

**POLİ(METİL VİNİL ETER-*ard*-MALEİK ANHİDRİT) VE
POLİ(ETİLEN-*ard*-MALEİK ANHİDRİT)
KOPOLİMERLERİNİN ÇÖZELTİ DİNAMİĞİ VE
TERMODİNAMİĞİ**

**SOLUTION DYNAMICS AND THERMODYNAMICS OF
POLY(METHYL VINYL ETHER-*alt*-MALEIC
ANHYDRIDE) AND POLY(ETHYLENE-*alt*-MALEIC
ANHYDRIDE)**

ECEM TANSIK

PROF. DR ALİ GÜNER

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2019

ECEM TANSIK'ın hazırladığı "Poli(Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit) ve Poli(Etilen-ard-Maleik Anhidrit) Kopolimerlerinin Çözelti Dinamiği ve Termodinamiği" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

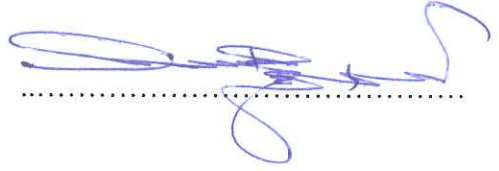
Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Başkan



Prof. Dr. Ali GÜNER

Danışman



Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye



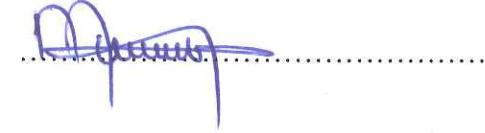
Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Üye



Doç. Dr. Murat TORUN

Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Dedem Hüseyin TANSIK'a

ETİK

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

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

beyan ederim.

17 / 06 / 2019


ECEM TANSIK

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi/H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

17/06/2019



ECEM TANSIK

ÖZET

POLİ(METİL VİNİL ETER-*ard*-MALEİK ANHİDRİT) VE POLİ(ETİLEN-*ard*-MALEİK ANHİDRİT) KOPOLİMERLERİNİN ÇÖZELTİ DİNAMIĞI VE TERMODİNAMIĞI

Ecem TANSIK

Yüksek Lisans , Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNER

Haziran 2019, 81 sayfa

Bu çalışmada, Poli(metil vinil eter-*ard*-maleik anhidrit) ($M_w=216.000$ g/mol) ve Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) ($M_w=100.000-500.000$ g/mol) kopolimerlerinin, değişik çözücüler ile kimyasal ilgi profillerini belirlemek ve çözelti dinamiği ile termodinamiğini incelemek amacıyla hem teorik yaklaşım hem de deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Seçilen bu iki kopolimerlerin tekrarlanan birimlerinde maleik anhidrit birimi sabit iken, tekrarlanan diğer birimlerden biri metil vinil eter ve diğeri ise etilen olarak seçilmiştir. Fark edilebileceği gibi, kopolimerlerde tekrarlanan birim farklılığı sadece bir metoksi grubu ile değişim göstermektedir. Bu grubun hem teorik anlamda hem de deneysel anlamda farklılık getirebileceği bu tez kapsamında, kapsamlı incelenmiştir.

Teorik anlamda termodinamik büyüklüklerin hesaplanması için HSPiP programı kullanılmıştır. Bu programa göre her iki kopolimer için de çok sayıda çözücü için Kimyasal İlgı Profilleri hesaplanmış ve bu değerler 2D ve 3D diyagramlar üzerinden takip edilmiştir. Sonrasında, çözünürlük parametre farklarının da ($|\Delta\delta_{T1}|$, $\Delta\delta_T$, RED) hesaplaması yapılarak çok sayıda çözücü arasından PMVEMA için DMSO, MEK ve Etil Asetat; PEMA için ise DMSO, DMA ve Aseton seçilerek deneysel çalışma adımları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel olarak kopolimerlerin belirlenen çözücüler içinde çözeltileri hazırlanıp daha sonra kurutularak elde edilen katı örnekler kullanılarak Spektroskopik (FTIR) ve Termal (DSC) çalışmalar gerçekleştirilirken; kopolimerlerin Çözelti Davranışları ise Işık Saçılması (Statik Işık Saçılması), Viskozimetrik ve Reometrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FTIR çalışmalarında, özellikle karbonil piklerinde çözücüye bağlı olarak anlamlı kaymalar görülmüş, bu kayma değerlerinin ‘iyi çözücüler’ için sayısal olarak daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. DSC’de ise camsı geçiş sıcaklığı, T_g davranışlarının polimer-çözücü arasında hesaplanan Kimyasal İlgı Profillerine uyum sağladığı görülmüştür.

Çözelti davranışlarını gözlemek üzere kullanılan Statik Işık Saçılması yönteminde, kopolimerlerin farklı çözücüler ile hazırlanan çözeltilerinin başlıca Jirasyon yarıçapı, R_g ve İkinci Virial Katsayı, A_2 değerleri hesaplanmış ve sonucunda kopolimer-çözücü arasındaki etkileşimlerinin Kimyasal İlgisini profillerine uygun davranışlar gösterdiği gözlemlenmiştir.

Hemen ardından gerçekleştirilen Viskozite ve Reoloji çalışmalarıyla kopolimer-çözücü RED uzlaşmasını gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Tüm çözelti davranışlarında görülen ortak sonuç; ‘iyi çözücülerde’ hidrodinamik hacimlerini ($[\eta]$), jirasyon yarıçapı ve polimer-çözücü etkileşimlerinin (A_2) büyük olduğu; kısmen ‘kötü çözücülerde’ ise bu değerlerin daha küçük sayısal değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hansen Çözünürlük Parametreleri, Kimyasal İlgı Profılleri, Statik Işık Saçılması (SLS), Fourier Dönüşümlü Infra-Red Spektrumu (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Viskozimetri, Reometri.

ABSTRACT

SOLUTION DYNAMICS AND THERMODYNAMICS OF POLY(METHYL VINYL ETHER-*alt*-MALEIC ANHYRIDE) AND POLY(ETHYLENE-*alt*-MALEIC ANHYRIDE)

Ecem TANSIK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali GÜNER

June 2019, 81 pages

In this study, both theoretical approach and experimental studies have been used to determine chemical affinity profiles of Poly(methyl vinyl ether-*ard*-maleic anhydride) ($M_w = 216,000$ g/mol) and Poly(ethylene-*ard*-maleic anhydride) ($M_w = 100,000$ - $500,000$ g/mol) in different solvents and to examine solvent dynamic and thermodynamic. In the repeated units of these two selected copolymers, while the maleic anhydride unit was stable, one of the repeated units was selected as methyl vinyl ether and the other was selected as ethylene. As it may be noticed, the repeated unit difference in the copolymers varies only with a methoxy group. In this thesis, it is extensively examined that this group can be different in both theoretical and experimental terms.

In the theoretical phase of thesis, HSPiP program was used to calculate the thermodynamic quantities. By using this program, Chemical Affinity Profiles were calculated with many solvents for both copolymers and these values were followed on 2D and 3D diagrams. In the experiential phase; from large amount of solvents DMSO, MEK and EtAc was chosen for PMVEMA while DMSO, DMA and acetone chosen for PEMA by calculating the solubility parameter differences ($|\Delta\delta_T|$, $\Delta\delta_T$, RED) for copolymer-solvent systems.

Spectroscopic (FTIR) and Thermal (DSC) studies were carried out by using solid samples obtained by drying/casting the solutions of copolymers experimentally in the specified solvents. Solution Behaviors of copolymers were carried out by using Light Scattering (Static Light Scattering), Viscosimetric and Rheometric methods.

FTIR studies showed significant shifts due to solvent, especially at carbonyl peaks, and these shift values were observed to be numerically larger for 'good solvents'. In DSC, the Glass Transition Temperature (T_g) behaviors were found to be compatible with the Chemical Affinity Profiles calculated between polymer and solvent.

In the Static Light Scattering method, which is used to observe the behavior of the solutions, Radius of Gyration (R_g) and Second Virial Coefficient (A_2) values were calculated for different copolymer-solvent systems. As a result, it was observed that these values are in accordance with the estimations made by calculation.

Lastly, viscosity and rheology study results showing the copolymer-solvent RED reconciliation were obtained. The common result observed in all solution behaviors; Hydrodynamic volumes ($[\eta]$), Radius of Gyration and and polymer-solvent interactions (A_2) were greater in 'good solvents' while in bad solvents these values are smaller.

Keywords: Hansen Solubility Parameters, Chemical Affinity Profiles, Static Light Scattering (SLS), Fourier Transform Infra-Red Spectrum (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Viscosimetry, Rheometry.

