Study of poly(acrylic acid)-poly(vinylpyrrolidone) complexes and their photostability”, *Polymer*, 42 (14): 6057-6069 (2001).
 27. Said, A. E. A., “Radiation synthesis of interpolymer polyelectrolyte complex and its application as a carrier for colon-specific drug delivery system”, *Biomaterials*, 26 (15): 2733-2739 (2005).
 28. Mi, F. L., Shyu, S.S., Kuan, C. Y., Lee, S. T., Lu, K. T., Jang, S. F., “Chitosan-polyelectrolyte complexation for the preparation of gel beads and controlled release of anticancer drug. I. Effect of phosphorous polyelectrolyte complex and enzymatic hydrolysis of polymer”, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (7): 1868-1879 (1999).
 29. Mi, F. L., Shyu, S. S., Wong, T. B., Jang, S. F., Lee, S. T., Lu, K. T., “Chitosan-polyelectrolyte complexation for the preparation of gel beads and controlled release of anticancer drug. II. Effect of ph-dependent ionic crosslinking or interpolymer complex using tripolyphosphate or polyphosphate as reagent”, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (5): 1093-1107 (1999).
 30. Aliste, A. J., Vieira, F. F., Del Mastro, N. L., “Radiation effects on agar, alginates and carrageenan to be used as food additives”, *Radiation Physics and Chemistry*, 57: 305-308 (2000).
 31. Bixler, H. J., “Recent developments in manufacturing and marketing carrageenan”, *Hydrobiologia*, 327: 35-57 (1996).
 32. Relleve, L., Nagasawa, N., Luan, L. Q., Yagi, T., Aranilla, C., Abad, L., Kume, T., Yoshii, F., Dela Rosa, A., “Degradation of carrageenan by radiation”, *Polymer Degradation and Stability*, 87: 403-410 (2005).

33. Patier, P., Potin, P., Rochas, C., Kloareg, B., Yvin, J. C., Lienart, Y., "Free or silica-bound oligokappa-carrageenans elicit laminarinase activity in rubus cells and protoplasts", **Plant Science**, 110 (1): 27-35 (1995).
34. Yamada, T., Ogamo, A., Saito, T., Watanabe, J., Uchiyama, H., Nakagawa, Y., "Preparation and anti-HIV activity of low-molecular-weight carrageenans and their sulphated derivatives", **Carbohydrate Polymers**, 32 (1): 51-55 (1997).
35. Yamada, T., Ogamo, A., Saito, T., Uchiyama, H., Nakagawa, Y., "Preparation and o-acylated low-molecular-weight carrageenans with potent anti-HIV activity and low anticoagulant effect", **Carbohydrate Polymers**, 41 (2): 115-120 (2000).
36. Carlucci, M. J., Ciancia, M., Matulewicz, M. C., Cerezo, A. S., Damonte, E. B., "Antiherpetic activity and mode of action of natural carrageenans of diverse structural types", **Antiviral Research**, 43: 93-102 (1999).
37. Zauniddin, Hill, D. J. T., Le, T. T., "An ESR study on γ -irradiated poly(vinyl alcohol)", **Radiation Physics and Chemistry**, 62: 283-291 (2001).
38. Shie, J. L, Chen, Y. H., Chang, C. Y., Lin, J. P., Lee, D. J., Wu, C. H., "Thermal pyrolysis of poly(vinyl alcohol) and its major products", **Energy & Fuels**, 16: 109-118 (2002).
39. Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, M. T., "Polymer-polymer miscibility", **Academic Press**, New York, 206-211 (1979).
40. Tsuchida, E., "Macromolecular complexes and their dynamic interactions and electronic processes", **VCH Publishers**, New York, 212 (1991).
41. Michaels, A.S., "In: encyclopedia of polymer technology, vol. 16", **Wiley**, New York, 169 (1968).
42. Rogachova, B., Zezin, A.B., Kargin, V.A., "Interaction of polymeric acids and polymeric bases", **Vysokomolekulyarnye Soedineniya Section B**, 12 (11): 526 (1970).
43. Zezin, A.B., Rogachova, B., Kovavov, V.A., Kargin, V.A., "Cooperative interaction of synthetic polyelectrolytes in aqueous-solutions", **Vysokomolekulyarnye Soedineniya Section A**, 14 (4): 772 (1972).
44. Hugert, A., Caram-Lelham, N., Sondelöf, L. O., "The effect of charge density and conformation on the polyelectrolyte complex formation between carrageenan and chitosan", **Carbohydrate Polymers**, 34: 149-156 (1997).