TEŞEKKÜR

Beraber çalıştığımız süre boyunca bana gerek akademik gerekse hayat bilgisi anlamında çok şey katan, çalışma konumda özgürlük tanıyan ve desteğini esirgemeyen ve gelecekte de yolumu aydınlatacağına inandığım değerli danışman hocam Prof. Dr Ali Güner'e,

Her zaman yanımda olan ve beni her koşulda destekleyen başta annem ve babam olmak üzere bütün aileme,

Lisans öğrenimimden bu yana bana her zaman kapısını açık tutan ve tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Dr. Zeliha Ertekin'e

Yalnızca aynı ortamı değil aynı kaderi de paylaştığım, beni her zaman güldürmeyi başaran ve yardımcı olan arkadaşlarım Levent Bozdağ'a, Burcu Türker'e ve Bengi Uysaler'e,

Artık aile olarak gördüğüm, beraber sayısız macera yaşadığım Aycan Ceylan Bilgiç'e, Gülseher Manap'a ve Ece Korucu'ya,

Bu tez çalışması kapsamında, bilimsel çalışmalarımı 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile destekleyen TÜBİTAK'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ ve TEZİN AMACI	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimer	4
2.2. Kopolimer.....	4
2.3.Kopolimerizasyon	5
2.3.1.Rastgale (Random) Kopolimerler ($r_1=r_2=1$).....	7
2.3.2.Ardaşık (Alternate) Kopolimerler ($r_1=r_2=0$).....	7
2.3.3.Blok Kopolimerler ($r_1 >1$ $r_2>1$)	7
2.3.4.Graft Kopolimerler	8
2.3.5.Kopolimerizasyon Yöntemleri	8
2.4. Maleik Anhidrit	9
2.5. Poli (Metil Vinil Eter- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)	10
2.6. Poli (Etilen- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)	12
2.7. Polimerlerin Çözünürlüğü	13
2.8. Polimer Çözelti Termodinamiği.....	14
2.8.1. Flory-Huggins Alan Teorisi	14
2.8.2. χ Parametresi	17
2.8.3. Flory- Krigbaum Teorisi	19
2.9. Çözünürlük Parametresi	19
2.9.1. Çözünürlük Parametresi Kavramına Giriş	19
2.9.2. Hildebrand Çözünürlük Parametresi	20

2.9.3. Hansen Çözünürlük Parametreleri	21
2.9.4.İki Bileşenli Çözünürlük Parametreleri	23
2.9.5.Çözünürlük Parametre Değerlerini Hesaplama Yöntemleri	24
2.9.6. HSPiP.....	26
2.10. Işık Saçılması.....	26
2.11. Termal Yöntemler.....	29
2.12. Viskozimetrik ve Reolojik Yöntemler	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1. Materyal	32
3.2. Deneysel Yöntemler	32
3.2.1. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması	32
3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	35
3.2.3. Viskozite	35
3.2.4. Reometre.....	36
3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	36
3.2.6. Statik Işık Saçılması.....	36
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	37
4.1. Çözücü Seçimleri.....	37
4.1.1. Poli (Metil Vinil Eter- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit) İçin Çözücü Seçimleri.....	37
4.1.2. Poli (Etilen- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit) İçin Çözücü Seçimleri.....	40
4.2 FTIR	45
4.2.1. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumları	45
4.2.2. PEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumları	49
4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	53
4.3.1.PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin DSC Sonuçları ..	53
4.3.2.PEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin DSC Sonuçları	55
4.4. Statik Işık Saçılması.....	57
4.4.1.PMVEMA Çözeltilerinin Işık Saçılması Sonuçları	58
4.4.2. PEMA Çözeltilerinin Işık Saçılması Sonuçları	60
4.5. Viskozimetrik Yöntemler	62

4.6. Reolojik Analizler	66
4.6.1. PMVEMA Çözeltilerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri	67
4.6.2. PEMA Çözeltilerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri	68
5.SONUÇLAR	72
6. KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PMVEMA ve PEMA kopolimerleri	2
Şekil 2.1.	Poli(Metil Vinil Eter- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)	10
Şekil 2.2.	Poli (Etilen- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)	12
Şekil 2.4.	Polimer Çözeltisi İçin Kafes Modeli.....	17
Şekil 2.5.	Komşu Polimer ve Çözücü Molekülleri ve Çözünme İşleminden Sonraki Değişimleri	17
Şekil3.1.	HSPiP 3 Boyutlu Diyagramı	33
Şekil 3.2.	HSPiP 2 Boyutlu Diyagramı	33
Şekil 3.3.	Maleik Anhidritin HSPiP Programına Göre Hesaplama Gösterimi	34
Şekil 3.4.	PMVEMA'nın Çözünürlük Parametreleri.....	35
Şekil 3.5.	PEMA'nın Çözünürlük Parametreleri	35
Şekil 4.1.	PMVEMA'nın Değişik Çözücüler ile 3D Diyagramı	37
Şekil 4.2.	PMVEMA'nın Çözücüler ile 2D Diyagramı.....	38
Şekil 4.3.	PEMA'nın değişik çözücüler ile 3D diyagramı	41
Şekil 4.4.	PEMA'nın değişik çözücüler ile 2D diyagramı.....	41
Şekil 4.7.	PMVEMA ve Seçili Çözücülerin DSC Termogramları	54
Şekil 4.8.	PEMA ve Seçili Çözücülerin DSC Termogramları.....	56
Şekil 4.9.	Jirasyon Yarıçapı ve Uçtan Uca Uzaklık.....	58
Şekil 4.10.	PMVEMA'nın MEK ve EtAc Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Karşı Değişimi.....	68
Şekil 4.11.	PEMA'nın DMA ve Aseton Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Karşı Değişimi	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polimerlerin Yapısına Göre Sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2. Kafes Zincir Modeli	16
Çizelge 2.3. χ Parametresi Değerine Göre İstemlilik Durumu.....	18
Çizelge 4.1. PMVEMA ve Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri.....	39
Çizelge 4.2. PMVEMA ve seçilmiş Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri ve Toplam Çözünürlük Parametreleri Farkı	39
Çizelge 4.3. PEMA ve Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri	42
Çizelge 4.4. PMVEMA ve seçilmiş Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri ve Toplam Çözünürlük Parametreleri Farkı	43
Çizelge 4.5. Kopolimerlerin ve Seçilmiş Çözücülerinin Stefanis-Panayiotou Parametreleri	45
Çizelge 4.6. PMVEMA ve Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumu	47
Çizelge 4.7. PMVEMA'nın Çözücülere Göre FTIR Tablosu	49
Çizelge 4.8. PEMA ve Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumu	51
Çizelge 4.9. PEMA ve Çözücü Sistemlerinin FTIR Dalga Sayısı Değerleri	52
Çizelge 4.10. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin T_g Değerleri..	54
Çizelge 4.11. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin T_g değerleri..	56
Çizelge 4.12. PMVEMA'nın Işık Saçılması Sonuçları.....	59
Çizelge 4.13. PEMA'nin Değişik Çözücüler ile Olan SLS Verileri	61
Çizelge 4.14. PMVEMA'nın Değişik Çözücülerdeki Viskozite Değerleri ve Grafikleri	64
Çizelge 4.15. PEMA'nın Değişik Çözücülerdeki Viskozite Değerleri ve Grafikleri	65
Çizelge 4.16. PMVEMA'nın MEK ve EtAc Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi	67
Çizelge 4.17. PEMA'nın DMF ve Aseton Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	68
Çizelge 4.18. Metoksi Grubunun Termodinamik Parametrelere Etkisi	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔH_{mix}	Karışımın entalpi değişimi
ΔU_{mix}	Karışımın iç enerji değişimi
ΔA_{mix}	Karışımın Helmholtz enerji değişimi
ΔS_{mix}	Karışımın Entropi değişimi
χ	Flory-Huggins Parametresi
δ	Çözünürlük Parametresi
V	Molar Hacim,
ΔE_v	Molar Hacim başına buharlaşma enerjisi
ΔH_v	Molar Hacim başına buharlaşma ısısı
T	Sıcaklık
R	İdeal gaz sabiti
φ	Hacim fraksiyonu
δ_D	Dispersiyon Çözünürlük Parametresi
δ_P	Polarlanabilirlik Çözünürlük Parametresi
δ_H	Hidrojen bağı Çözünürlük Parametresi
$\delta_{HD}, \delta_{Hacc}$	Stefanis-Panayiotou Parametreleri
R_o	Hansen Yarıçapı
R_g	Jirasyon Yarıçapı
A_2	İkinci Virial Katsayı
$\langle s^2 \rangle$	Uçtan Uca Uzaklık
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Kütlesi
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı

[η] İndirgenmiş Viskozite

Kısaltmalar

PMVEMA	Poli(Metil Vinil Eter- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)
PEMA	Poli(Etilen- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit)
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMA	N,N Dimetil Asetamid
DMF	N,N Dimetil Formamid
MEK	Metil Etil Keton
EtAc	Etil Asetat
RED	Bağıl Enerji Farkı (Relative Energy Difference)
HSPiP	Hansen Solubility Parameters in Practice
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infra-Red Spektrumu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SLS	Statik Işık Saçılması

1. GİRİŞ VE TEZİN AMACI

Biyobozunur ve ısıya duyarlı polimerlerin, günlük hayatta yalnızca malzeme olarak değil, tıp ve farmasötik alanları başta olmak üzere, ziraat, mühendislik gibi bir çok alandaki kullanımını zamanla artmıştır. Polimerin büyük bir çoğunluğu sıvı, çözelti veya eriyik halde hazırlanıp işlenir. Bu nedenle bu tarz polimerlerin gerek sulu çözeltilerinde gerekse organik çözücüler içindeki davranışlarının bilinmesi önemli hale gelmiştir. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin, düşük molekül ağırlıklı çözücüler ile hazırlanan çözeltilerinin, karışabilirliklerinin sınırlarını; sıcaklık, bileşim oranlarına, basınca ve diğer etmenlere bağlı olarak bilmek önemlidir[1].

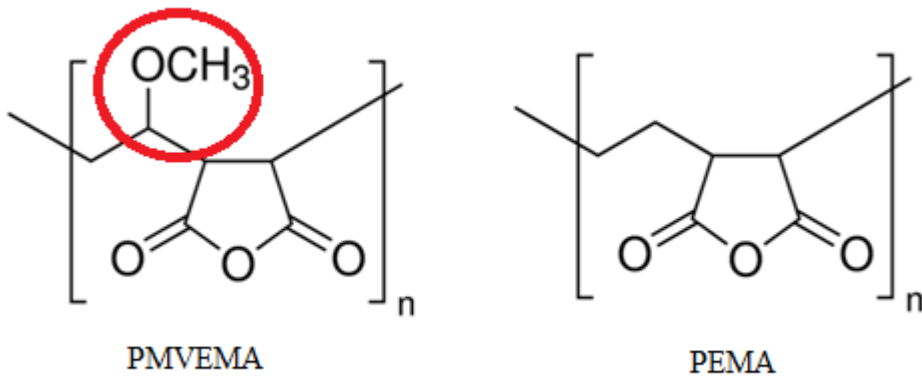
Bu tez çalışması kapsamında, dinamik ve termodinamik davranışları incelenecek olan Poli(metil vinil eter-*ard*-maleik anhidrit) ve Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit), maleik anhidritin suda çözünebilir ve biyobozunur iki farklı kopolimeridir. Bu iki kopolimer, biyomedikal, tıp ve mühendislik alanları başta olmak üzere bir çok alanda kullanımı olan kopolimerlerdir[2,3] Literatürde bu iki kopolimerin organik çözücü içerisindeki çözeltileri için detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

Çözünürlük parametresi, Hildebrand tarafından ortaya atılan ve zamanla bir çok kişi tarafından geliştirilen, çözünen ile çözücü arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eden bir kavramdır. Gelişim süreciyle beraber Çözünürlük Parametreleri ve Kimyasal İlgili Profilleri, başta boya ve kaplama sanayi olmak üzere farmostatik, kozmetik ve polimer çözeltilerini içeren bir çok sistem için kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında ise PMVEMA ve PEMA kopolimerlerinin çözelti davranışlarını incelemek amacıyla Hansen Çözünürlük Parametrelerini baz alarak hesaplama yapan ‘Hansen Solubility Parameters in Practice’ (HSPiP) programı kullanılarak PMVEMA ve PEMA için çözünürlük parametreleri hesaplanmış, onlarca çözücü arasından uygun çözücüler seçilerek bu iki kopolimerin çözelti ve çözeltiden buharlaştırma ile hazırlanmış katı örneklerinin dinamik ve termodinamik davranışları incelenmiştir.

Araştırma grubumuzda yaklaşık 15 yıldır hesaplamalı kimya ve bileşenlerin birbirine karşı olan kimyasal ilgi profillerine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Farklı disiplinlerde bu hesaplamaların anahtar rol üstleneceği bir çok kaynakta ifade edilmektedir. Önceki çalışmalarımızda çok sayıda yaklaşımı (Small, Fedors, Hansen, Askanskii, Hoy, van Krevelen-Hoftijzer) kullanarak gerçekleştirdiğimiz ve kuşkusuz ardından deneysel aşamalarda kullandığımız hesaplama sonuçlarını dikkate aldığımızda Hoy ile van Krevelen-Hoftijzer ikilisinin sonuçlarının son derece uyumlu/tutarlı sonuçlar verdiğini rapor etmiştik[4–6]. Çalışmalarımızda kullandığımız HSPiP programının Hansen'in Hoy ve van Krevelen- Hoftijzer ikilisinin yaklaşımlarını esas alarak hazırlanmış olması bizim için sürpriz bir durum olmadığı görülmüştür.

Çalışma planlanırken, bu iki kopolimer gerek hesaplama gerekse deneysel farklılıkları maleik anhidrite bağlı ko-yapının değişkenliğinin incelenmesi amacıyla seçilmiştir. Maleik anhidrite eklenen ko-yapının birisi polar olan metoksi (PMVEMA) diğeri ise apolar bir yapı olan etilen grubudur. Bilindiği gibi maleik anhidrit grubu üzerinde elektron yoğunluğu oldukça fazladır[7]. Bu yapının yanına eklenen, metil vinil eter grubunun çözünürlük parametrelerine olan etkisi ile etilen grubunun arasında disperiste, polarite ve hidrojen bağı yapma kapasitesi arasındaki farklar tartışılıp deneysel olarak etkileri izlenmiştir. Hesaplamaya uygun çözücüler arasında seçim yapılırken çözücülerin Hidrojen akseptör yapıda olmasına özen gösterilmiştir.



Şekil 1.1. PMVEMA ve PEMA kopolimerleri

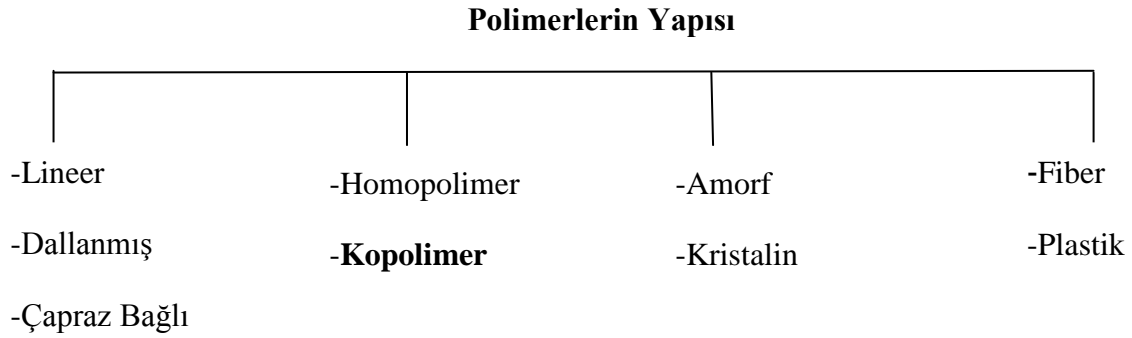
Tezde, PMVEMA ve PEMA kopolimerlerine uygun çözücüler HSPiP programı kullanılarak seçildikten sonra, çözeltileri hazırlanmış ve çözücülerini buharlaştırıldıktan sonra elde katı örneklerle Spektral ve Termal davranışları; çözelti davranışları ise Statik Işık Saçılması, Viskozimetrik yöntemler ve Reolijik yöntemler kullanılarak incelenmiş ve sonuç olarak değişik çözücüler içinde PMVEMA ve PEMA'nın davranışları karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer

Polimer, çok fazla sayıda küçük molekülün(monomer) aralarında kovalent bağ yaparak oluşturduğu makromoleküllerdir.

Polimerler; doğal ya da sentetik olması, polimerin yapısı, polimerizasyon yöntemi , hazırlanış yöntemi ve termal davranışları gibi özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. polimerlerin yapısına göre sınıflandırılması Çizelge 2.1.'de verilmiştir.



Çizelge 2.1. Polimerlerin Yapısına Göre Sınıflandırılması

2.2. Kopolimer

Polimerler bir ya da birden çok monomer kullanılarak sentezlenebilir. Bir polimer yapısında tek bir monomerden (tekrarlayan molekülden) oluşan bir polimer zinciri oluşturmuşsa homopolimer; iki monomerden oluşan bir polimer zinciri oluşturmuş ise kopolimer; üç monomerden oluşan bir zincire sahip ise terpolimer olarak adlandırılır.

Kopolimerler zincir içindeki tekrarlayan birimin diziliş şekline göre kendi içinde sınıflandırılırlar.

-Rastgale (random) kopolimerler: Monomerler zincir boyunca tamamen rastgele (gelişigüzel) dizilirler.

-Ardaşık (alternate) kopolimerler: Monomerler zincir boyunca birbirini peşi sıra(ardarda, sıra ile) takip edecek şekilde dizilirler.

-Blok kopolimerler: Monomerler zincirde bloklar halinde dizilmişlerdir. Blok kopolimerleri, değişken monomer bileşiminde blokların doğrusal bir düzenlemesine sahip olarak tanımlanmaktadır.

-Aşı (graft) kopolimerler: Aşı tarzı kopolimerlerde ise ikinci monomer ana zincir üzerinde yan zincir olarak yer alır[8].

2.3.Kopolimerizasyon

Kopolimerler iki farklı monomerin polimerizasyonu sonucu oluşur. Bu monomerlerin yapı içindeki dizilimi ise kopolimerin türünü belirler[8].

M_1 ve M_2 sistemdeki monomerleri; $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ ise bu monomerlere karşılık gelen radikalleri temsil eder. Buna göre olası 4 reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar ve kinetik eşitlikleri aşağıda verilmektedir.

<u>Reaksiyon</u>	<u>Reaksiyon eşitliği</u>
$M_1\cdot + M_1 \rightarrow M_1M_1\cdot$	$R_{11} = k_{11} [M_1\cdot] \cdot [M_1]$
$M_1\cdot + M_2 \rightarrow M_1M_2\cdot$	$R_{12} = k_{12} [M_1\cdot] \cdot [M_2]$
$M_2\cdot + M_1 \rightarrow M_2M_1\cdot$	$R_{21} = k_{21} [M_2\cdot] \cdot [M_1]$
$M_2\cdot + M_2 \rightarrow M_2M_2\cdot$	$R_{22} = k_{22} [M_2\cdot] \cdot [M_2]$

Kararlı hal(steady state) ilkesine göre $[M_1\cdot]$ ve $[M_2\cdot]$ derişimlerinin sabit kaldığı varsayılır. Bu durum, $[M_1\cdot]$ ve $[M_2\cdot]$ radikallerin oluşma ve harcanma oranlarının eşit olduğu anlamına gelir.

Buna göre;

$$k_{12} [M_1\cdot] \cdot [M_2] = k_{21} [M_2\cdot] \cdot [M_1] \text{ olur.}$$

Monomerlerin harcanma hızları;

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] \cdot [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] \cdot [M_1]$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{22} [M_2\cdot] \cdot [M_2] + k_{12} [M_1\cdot] \cdot [M_2]$$

Eşitlik 2 ve kararlı haller ilkesi kullanıldığında $[M_1\cdot]$ değeri;

$$[M_1\cdot] = \frac{k_{21} [M_2\cdot] \cdot [M_1]}{k_{12} [M_2]} \text{ olur.}$$

Monomerlerin harcanma oranları ise;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{(k_{11} [M_1\cdot] + k_{21} [M_2\cdot])}{(k_{22} [M_2\cdot] + k_{12} [M_1\cdot])} \right) \text{ dir.}$$

$[M_1\cdot]$ değeri eşitlik 6'da yerine konduğunda;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2\cdot] [M_1]}{k_{21} [M_2]} + k_{21} [M_2\cdot]}{\frac{k_{12} k_{21} [M_2\cdot] [M_1]}{k_{21} [M_2]} + k_{22} [M_2\cdot]} \right)$$

Eşitlik k_{21} 'e bölünüp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{\frac{k_{11} [M_2\cdot] [M_1]}{k_{12} [M_2]} + [M_2\cdot]}{\frac{[M_2\cdot] [M_2]}{[M_2]} + \frac{k_{22} [M_2\cdot]}{k_{21}}} \right) \text{ olur.}$$

Burada, k_{11}/k_{12} oranı r_1 ile; k_{22}/k_{21} oranı ise r_2 ile temsil edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right)$$

r_1 ; M_1 radikalının M_2 monomerini zincire katmabilmesinin ; r_2 ise M_2 radikalının M_1 monomerini zincire katabilmesinin bir ölçütüdür. r değeri '*Reaktivlik oranı*' olarak adlandırılır. *Reaktivlik oranı*, polimerizasyon sonrasında oluşacak kopolimerin türünü belirlemede kullanılan önemli bir faktördür. r_1 ve r_2 değerine bağlı olarak kopolimerler 3'e ayrılır[9].