45. I. G., Kaplan, "Theory of molecular interaction", *Elsevier*, Amsterdam, 70-75 (1986).
46. Lohmeyer, JHGM., Kransen, G., Tan, Y. Y., Challa, P., "Stereo-association between poly(methyl-methacrylate) and poly(methacrylic-acid)", *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 13 (12): 725-729 (1975).
47. Lohmeyer, JHGM, Tan, Y.Y., Lako, P., Challa, G., "Stereoselective association between isotactic poly(methylmethacrylate) and syndiotactic poly(methacrylic acid)", *Polymer*, 19 (10): 1171-1175 (1978).
48. Sulzberg, T., Cotter, R.J., "Charge-transfer complexing in polymer mixtures .4. Acceptor polymers from nitrophthalic acids and their mixtures with donor polymers from aryliminodiethanols", *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, 8 (10): 2747 (1970).
49. Mulvaney, J.E., Brand, R.A., "Synthesis of electron-acceptor monomers and their co-polymers with n-vinylcarbazole", *Macromolecules*, 13 (2): 244-248 (1980).
50. Geissler, U., Schulz, R.C., "Polymeric charge – transfer complexes based on poly(vinyl-alcohol acetal)s-2", *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 181 (7): 1483-1494 (1980).
51. Geissler, U., Schulz, R.C., "Polymeric charge – transfer complexes based on poly(vinyl-alcohol acetal)s-3", *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 181 (7): 1495-1504 (1980).
52. Tanaka, T., Lu. T., Yuasa, S., Yamaura, K., "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/κ-carrageenan blends", *Polymer International*, 50: 1103-1108 (2001).
53. Ueda, K., Brady, J. W., "The effect of hydration upon the conformation and dynamics neocarrabiose a repeat unit of beta-carrageenan", *Biopolymers*, 38: 461 (1996).
54. Janaswamy, S., Chandresakaran, R., "Three-dimentional structure of the sodium salt of iota-carrageenan", *Carbohydrate Research*, 335: 181-194 (2001).
55. Yalpani, M., "Polysaccharides", *Elsevier*, Amsterdam, 443 (1988).
56. Rees, D. A., "Polysaccharide shapes", *Chapman and Hall*, London, 51 (1977).
57. Jonah, C. D., Rao, B. S. M., "Radiation chemistry, present status and future trends", *Elsevier*, Amsterdam, 490 (2001).

58. J. Y., Chang, D. Y., Godovsky, M. J., Han, C. M., Hassan, J., Kim, B., Lee, N. A., Peppas, R. P., Quirk, T., Yoo, "Advances in polymer science: biopolymers, pva hydrogels, anionic polymerization, nano-composites", **Springer-Verlag**, Berlin, 37-65 (2000).
59. Tubbs, R. K., "Sequence distribution of partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)", **Journal of Polymer Science, A-1-Polymer Chemistry**, 4: 623 (1966).
60. Finch, C. A., "Poly(vinyl alcohol): properties and applications", **Wiley**, New York, 203-227 (1973).
61. Kausch, H., "Advances in polymer science: radiation effects on polymers for biological use", **Springer-Verlag**, Berlin, 63-93 (2003).
62. Charlesby, A., "Atomic radiation and polymers", **Pergamon Press**, London, 157 (1960).
63. Şen, M., Güven, O., "A comparative study of thermal and mechanical stabilities of gamma irradiated ethylene-ethyl acrylate and ethylene-vinyl acetate copolymers", **Radiation Physics and Chemistry**, 46 (4-6): 871-874 (1995).
64. Kantoğlu, Ö., Güven, O., "Radiation induced crystallinity damage in poly(L-lactic acid)", **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research B, Beam Interactions With Materials & Atoms**, 197 (3-4): 259-264 (2002).
65. Dole, M., "The radiation chemistry of macromolecules Vol. II", **Academic Press**, New York, 241 (1973).
66. Jasty, M., Rubash, H. E., Muratoğlu, O., "Highly cross-linked polyethylene", **The Journal of Arthroplasty**, 20: 54-58, (2005).
67. Tan, E., Alaçakır, A., Uzun, C., Güven, O., "Investigation of the radiation induced changes on the surface topology of pvc films by atomic force microscopy", **Radiation Physics and Chemistry**, 46 (4-6): 897-900 (1995).
68. Özden, S. (Ed.), "Spektroskopi 88 yaz okulu-seminer moleküler spektroskopi", **Karadeniz Teknik Üniversitesi yayınları**, Trabzon, Bölüm 3: 1-91 (1988).
69. Kulkarni, A. R., Kumaresh, S. S., Tejraj, M. A., "Controlled released of diclofenac sodium from sodium alginate beads crosslinked with glutaraldehyde", **Pharmaceutica Acta Helvetiae**, 74: 29-36 (1999).