2.3.1.Rastgele (Random) Kopolimerler ($r_1= r_2=1$)

r_1 ve r_2 değerinin 1 veya 1'e yakın olduğu durumlarda her radikal seçimsiz olarak herhangi bir monomeri zincire ekleme eğilimindedir. Polimerizasyon sırasında M_1 biriminin yanına M_2 'nin eklenme olasılığı M_1 ile aynıdır ve bu durum polimer zincirinin büyüme hızını etkilemez. Bu neden ötürü $r_1=r_2=1$ koşulu ayrıca ideal kopolimerizasyon olarak da bilinir.

2.3.2.Ardaşık (Alternate) Kopolimerler ($r_1= r_2=0$)

Ardaşık kopolimerlerin polimerizasyonunda; monomerlerin reaktivlik oranı sıfır veya sıfıra çok yakındır ve çarpım değerleri sıfırı verir. ($r_1=r_2=0$). Bir başka deyişle her monomer kendisinden farklı olan monomer ile reaksiyona girer bu sayede ardaşık kopolimerler elde edilir. Polimerizasyon monomerlerden birisi tükenene kadar devam eder. En iyi ardaşık kopolimerler, hem r_1 değeri hem de r_2 sıfır ya da sıfıra çok yakın olan monomerlerde gözlenir. Maleik anhidrit r değeri 0 olduğundan sıklıkla kullanılan bir kopolimer monomeridir; kendi başına homopolimer oluşturamaz ama ardaşık kopolimer oluşturma eğilimi uygun bir başka monomer ile oldukça yüksektir[10].

2.3.3.Blok Kopolimerler ($r_1 >1 r_2 >1$)

r değerinin 1'den büyük olduğu durumlarda her radikal kendi türündeki monomeri zincire eklemeye çalışır. Aynı monomerin zincire eklenmesi; diğer türdeki monomerin

zincere eklenmesine kadar devam eder ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. Bunun dışında, dışarıdan oluşturulan etkilerle blok kopolimerler tasarlanabilir. Örneğin mekanik etki altında polimer zincirlerinin yaşayacağı bozunma sonrası iki farklı zincirin birbiri ile reaksiyona girmesi sonucu blok kopolimer oluşabilir. Ya da yine iki farklı polimer zincirinin bulunduğu ortamı UV ışınları etkisi altında bırakıp zincirler üzerinde radikaller oluşturarak yeni blok kopolimerler oluşturulabilir. Bunların dışında Canlı(yaşayan) polimerizasyon teknikleriyle birlikte değişik şekilli (fırça, yıldız şekilli kopolimer gibi) blok kopolimerler de sentezlenebilir[1,4].

2.3.4.Graft Kopolimerler

Graft kopolimer ile blok kopolimerler arasındaki en önemli fark zincirin uzama pozisyonu olduğundan blok kopolimerler ile graft kopolimerlerin polimerizasyonu açısından aralarında çok bariz farklar yoktur. İki farklı türdeki monomerlerin zincir sonlarında eklenmesi ile blok kopolimerler oluşurken; graft kopolimerler zincir üzerinde oluşan veya oluşturulan aktif noktalardan monomer eklenmesi ile oluşur. Graft kopolimerlerizasyonunu gerçekleştirmek için çeşitler yöntemler mevcuttur. Eğer polimerizasyonu türü serbest radikal polimerizasyonu ise aşağıda ki durumların gerçekleşmesi dahilinde graft kopolimerler elde edilebilir.

- Doymuş veya doymamış polimere gerçekleşen zincir transferi reaksiyonu
- Fotokimyasal ya da radyoaktif yöntemlerle aktivasyon
- Elektrokimyasal yöntemler

Bu yöntemlerin dışında kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri ile ve/veya anyonik ve katyonik polimerizasyonu yöntemleri ile graft kopolimerler sentezlenebilir.

2.3.5.Kopolimerizasyon Yöntemleri

Kopolimerler, diğer bütün polimerler gibi amacına yönelik olarak bir çok şekilde sentezlenebilir. En yaygın kullanılan yöntem serbest radikal polimerizasyonudur. SRP'de ki rahat polimerizasyon koşulları sayesinde bu yöntem geniş çeşitlilikte fonksiyonel kopolimerler verebilmektedir. Ancak geleneksel SRP kontrolsüz olması nedeniyle polimerizasyon sırasında kopolimerler ile beraber homopolimerler ve

istenmeyen yan ürünler de oluşabilir. Ayrıca SRP'de molekül ağırlığını ve dağılımını kontrol etmek mümkün değildir.

Dış kontroller altında, durdurulabilen ve yeniden başlatılabilen radikalik polimerizasyon tekniği olarak tanımlabilen 'Yaşayan ve Kontrollü Polimerizasyon' tekniklerinin gelişmesi ile ileri gelen yaklaşık 70 yıllık süreçte kontrollü molekül ağırlığı ve dağılımı başta olmak üzere bir çok alanda avantaj sağlamıştır. Bu yöntemler;

- Elektron transfer polimerizasyonu
- NMP: Nitroksit Aracılı Radikal Polimerizasyonu
- ATRP: Atom Transfer Radikal polimerizasyonu
- RAFT: Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transferi yöntemleridir[12].

2.4. Maleik Anhidrit

Maleik anhidrit, yaklaşık 180 yıl önce ilk kez maleik asitin dehidrasyonu sonucu elde edilmiştir günümüzde ise ticari önemi oldukça yüksek bir kimyasaldır. Maleik anhidrit, genel formülü $C_4H_2O_3$ ve elektron alıcı özelliği olan bir monomerdur[13].

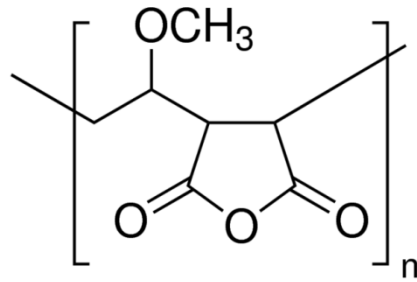
Maleik anhidrit, literatürde homopolimerizasyon yapamayan bir monomer olarak bilinir. Fakat; oldukça kolay bir şekilde kopolimerizasyon ürünleri verir ve kendine özgü yapısı nedeniyle kopolimere 0,5 mol kesirinden daha fazla maleik anhidrit eklenemez[14]. Bu sayede kopolimer ve terpolimerler için oldukça işlevsel bir monomer haline gelmiştir. Elektron alıcı özelliği sayesinde maleik anhidrit, kendisinden daha elektropozitif olan monomerler ile rahatlıkla kopolimerizasyon ürünleri verir. Bu tarz monomeri örneklemek gerekirse; stiren, divinilbenzene, metil vinil eter, etilen, propilen, heptan, vinil asetat, akrilik asit, trans stilbene sayılabilir. Ayrıca maleik anhidrit, konjuge dienler ile ardaşık ya da ardaşığa çok yakın kopolimerler verir[15].

Maleik anhidrit kopolimerleri, serbest radikalik polimerizasyonu[16], elektron transfer kompleksi[17], RAFT[18] ve ATRP[19] gibi yöntemleri ile sentezlenebilir.

Maleik anhidrit, reaktif anhidrit halkası varlığından kaynaklı halka açılma tepkimelerine, su, alkoller ve aminler ile tepkimelere oldukça yatkındır. Bu sayede kolaylıkla modifiye edilirler[20]. Maleik anhidrit kopolimerlerinin başlıca biyomedikal uygulamalarda, kozmetik, deterjanlar bileşenlerinde, kıvamlaştırıcı, viskozite arttırıcı, dağıtıcı ajan olarak kullanılır[21].

2.5. Poli (Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit)

Poli(Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit); metil vinil eter ve maleik anhidritinin başlıca serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen ardaşık kopolimeridir. ‘General Aniline & Film Corp.’ şirketi tarafından *Gantrez AN Resin* adı ile patentlenmiştir. Düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıkları mevcuttur. Suda, belli başlı organik çözücülerde; alkoller, fenoller, aldehytler, ketonlar, piridin, laktamlarda çözünür. Alifatik, aromatik, halojenlenmiş hidrokarbonlarda, etil ester ve nitroparafinlerde ise çözünmez. Amonyak ve aminlerle tepkime verir. Anhidrit grubu suda hidroliz olarak çözünüp dikarboksilik asit oluştururken; alkollerde ise yarı ester oluşturur. PMVEMA, bütün pH skalasındaki değerlerde çözünür. Asit ve alkali çözeltilerde kararlıdır[22]. Bu çok yönlü polimer biyobozunurdur(guinea domuzları için LD50 değeri 8-9g/kg’dır)[23] ve polielektrolit [24] özellikler gösterir. Bu özellikleri sayesinde pek çok kullanım alanı bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Poli(Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit)

PMVEMA'in polimerizasyonu gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan bazıları ise aşağıda verilmiştir.

Ticari kullanımı olan PMVEMA düşük molekül ağırlıklı ardaşık kopolimeri, eşmolar metil vinil eter ve maleik anhidrit monomerleri kullanılarak aromatik çözücüler içinde 50-80°C aralığında kolayca sentezlenebilir. Bu süreç, gerisoğutucu altında maleik anhidrit ve BPO'un benzen içindeki çözeltisine yavaş yavaş metil vinil eterin eklenmesi ile gerçekleşir. Oluşan çökelti ortamdan alınır, yıkanır ve 60°C'de vakum altında kurutulur[13].

Yüksek molekül ağırlıklı PMVEMA elde edesi ise; diklorometanda çözünen aşırı miktardaki metil vinil eterin ve maleik anhidritin, 40-60°C sıcaklıkta, basınç altında başlatıcı olarak lauroil peroksit seçilmesi ile sentezlenebilir. Oluşan kopolimer ortamdan kolaylıkla izole edilirken eter fazlası ise geri kazanılabilir[13].

Laboratuvar ortamında eldesi ise 1-4 dioksan içinde çözünen, toplam derişimleri 3.0 mol/L olan maleik anhidrit ve metil vinil eter monomerlerinin 70°C sıcaklıkta, azot atmosferi altında başlatıcı olarak $5,58 \times 10^{-3}$ mol/L BPO'nun başlatıcı olarak kullanılması ile gerçekleştirilir. Kopolimer, metanol kullanılarak çöktürülür ve benzen ile yıkanır daha sonra 40°C'de vakum etüvde kurutulur[25].

PMVEMA yapısında bulundurduğu anhidrit yapısı sayesinde suda hidroliz olarak çözünür. Anhidrit yapısı, suda çözüldüğünde dikarboksilik asite dönüştüğünden; hidrojen bağı kapasitesinin artması ile daha etkili bir şekilde hidrojen bağı yapar. Bu özelliği, medikal ve tıp alanlarda PMVEMA'e avantaj sağlar. Biyomalzeme olarak kullanımları ile ilgili birkaç örnekler aşağıda sıralanmıştır.

- İnfluenza A ve B virüslerinin yakalanması[26]
- RSV tarzı virüslerin yakalanması[27]
- Bağışıklık sistemi aktivatörü [28]
- Nükleik asit izolasyonu[29]
- Nazal ilaç taşınımı [30]
- Genel olarak virüslerin yakalanması [31]

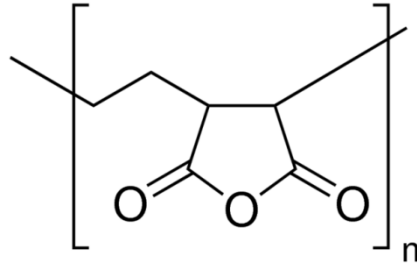
Eczacılık alanında; Kıvamlaştırıcı/viskozite arttırıcı ve dağıtıcı ajan olarak kullanılır. Tekstil sanayinde Haşıl (tekstilde, iplik dayanımını arttırmak için kullanılan çözelti) maddesi, pigmentler için dağıtıcı ajan olarak kullanılırken; madencilikte cevher

kazanımında topaklayıcı olarak, kağıt endistrüsünde boyutlandırmayı geliştirmek için kağıt yapımında çırpıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Metaller ile ligant oluşturma eğilimi sayesinde sulu çözeltilerde metal iyonlarının ayırımında da kullanılır[25]. Bunun dışında sakız hamedesidir[32], gıda paketlemede yapıştırıcı ve protez yapıştırıcısı olarak kullanımı da mevcuttur[22].

2.6. Poli (Etilen-*ard*-Maleik Anhidrit)

Poli Etilen-*ard*-Maleik Anhidrit ardaşık kopolimeri, çeşitli çözücü ve başlatıcı veya γ radyasyonu kullanarak etilen ve maleik anhidrit monomerlerinin, monomer besleme oranlarından bağımsız olarak polimerizasyonu sonucu ardaşık kopolimer vermesi sonucu oluşur[13]. Örneğin; otoklav içinde, yüksek basınç altında (860-950 atm) çözücü varlığı farketmeksizin, 85-100 °C'de sıcaklıkta etilen ve maleik anhidrit monomerlerinin benzoil peroksit başlatıcısıyla polimerizasyonu sonucu oluşur.

Monsanto Chemical Co. tarafından 'EMA resin' adı ile patentlenmiştir ve piyasada anhidrit, asit, sodyum tuzunun düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı formları mevcuttur.



Şekil 2.2. Poli (Etilen-*ard*-Maleik Anhidrit)

Poli Etilen-*ard*-Maleik Anhidrit (PEMA) kopolimeri, içerdiği anhidrit yapısı üzerinden suda hidroliz olarak çözülür. Ayrıca asetonda, piridinde ve dimetilsülfoksitte çözünür. Bilinen çoğu yaygın organik çözücüler de ise çözünmez fakat çözündüğü polar organik çözücülerde ise reaksiyon verir. Amidleşme reaksiyonları sonucu amid veya amonyum tuzlarına, alkoller varlığında ise mono ya da diestere dönüşürler.

Tıpkı PMVEMA gibi PEMA’da tıp, medikal, tekstil, kozmetik, eczacılık sanayinde kullanım alanları mevcuttur. Özellikle elektrospinleme yöntemi ile;

-pH duyarlı, fonksiyonel filmler [33]

-Esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan Nişasta-PEMA blendi ile 3 boyutlu nanofiber ağ yapısı oluşturulabilir[34].

Polielektrot özelliği sayesinde ilaç taşıma sistemlerinde tercih edilir. Antiviral ve antibakteriyel aktivite sağlamak için kullanılır[35]. Çözünmeyen protein ve virüs kompleksi oluşturmak için de kullanım alanı bulur[36].

Bunların dışında PEMA ve türevleri; yapıştırıcılarda, dağıtıcılarda, tekstilde iplik kaplama ve deri kaplamada kullanılır. Eczacılıkta dağıtıcı ajan olarak kullanılırken; kozmetik sanayinde ise saç sprelerinde kullanılır[22].

2.7. Polimerlerin Çözünürlüğü

Herhangi bir polimerin çözünme sürecini anlayabilmek için önce düşük molekül ağırlıklı maddelerin çözünme mantığını da bilmek gerekmektedir. Maddelerin farklı çözücüler içinde çözünürlükleri ile ilgili fiziksel olaylar, çözünen maddelerin ve çözücülerin doğası ile doğrudan ilgilidir. Çözünme olayının gerçekleşebilmesi için, çözünen-çözücü etkileşimini ve çözünen moleküller arasından güçlü çekim kuvvetlerini yenmelidir. Yani düşük moleküllü herhangi madde bir çözücü içinde çözüldüğü zaman, çözünen-çözünen arasındaki etkileşimler çözücü-çözücü arasındaki etkileşimin yerini çözünen-çözücü etkileşimleri alır. Çözücü, çözünen maddenin moleküllerinin etrafına sarar ve çözünme olayı gerçekleşir.

Polimerlerin çözünme olayı ise başta makromoleküler yapıda olmalarından dolayı basit sistemlere göre daha komplekstir. Basit sistemde olan çözücü-çözücü ve çözünen-çözünen etkileşimlerine ek olarak polimerler ayrıca polimerin molekül ağırlığı, viskozitesi ve polimerin yapısı gibi özelliklerden etkilenir. Polimerlerin çözünmesi göreceli olarak yavaş ve iki aşamalı bir işlemdir. Birinci aşamada çözücü molekülleri, polimer yumağına difüz eder. İkinci aşamada ise yumak zamanla iyice açılır ve sistem çözelti halini alır. Bazı durumlarda (polimerin yapısına ve çözücü seçimine bağlı

olarak) ikinci aşama gerçekleşmeyebilir. Yine de polimer-çözücü etkileşimleri, polimer-polimer etkileşimlerinin üstesinden gelebiliyor ise ikinci aşama yavaş da olsa gerçekleşecektir. Fakat çapraz bağlı, kristallik özelliği gösteren ve çok güçlü hidrojen bağına sahip (doğal selüloz) polimerler çözünme özelliği göstermezler. Örneğin vulkanize edilmemiş kauçuk, vulkanize edilmiş kauçuğun şişeceği çözücüde çözünür[9].

2.8. Polimer Çözelti Termodinamiği

Polimer çözeltilerin termodinamik özelliklerinin bilinmesi, kolloid ve yüzey kimyasındaki birçok özel uygulama da dahil olmak üzere birçok işlem ve ürünün tasarımı için önemlidir. Bunlardan bazıları şunlardır;

-Reaksiyona girmemiş monomerlerin, renklendiricilerin, yan ürünlerin ve çözeltinin veya emülsiyon polimerizasyonundan sonra katkı maddelerinin çıkarılması için ayırmaların tasarımı

-Kaplama endüstrisinde sayısız uygulama, örneğin üretim ve uygulama sırasındaki emisyonların kontrolünde, sıcaklığın etkisi ve filmin şişmesi veya atmosferden gazların ve kimyasalların emiliminin etkisi[37].

-Seri üretim ve çevresel kriterleri sağlayabilecek boyalar ve kaplamalar için uygun çözücülerin seçilmesi [38]

-Polimer atıkları için fizikokimyasal yöntemlere dayanan, 'selektif çözünme' adı verilen yeni geri dönüşüm yöntemleri [39]

- Uyumlu polimer blendleri geliştirilerek, gelişmiş polimerlerin tasarımıdır [40].

Bu anlamda bakıldığında, Polimerler Çözelti Termodinamiği ile ilgili temel iki teoremin (kısaca) bilgilerine yer verilmiştir.

2.8.1. Flory-Huggins Alan Teorisi

Polimer çözeltisinin termodinamik özellikleri, çözücünün polimer için olduğu kadar polimerin kendisinde de ne kadar iyi olduğuna bağlıdır. Çözücü ile polimer arasında ki etkileşimde polimerizasyon derecesine dahi etkisi vardır.