70. Gündüz, T. (Ed.), “Spektroskopi 88 yaz okulu-seminer moleküler spektroskopi”, **Karadeniz Teknik Üniversitesi yayınları**, Trabzon, Bölüm 10: 1-21 (1988).
71. Yıldız, A. , Genç, Ö., Bektaş, S. , “Enstrümantal analiz yöntemleri”, **Hacettepe Üniversitesi Yayınları**, Ankara, 345 (1994).
72. Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J. J., “Monopolar surfaces”, **Advances in Colloid and Interface Science**, 28 (1): 35-64 (1987).
73. Çaykara, T., “Taş eserlerin korunmasında poli(trioksi vinil silan-kometilmetakrilat) kopolimerlerinin kullanımı”, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 28-33 (1996).
74. Prado-Fernandez, J., Rodriguez-Vasquez, J. A., Tojo, E., Andrade, J. M., “Quantification of kappa-, iota- and lambda-carrageenans by mid-infrared spectroscopy and PLS regression”, **Analitica Chimica Acta**, 480: 23-37 (2003).
75. Zhao, L., Mitomo, H., Zhai, M. L., Yoshii, F., Nagasawa, N., Kume, T., “Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation”, **Carbohydrate Polymers**, 53 (4): 439-446 (2003).
76. (Ali, Z. I., Said, H. M., Ali, H. E., “Effect of electron beam irradiation on the structural properties of poly(vinyl alcohol) formulations with triphenyl tetrazolium chloride dye (TTC)”, **Radiation Physics and Chemistry**, 75, 53-60 (2006).
77. Malfait, T., Vandael, H., Vancauwelaert, F., “Raman-spectroscopic analysis of the sodium-salt of kappa-carrageenan and related-compounds in solution”, **Carbohydrate Research**, 163 (1): 9-14 (1987).
78. Brandrup, J., Immergut, E. H., “Polymer handbook”, **Wiley**, New York, III:221 (1998).
79. Çaykara, T., Güven, O., “Effect of preparation methods on thermal properties of poly(acrylic acid)/silica composites”, **Journal of Applied Polymer Science**, 70: 891-895 (1998).
80. Chun, M. K., Cho, C-S., Choi, H. K., “A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of poloxamer”, **Journal of Applied Polymer Science**, 79: 1525-1530 (2001).
81. Abad, L. V., Relleve, L. S., Aranilla, C. T., Dela Rosa, A. M., “Properties of radiation synthesized PVP-kappa carrageenan hydrogel blends”, **Radiation Physics and Chemistry**, 68 (5): 901-908 (2003).