Konu polimerlerin çözünlüğü ve bunun termodinamik olarak incelenmesi olduğunda, akla gelen ilk yöntemlerden biri Flory-Huggins Alan Teorisidir. Bu teoriye göre, polimerlerde de tıpkı düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde olduğu gibi iyi bir çözücü ile karıştırıldığında oluşan çözeltilerin serbest Gibbs enerjisi (entalpi ya da entropisi) düşük olur. İyi bir çözücü serbest enerjiyi azaltırken kötü bir çözücü seçimi ise serbest enerjiyi artırır. Fakat polimerlerde hesaplamalar düşük molekül ağırlıklı çözeltilerin ideal çözeltiler gibi kabul edilip yapılamaz. İdeal çözeltiler kanunun başarısızlığı ise çözünen büyük bir polimerik molekülün, daha küçük çözücü molekül ile değiştirilebilir olduğu varsayımıdır ayrıca ideal çözeltiler kanunu aynı zamanda moleküller arası kuvvetleri de ihmal eder ve karışım ısısının (ΔH_{mix}) sıfır olduğu varsayar. Flory-Huggins ise alan teorisi ile bu eksiklikleri gidermeye çalışmıştır[9].

Polimerlerin belirli bir çözücü ile karışabilirliği, Ortalama Alan Teorisi ile açıklanabilir. Bu teori, düşük molekül ağırlıklı sıvıların karışabilirliğini açıklayabilmek için geliştirilen ‘Kafes Alan Teorisinin’ (Lattice Field Theory) bir uzantısıdır. Flory bu teoriyi polimer çözeltilerine uygulanmasına öncülük etmiştir. Kafes zincir teorisinin (lattice chain theory) en basit hali genellikle Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi (Flory–Huggins Mean-Field Theory) olarak adlandırılır. Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi, polimer blendleri, modifikasyonları diblok kopolimerler ve onların homopolimerler ile oluşturulan blendlerini de başarılı bir şekilde tarif eder.

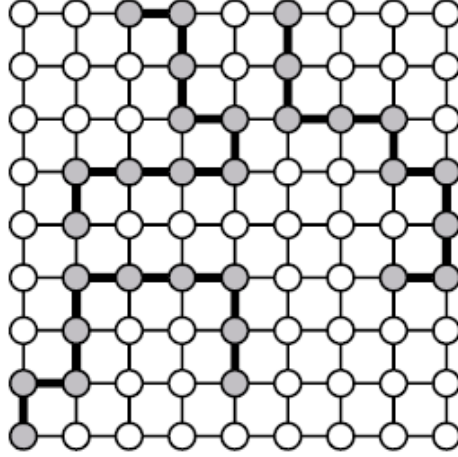
Polimer çözeltileri için Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi, çözünen önceki polimer-çözücü sistemin serbest enerjisini ve çözündükten sonra ki serbest enerjiyi karşılaştırır. İş bu teori kafes modelini kullanarak polimer zincirlerini ve çözücüye düzenler. Şekil 2.4. bu sistemin iki boyutlu halini göstermektedir. Her bir bölge çift bağlara ve boşluklara izin vermeksizin çözücü veya polimer molekülünü temsil eder (n_{site}). Buna göre lineer bir polimer N kadar yeri işgal ederken N-1 kadar da kimyasal bağ mevcuttur. Bu bağın herhangi bir yöne doğru tercihi yoktur. N sayıda monomerden oluşan polimer zincirleri n_p kadar olacak şekilde boşluklara yayılır. Geriye kalan boş alanlar ise çözücü molekülleri ile doldurulur. n_p , Hacim fraksiyonuna ϕ bağlı olarak;

$$n_p = \frac{n_s \phi}{N}$$

n_s , yani çözücü molekülleri ise;

$$n_s = n_{site}(1 - \phi)$$

olarak gösterilir. Bu ifadeler toplu halde Çizelge 2.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Polimer Çözelsi İçin Kafes Modeli (gri bölgeler polimer zincirlerini, beyaz bölgeler ise çözücü temsil eder.)

	Hacim kesri	Molekül sayısı
Polimer	ϕ	$n_p = \frac{n_s \phi}{N}$
Çözücü	$1 - \phi$	$n_s = n_{site}(1 - \phi)$

Çizelge 2.2. Kafes Zincir Modeli

Bu yöntemle göre, karıştırmadan önce, v_{site} 'nin alan başına hacmi olduğu sistemde polimer, $n_p N v_{site}$ kadar hacmini kaplar ve çözücü, $n_s v_{site}$ kadar hacmini kaplar. Toplam hacim karıştırıldıktan sonra değişmez. Bu nedenle, sabit basınç altında çözünmenin

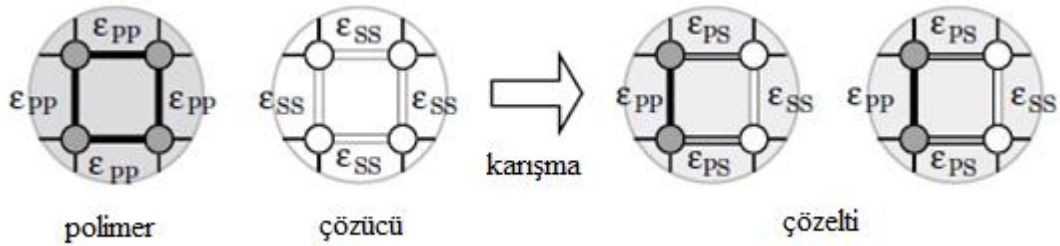
(karışmanın) entalpisi ΔH_{mix} , iç enerjideki değişim ΔU_{mix} 'e; Gibbs serbest enerjisi ΔG_{mix} ise Helmholtz serbest enerji değişimi ΔA_{mix} 'e eşittir.

Flory ve Huggins çalışmalarının devamında alan başına düşen entropi değişiminin ΔS_{mix} hesaplamasını geliştirdi. Bu değer şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{\Delta S_{mix}}{k_B n_{site}} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)$$

2.8.2. χ Parametresi

Çözünmenin/karışımın entropisi, özellikle derişimi düşük sistemler için küçüktür. Bu nedenle, karıştırma/çözünme olayındaki etkileşimler karışabilirliği/çözünmeyi düzenler. Bu etkileşimler van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağı ve dipol-dipol gibi kısa mesafeli etkileşimlerdir. Kafes modeli sadece en yakın komşular arasındaki etkileşimi dikkate alacak bir sisteme sahiptir. Yani yalnızca temas ettiği molekül ile etkileşimde bulunur. Polimer-polimer, çözücü-çözücü ve polimer-çözücü etkileşimlerinin sırasıyla ϵ_{pp} , ϵ_{ss} ve ϵ_{ps} temsil edildiği sistemde etkileşim Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Komşu Polimer ve Çözücü Molekülleri ve Çözünme İşleminde Sonraki Değişimleri

Çözücü ve polimerin birbiriyle etkileşmesi sonucu, temasların sonucunda bölgeler yeniden düzenlenir ve toplam etkileşim enerjisi değişir. Şekil 2.5.'te de bunun iki boyutlu hali görülmektedir.

Çözünme başlamadan önce toplam sekiz alanda dört polimer-polimer etkileşimi ve dört çözücü-çözücü etkileşimi mevcuttur. Çözünmede ise iki polimer- polimer etkileşimi iki çözücü-çözücü etkileşimi ile yer değiştirir ve yeni dört polimer-çözücü etkileşimi oluşmuş olur. Bu sekiz bağın etkileşim enerjileri; $4\epsilon_{pp} + 4 \epsilon_{ss}$ iken $4\epsilon_{ps} + 2\epsilon_{ss} + 2\epsilon_{pp}$ olur. Aralarındaki fark ise $4\epsilon_{ps} - 2(\epsilon_{ss} + \epsilon_{pp})$ 'dir. Yeni oluşmuş her polimer-çözücü etkileşimin değeri $\epsilon_{ps} - (\epsilon_{ss} + \epsilon_{pp})/2$ 'dir. ' χ parametresi' (Flory χ parametresi veya Flory-Huggings χ parametresi olarak da bilinir) ise bu değer Z kafes koordinat sayısı ile çarpımının kBT 'ne bölümüdür.

$$\chi = Z [\epsilon_{ps} - (\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss})/2] kBT$$

pozitif bir χ değeri elde edilmesi oluşan polimer-çözücü etkileşimlerinin, polimer-polimer ve çözücü-çözücü etkileşimlerine oranla daha az tercih edilme eğilimi olduğunu gösterirken; negatif bir χ değerinin elde edilmesi, polimerin çözücü temaslarının tercih edilmesi ve polimerin çözünmesini istemli olduğu anlamına gelir. Genel olarak paydadaki kBT nedeniyle artan sıcaklık ile χ değeri azalır. Ancak bazı polimerlerin karakteristik özellikleri nedeniyle tersi durumlar da gözlenebilir[41].

$\chi > 0$	$\chi < 0$
Polimer-polimer ve çözücü-çözücü etkileşimleri istemlidir.	Polimer-çözücü etkileşimi istemlidir.

Çizelge 2.3. χ Parametresi Değerine Göre İstemlilik Durumu

Flory-Huggins teorisinin sınırlamaları olsa da, amorf bir polimer içeren sıvı fazlar arasındaki denge davranışını tahmin etmek için kullanılabilir. Teori, iki fazın birleştiği kritik çözelti sıcaklığının hemen altında olan bulanıklaşma noktasını (cloudpoint) tahmin etmek için de kullanılır[11].