82. Reich, L., Stivala, S. S., "Elements of polymer degradation", **McGraw-Hill Book Company**, New York, 144 (1971).
83. Çaykara, T., Eroğlu, M., S., Güven, O., "Surface free energy analysis of vinyl triethoxy silane-methyl methacrylate copolymers and their homopolymer blends", **Journal of Applied Polymer Science**, 69: 1551-1556 (1998).
84. Karbowiak, T., Debeaufort, F., Champion, D., Voilley, A., "Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films", **Journal of Colloid and Interface Science**, 294 (2): 400-410 (2006).
85. Tanaka, T., Suzuki, M., Kuranuki, N., Tanigami, T., Yamaura, K., "Properties of silk fibroin/poly(vinyl alcohol) blend solutions and peculiar structure found in heterogeneous blend films", **Polymer International**, 42: 107-111 (1997).
86. Tanaka, T., Tanigami, T., Yamaura, K., "Phase Separation Structure in Poly(vinyl alcohol)/Silk Fibroin Blend Films", **Polymer International**, 45, 175-184 (1998).
87. Tanaka, T., Ohnishi, S., Yamaura, K., "Phase separation in poly(vinyl alcohol)/gelatin blend systems", **Polymer International**, 48: 811-818 (1999).
88. Sletmoen, M., Maurstad, G., Sikorski, P., Paulsen, B. S., Stokke, B. T., "Characterisation of bacterial polysaccharides: steps towards single-molecular studies", **Carbohydrate Research**, 338 (23): 2459-2475 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KANTOĞLU, Ömer
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.10.1969, Gümüşhane
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 815 43 00
 Faks : 0 (312) 815 43 07
 e-mail : omer.kantoglu@taek.gov.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Hacettepe Üniversitesi /Kimya Bölümü	1995
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü	1992
Lise	Trabzon Lisesi	1986

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1994-1996	Hacettepe Üniversitesi	Araş. Görevlisi
1996-	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Kantoğlu, Ö., Özbey, T., Güven, O., “Kinetic Investigation of Free Radicals Decay Reactions in Lactic Acid Homo and Copolymers Irradiated to Sterilization Dose”, Rad. Phys. Chem., 46: 837 (1995).

2. Şen, M., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “The Effect of External Stimuli On The Equilibrium Swelling Properties Of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid) Poly-electrolyte Hydrogels”, *Polymer*, 40: 913-17 (1999).
3. Kantoğlu, Ö., Şen, M., Güven, O., “The Effect of External Stimuli On The Uranyl Ions Uptake Capacity of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid) Hydrogels”. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research B, Beam Interactions with Materials & Atoms*, 151 (1): 218 (1999).
4. Tümtürk, H., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Adsorption of α -Amylase onto Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid) Hydrogels”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Beam Interactions with Materials & Atoms*, 151: 238 (1999).
5. Tümtürk, H., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “The Effect of External Stimuli on The Invertase Adsorption Capacity Of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid) Hydrogels”, *Die Angew. Makr. Che.*, 273: 1-5 (1999).
6. Çaykara, T., Ören, S., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “The Effect of Gel Composition on The Uranyl Ions Adsorption Capacity of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Citric Acid) Hydrogels Prepared By Gamma Rays”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (5): 1037 (2000).
7. Çaykara, T., Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Equilibrium Swelling Behavior of pH and Temperature-Sensitive Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Citric Acid) Polyelectrolyte Hydrogels”, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed.*, 38 (15): 2063-2071 (2000).
8. Özyürek, C., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Characterization of Network Structure of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Acrylic Acid) Poly-electrolyte Hydrogels By Swelling Measurements”, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed.*, 38 (24): 3309-3317 (2000).
9. Ören, S., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Effect of pH, Ionic Strength And Temperature On The Uranyl Ions Adsorption Capacity of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Tartaric Acid) Hydrogels”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78: 2219-2226 (2000).

10. Özyürek, C., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Radiation Synthesis of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Tartaric Acid) Hydrogels And Their Swelling Behaviors”, Polym. Adv. Technol., 13 (12): 85-93 (2002).
11. Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Influence of Gel Composition on The Solubility Parameter of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate/Itaconic Acid) Hydrogels”, Çaykara, T., J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed., 40: 1995-2003 (2002).
12. Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Radiation Induced Crystallinity Damage In Poly(L-Lactic Acid)”, Nuclear Instruments And Methods In Physics Research B, Beam Interactions With Materials & Atoms, 197 (3-4): 259-264 (2002).
13. Çaykara, T., Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Erdoğan, B., “Thermal Behavior of Poly(2-Hydroxyethylmethacrylate-Maleic Acid) networks”, Polymer Degradation and Stability, 80: 339-343 (2003).
14. Şen, M., Uzun, C., Safrany, A., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “Changing of Network Characteristics of Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels by Alteration of Irradiation Dose Rate”, Rad. Phys. Chem., 67 (3-4): 371-374 (2003).
15. Çaykara, T., Bozkaya, U., Kantoğlu, Ö., “Network Structure and Swelling Behavior of Poly(Acrylamide-Crotonic Acid) Hydrogels in Aqueous Salt Solutions”, J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed., J. Polym Sci. Part B: Polym. Phys., 41: 1656-1664 (2003).
16. Özdemir, S., Özdemir, E., Tunca, R., Hazıroğlu, R., Şen, M., Kantoğlu, Ö., Güven, O., “In Vivo Biocompatibility Studies of Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid) Hydrogels Synthesized By Gamma Rays”, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B, Beam Interactions with Materials & Atoms, 208: 395-399 (2003).
17. İnam, R., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., “Polarographic Determination of Uranyl Ion Adsorption Onto Poly(Acrylamide-g-Ethylenediaminetetraacetic acid) Hydrogels in The Presence of Cadmium and Lead”, Nuclear Instruments And Methods In Physics Research B, Beam Interactions With Materials & Atoms, 208: 400-404 (2003).
18. Şen, M., Uzun, C., Kantoğlu, Ö., Erdoğan, S. M., Deniz, V., Güven, O., “Effect of Irradiation Conditions on The Radiation Induced Degradation of Isobuthylene-