2.8.3. Flory- Krigbaum Teorisi

Flory-Huggins teorisi düzgün bir kafes işgal durumu için geçerlidir ve derişimi yüksek çözeltiler için uygulanabilir. Seyreltik polimer çözeltileri için ise Flory, Flory-Krigbaum teorisi geliştirmiştir. Flory-Krigbaum teorisine göre, çok seyreltilmiş bir polimer çözeltilisi, gevşek alanlardan veya saf çözücünün araya giren bölgeleriyle ayrılan polimer zinciri bölümlerinin kümelerinden oluşur. Bu bulutların her birinin, merkezde maksimum olan ortalama bir yoğunlukla yaklaşık küresel olduğu ve yaklaşık Gauss fonksiyonunda merkezden uzaklaştıkça azaldığı düşünölmüştür. Bir alan veya işgal hacmi içindeki her molekül, diğer tüm molekülleri dışlama eğilimindedir. Uzun mesafeli termodinamik etkileşimler, böyle bir dışlanmış hacim içindeki bölgeler arasında meydana gelir. Bunu ifade eden terimler K_i ve Ψ_i olarak tanımlanmıştır ve ΔG sıfıra eşit olduğuunda birbirlerine eşit olurlar. Bu koşulların sağlandığı sıcaklık dışlanan hacmin etkilerinin ortadan kalktığı ve polimer molekülünün seyreltik çözeltilerde istifin bozulmadığı sıcaklıktır ve teta (θ) sıcaklığı olarak adlandırılır. Teta sıcaklığı sonsuz ağırlıktaki bir polimerin spesifik bir çözücü ile tamamen karışabildiğı en uygun sıcaklıktır[9].

$$\theta = \frac{K_i T}{\varphi_i}$$

2.9. Çözünürlük Parametresi

2.9.1. Çözünürlük Parametresi Kavramına Giriş

Farmasotikler, kozmetikler, kaplamalar, boyalar ve gıda maddeleri gibi kimyasalların üretimi genellikle çok bileşenli karışımları içerir. Günümüzde, malzemelerin temel fizikokimyasal özelliklerinin öngörölmesi, özellikle çözünmeleri, diğer kimyasallar ile karışabilmeleri, işlem ve ürün kalitesi özelliklerini karşılamak için ve çevre ile olan etkileşimleri konusunda güvenilir yöntemlerin geliştirilmesine büyük ilgi vardır. Bu için; çok sayıda, çok değişkenli doğrusal ya da doğrusal olmayalan kantitatif yapı özellik ilişkisine bağlı yöntemler geliştirilmiştir. Göreceli olarak daha basit ve yaygın kullanılan yaklaşımlardan biri; çözünürlük parametrelerinin hesaplanmasıdır[42].

Çözünürlük parametreleri, başta kaplama ve boya endüstrisi olmak üzere bir çok alanda kullanılır. Bunların birkaçını örneklemek gerekirse; polimerler için uygun çözücü sistemlerinin seçilmesi[43], çözünürlük parametresini kullanarak mikrokürelerdeki ilaç dağılımın tahmin edilmesi ve anlaşılması[44]; kokristal yapıların tahmin edilmesi için[45], kendiliğın jelleşen sistemlerin oluşturulması[46], moleküler baskılı polimerik sistemlerin için polimer ve çözücü seçimi ile polimerden ideal ilaç salımı için öngörölü sistemlerin oluşturulması [5,47] gibi örnekler verilebilir.

Bu bölümde Kohezif Enerji Yoğunluğu ve Çözünürlük Parametreleri kavramı tartışılmış, Hildebrand ve Hansen yaklaşımları başta olmak üzere çeşitli yaklaşımlara ve hesaplama yöntemlerine yer verilmiştir.

2.9.2. Hildebrand Çözünürlük Parametresi

1916'da Hildebrand çözünürlük ve çözücünün iç basıncı arasında bir ilişki ileri sürdü. 1931 yılında Scatchard 'Kohezif Enerjii Yoğunluğu' kavramını Hildebrand denkleminde dahil etti ve 1949 yılında Hildebrand Kohezif Enerjii Yoğunluğu'nun karekökü olan bir çözünürlük parametresi kavramını tanıttı. Apolar çözücüler için çözünürlük parametresi, δ aşağıda gösterildiği gibi birim hacim başına düşen buharlaşma ısısının kareköküne eşittir [11,48].

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2}$$

Burada V, molar hacim, ΔE_v ise buharlaşma enerjisidir. Buharlaşma enerjisi ise ΔH_v nin buharlaşma ısısı, T'nin sıcaklık ve R'nin ideal gaz sabiti olduğu sistemde şu şekilde tanımlanır;

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT$$

Çözünürlük parametresinin orijinal ve sıklıkla kullanılan birimi $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, dir. SI sisteminde ise $\text{MPa}^{1/2}$, dir.

Çözünme olayın termodinamik olarak istemli gerçekleşmesi için, ΔG_m değerinin negatif olmalıdır.

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

Burada, ΔG_m serbest Gibbs enerjisi; ΔH_m entalpi; ΔS_m entropi ve Kelvin cinsinden sıcaklık T 'dir. ΔS_m , genellikle pozitif bir değere sahiptir ve burada sistemin istemli olup olmayacağını ΔH_m değeri belirler. Hildebrand'a göre ise sistemin entalpisi şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta h_m = \varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2$$

Bu eşitlikte, Δh_m , hacim başına düşen entalpiyi; φ_1 ve φ_2 1 ve 2. Bileşenlerin hacim kesirlerini; δ_1 ve δ_2 1. ve 2. bileşenlerin çözünürlük parametreleridir. Δh_m eşitliğine göre $\delta_1 = \delta_2$ olduğunda $\Delta H_m = 0$ oluyor bununla beraber A eşitliğine göre ΔG_m de negatif olur ve karışma işlemi istemli olur. Bu olay bir nevi genel olarak bilinen 'benzer benzeri çözer' ilkesinin de kanıtı olmaktadır. Olaya polimerlerin çözünmesi üzerinden bakacak olursak; polimerin parametresi ile çözücünün çözünürlük parametresi arasındaki farkın karesinin sayısal değeri ne kadar küçük olursa çözünme olayı da o kadar mümkün ve istemli olur.

Hildebrand'ın tek bileşenli çözünürlük parametresi kullanımının kolay olması sayesinde uzun yıllar akademi ve endüstri kullanılmıştır. Fakat Hildebrand parametreleri, sadece apolar çözücüler için geçerliydi ve hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri gibi parametreler hesaplamada yer almıyordu[49].

2.9.3. Hansen Çözünürlük Parametreleri

1967'de Charles M. Hansen, sıvıları bir arada tutan kohezif kuvvetlerin; nonpolar etkileşimler, Hidrojen bağları ve dipol-dipol bağlarının, buharlaşma ile kırıldığını ve bu değerlerin, buharlaşma enerjisinin (ΔE_v) hesaplanmasına katılması gerektiğini öne sürdü. Buna göre Hildebrand çözünürlük parametrelerinin üç alt parametreye ayırmıştır. Bu parametreler ise; atomik dispersiyon kuvveti (δ_D), moleküler dipol-dipol etkileşimleri (δ_P), hidrojen bağı (δ_H) etkileşimleridir. δ_D , δ_P , δ_H ; Hansen Çözünürlük Parametreleri olarak adlandırılır ve toplam çözünürlük parametresi (δ_T) şu şekilde ifade edilir:

$$(\delta_T)^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2$$

Organik maddeler için üç ana tür etkileşim vardır. Bunlardan en genel olanı, literatürde dispersiyon etkileşimleri olarak da bilinen atomlar arası etkileşimlerdir. Bütün moleküller atomlardan oluştuğu için bütün moleküllerde bu kuvvet mevcuttur. Örneğin doymuş alifatik hidrokarbonlar için dispersiyon kuvvetleri tek kohezif kuvvet türüdür ve buharlaşma enerjisinin, dispersiyon kohezif enerjisine eşit olduğu varsayılır. Verilen bir sıvının Hansen parametrelerinin hesaplaması için başlangıç noktası; aynı biçimli (homomorf) veya hidrokarbon eşdeğerinin dispersiyon enerjisinin hesaplanmasıdır[49].

Kalıcı dipol-dipol etkileşimleri, moleküler etkileşimlerdir ve çoğu molekülde bir dereceye kadar bulunur. Dipol moment ise bu etkileşimleri hesaplamak için birincil yöntemdir. Hansen ve Beerbower [50] tarafından geliştirilen basit ve tutarlılığı yüksek bir yöntemle göre şu şekilde hesaplanabilir;

$$\delta_p = 37.4(DM)/V^{1/2}$$

Üçüncü kohezif enerji kaynağı ise hidrojen bağıdır. Bu enerjinin temeli, hidrojen bağları nedeniyle oluşan moleküller arası çekimdir. Alkoller, karboksilik asitler, glikoller ve diğer hidrofilik maddeler, yüksek hidrojen bağı yapma kapasitesine sahiptir. Hansen parametreleri açıklarken Hidrojen bağı parametresinin (δ_H) hesaplamasını, toplam parametreden (δ_T), dispersiyon (δ_D) ve polarlanabilirlik (δ_P) parametrelerinin çıkartılmasıyla yapmıştır. Van Krevelen, Hoy ve Hoftijzer tarafında geliştirilen grup katkıları yöntemi (detaylı olarak bahsedilecek) ile de hidrojen bağı parametresinin hesaplamaları yapılmıştır.

Hansen, Hildebrand Tek Bileşenli parametresinde olduğu gibi, bütün moleküler etkileşimleri bir bütünlük ölçüsü olarak kabul edip enerji yoğunluğunun uyumluluğunu karşılaştırmaktansa, 3-boyutlu bir etkileşim alanında ilgilenilen çözünümleri merkeze alan bir koordinat sistemi oluşturmuştur[51]. Çözücü ve çözünenin arasındaki uzaklık R_a olarak tanımlanır ve şu şekilde hesaplanır:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 - (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 - (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2}$$

verilen eşitliğe ek olarak Hansen, Bağlı Enerji Farkını (Relative Energy Difference, RED) tanımlamıştır. RED, R_a 'nın Hansen yarıçapı olarak adlandırılan R_o 'a bölünmesiyle elde edilir. Hansen Yarıçapı, R_o ; çözünmeye izin verilebilen yerlerde erişilebilecek en büyük R_a değeridir.

$$RED = \frac{R_a}{R_o}$$

RED değeri 0'a eşit ise herhangi enerji farkı yoktur. RED değerinin 1'den küçük olması polimer ve çözücü arasında yüksek bir etkileşim olduğuna; 1'e eşit ya da yakın bir değer olması sınır koşul; 1'den büyük olması ise düşük çözünme eğilimi gösterir[52].