- Isoprene Rubber”, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B, Beam Interactions With Materials & Atoms, 208: (2003), 480-484.
19. Aktaş, N., Şahiner, N., Kantoğlu, Ö., Salih, B., Tanyolaç, A., “Biosynthesis and Characterization of Laccase Catalyst Poly(catechol)”, J. Polym. Environ., 11 (3): 123-128 (2003).
 20. Çaykara, T., Yerlikaya, Z., Kantoğlu, Ö., “The Effect of Copolymer Composition on Surface Free Energy of Poly(2-Hydroxyethylmethacrylate-Crotonic Acid) Copolymers”, J. Macromol. Sci., Part A. Pure and Appl. Chem., 40 (11): 1173-1182 (2003).
 21. Naki, N., Özer, A. Y., Özalp, M., Atakan, N., Kantoğlu, Ö., İnal, O., “Meeting Point of Gamma Irradiation with Cosmetic Industry”, J. Cosmetic Dermatology, 1(3): 151-152 (2003).
 22. Kantoğlu, Ö., “Radiation Processing Technology for Industrial Wastewater Treatment”, J. Environ. Protec. Ecol., Special Issue, 112-119 (2003).
 23. Çaykara, T., Yerlikaya, Z., Kantoğlu, Ö., “Surface Free Energy Analysis of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone-Crotonic Acid) Copolymers Prepared By Gamma Ray Induced Polymerization Technique”, J. Appl. Polym. Sci. 91 (3): 1893-1897 (2004).
 24. Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., “Thermal Behavior and Network Structure of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone-Crotonic Acid) Hydrogels Prepared by Radiation-Induced Polymerization”, Polym. Adv. Technol., Vol. 15, Issue 3, March, pg. 134-139 (2004).
 25. İnam, R., Akkoç, S., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., “Investigation of ZnO-Release Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide-co-maleic acid)/ZnO Composite Hydrogels by Differential Pulse Polarography”, J. Appl. Polym. Sci., 92: 2411-2414 (2004).
 26. Çaykara, T., Doğmuş, M., Kantoğlu, Ö., “Network Structure and Swelling-Shrinking Behaviors of pH-Sensitive Poly(acrylamide-co-itaconic acid) Hydrogels”, J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed., 42: 2586-2594 (2004).
 27. Poster, D., Kantoğlu, Ö., Chaychian, M., Neta, P., Huie, R., Silverman, J., Al-Sheikhly, M., “Radiolytic Degradation of Chlorinated Contaminants in Marine

- Sediment with Food-Grade Surfactants”, *Organohalogen Compounds*, 66: 1267-1272 (2004).
28. Şahiner, N., Malcı, S., Çelikbıçak, Ö., Kantoğlu, Ö., Salih, B, “Radiation synthesis and characterization of new hydrogels based on acrylamide copolymers cross-linked with 1-allyl-2-thiourea”, *Rad. Phys. Chem.*, 74: 76-85 (2005).
29. Şahiner, N., Çelikbıçak, Ö., Malcı, S., Kantoğlu, Ö., Salih, B, “Characterization of Poly(N-(hydroxymethylmethacrylamide-ATU) hydrogels synthesized by γ radiation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99: 1657-1664 (2006).

Hobiler

Futbol, Basketbol, Bilgisayar teknolojileri