2.9.4. İki Bileşenli Çözünürlük Parametreleri

Hansen 3 bileşenli parametrelerinin dezavantajlarından birisi, polimer ve çözücü etkileşimlerinin, 3 boyutlu grafikler olarak gösterilmesidir. Ama pratikleşme açısından Hansen yöntemi iki boyutlu grafiklere de indirgenmiştir.

1971 yılında Bagley ve grubu, δ_p ve δ_D (polarlanabilir ve dispersiyon) etkilerinin, sisteme benzer etkiler gösterdiğini ve bu etkilerinin δ_H (Hidrojen bağı) etkisinden farklı olduğunu savunmuştur. δ_p ve δ_D 'nin δ_v ile temsil edileceğini söyleyip şu şekilde formalize etmiştir;

$$\delta_v = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_p^2}$$

Elde edilen δ_v verileri δ_H 'e karşı grafiğe konular ve iki boyutlu grafiğe aktarılır bu diyagram türü ayrıca Bagley Diyagramı olarak da bilinir.

δ_v - δ_H ikili sistemiyle beraber bir çok ikili bileşenli çözünürlük sistemi daha önerilmiştir. Bunlardan bazıları; 1971 yılında Chen tarafından önerilen δ_H - χ diyagramı; 1974 yılında Henry tarafından önerilen δ_p - δ_H diyagramı, Hoernschemeyer(1974) tarafından önerilen δ - δ_H ve δ - δ_a diyagramlarıdır. δ_a ise δ_p ve δ_H etkilerinin ortak gösterimidir[48].

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_H^2}$$

2.9.5.Çözünürlük Parametre Değerlerini Hesaplamala Yöntemleri

Çok az sayıda çözücünün çözünürlük parametresi bileşenleri, δ_D , δ_P ve δ_H ile bunların kombinasyonlarını içeren δ_a ve δ_v değerleri deney yaparak elde edilmiştir. Ayrıca polimerler açısından bakıldığında, polimerlerin uçuculuğu ve buna bağlı olarak da buharlaşma enerjisi değerleri olmadığı için Hildebrand yöntemine göre hesaplamaları yapılamamıştır. 1967 yılında Hansen, deneysel o yöntemler ile bazı polimer ve çözücüler için veri elde etse de gelişen süreç ile beraber bir çok tahmini hesaplama yöntemleri gelişmiştir[43].

2.9.5.1. Grup Katkıları Hesaplamala Yöntemleri

Grup katkıları yöntemi, 1976'da Hoftijzer ve Van Krevelen tarafından 1985'te ise Hoy tarafında geliştirilen yöntemler serisidir ve Hansen'in 3 bileşenli yöntemi baz alınarak yapılmıştır.

Hoftijzer ve Van Krevelen Grup katkıları yöntemine göre δ_D , δ_P ve δ_H 'nin hesaplamaları şu şekilde yapılır:

$$\delta_D = \frac{\sum F_{di}}{V}$$

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{Pi}^2}}{V}$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{Hi}}}{V}$$

Burada F_{di} dispersiyon kuvvetini; F_{Pi} polar etkileşimleri gösterirken, E_{Hi} hidrojen bağı enerjisi; V ise molar hacmi gösterir.

Hoy'un yöntemi ise Hoftijzer ve Van Krevelen yöntemlerinden farklıdır. Hoy'un sistemi dört ilave molar fonksiyon bulundurur.

$$F_t = \sum N_i F_{ti}$$

$$F_p = \sum N_i F_{pi}$$

$$V = \sum N_i V_i$$

$$\Delta_T = \sum N_i \Delta_{Ti}$$

Burada F_t , molar çekim fonksiyonu, F_p , polar bileşen, N_i , yapısal birim sayısı, Δ_{Ti} ise Lyderson düzeltmesi olarak bilenen ideal olmayan koşullar için kullanılan yardımcı bir fonksiyondur. Bu Lyderson düzeltme değeri düşük molekül ağırlıklı sıvılar için türetilmiştir. Hoy ise bu düzeltme faktörünü geliştirerek amorf polimerler için ayrı bir $\Delta_T^{(p)}$ türetmiştir.

$$\alpha^{(p)} = \frac{777 \Delta_T^{(p)}}{V}$$

ve

$$n = \frac{0,5'}{\Delta_T^{(p)}} \text{ dir.}$$

Bu eşitliklerde α , moleküler agresyon katsayısı; n ise polimerin zincirinde tekrar eden etkin ünitelerin sayısıdır.

Son olarak polimerlerin, toplam ve alt çözünürlük parametrelerinin hesabını şu şekilde göstermiştir.

$$\delta_T = \frac{F_t + B/n}{V}$$

$$\delta_p = \delta_T \left(\frac{1}{\alpha^{(p)}} + \frac{F_p}{F_t + B/n} \right)^{1/2}$$

$$\delta_H = \delta_T \left(\frac{\alpha^{(p)} - 1}{\alpha^{(p)}} \right)^{1/2}$$

$$\delta_D = (\delta_T^2 - \delta_H^2 - \delta_P^2)^{1/2}$$

Görüldüğü üzere Hoy yarı deneysel yöntemler kullanarak toplam ve alt çözünürlük parametrelerini hesaplamayı başarmıştır[43,48].

Bu iki yönteme ek olarak, Askadskii (2003), molar hacim yerine van der Waals Hacmi, grup katkıları yerine ise atomik katkıları tercih eden bir hesaplama yöntemi sunmuştur[53]. Stefanis ve Panayiotou ise Hidrojen bağı parametresini, asidik ve bazik bileşenlere bölen bir yaklaşım sunmuşlardır[42].

2.9.6. HSPiP

Tez kapsamında PMVEMA, PEMA ve çözücülerin, çözünürlük parametre değerlerinin hesaplamaları, Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) programı kullanılarak yapılmıştır. Bu program, Steven Abbott, Charles M. Hansen and Hiroshi Yamamoto tarafından geliştirilen ve Hansen'in 3 boyutlu çözünürlük parametrelerini baz alarak hesaplama yapan bir bilgisayar programıdır. HSPiP, hesaplamalarını Hofstijzer, van Krevelen ve Hoy'un hesaplamalarının yanısıra Stefanis ve Panayiotou'nun düzeltmeleri gibi yeni nesil hesaplama yöntemlerini de kullanmaktadır[54].

2.10. Işık Saçılması

Işık saçılmasının en basit haliyle tanımı şu şekilde yapılabilir; ışık küçük bir nesneye (molekül veya partikül olabilir) çarptığında iki olasılık mevcuttur. Işık nesneye çarptığında, ışık o nesne tarafından soğuruluyor ise bu olay absorpsiyon olarak adlandırılır. Eğer ışık o nesneye çarptığında yönünü değiştiriyorsa bu olay saçılmadır. Bu olaydan yararlanarak çözücü içindeki polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, jirasyon yarıçapı, ikinci virial katsayı değeri, hidrodinamik yarıçapı, difüzyon katsayısı gibi değerler bulunabilir.

Hidrodinamik yarıçap ve difüzyon katsayısı Dinamik Işık Saçılması (DLS) yöntemi ile; ikinci virial katsayı, jirasyon yarıçapı ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise Statik Işık Saçılması (SLS) yöntemi ile bulunabilir.

Her iki yönteminde uygulanabilmesi için bazı gereklilikler vardır. Örneğin; ölçümü yapılacak çözeltinin derişimi yeteri kadar yüksek olmalıdır. Polimerin moleköl ağırlığı azaldıkça çözeltinin derişimi arttırılmalıdır. Polimer çözeltisi berrak olmalıdır ve lazer kaynağından gönderilecek ışınının dalga boyunda absorbsiyon yapmamalıdır. dn/dc değerleri bilinmelidir. Ek olarak DLS yönteminde çözeltinin sıcaklığı ve belirlenen sıcaklık değerinde çözücünün viskozite değeri bilinmelidir.

Dinamik Işık Saçılması yönteminde, ölçüm sadece bir saçılma açısından yapılır. Bu tek ölçümden çözülmüş parçacıkların difüzyon katsayısı veya difüzyon katsayı dağılımı elde edilebilir. Bu değerden yola çıkarak, çözeltinin viskozitesi ve sıcaklık değerleri kullanılarak polimer çözeltisinin hidrodinamik yarıçapı (yani partiköl ebatları değeri) yorumlanabilir. Statik Işık Saçılması (SLS) yönteminde ise ölçüm 30-150 derece arası açı değerlerinde çoklu olarak yapılabilir.

Statik Işık Saçılması (SLS) yöntemi, polimer çözeltilerinin optik heterojenitesine dayanır, ölçüm 30-150 derece arası açı değerlerinde çoklu olarak yapılabilir ve 1944 yılında Peter Debye tarafından geliştirilmiştir.

Günümüzde ise, SLS yöntemi için monokromatik bir lazer kaynağı kullanılır. Bu ışık kaynağı polimerin bulunduğu seyreltik çözeltiden geçer ve ışık saçılıma uğrar. Bu saçılma iki şekilde olabilir; Rayleigh Saçılması (Elastik saçılma) ya da Raman Saçılması (Elastik olmayan saçılma). Rayleigh Saçılmasında, lazer kaynağından gönderilen ışık ile saçılan ışık aynı dalga boyundadır; Raman saçılmasında ise gönderilen ışık, tanecikler tarafından belli bir miktar soğurulur ve ışığın dalga boyu değişir. Raman Saçılması, Rayleigh Saçılmasına göre oldukça az gözlemlendiği için ihmal edilir ve Rayleigh Saçılması ile Rayleigh denklemleri Işık Saçılması yönteminin temeli olarak kabul edilir. Buna göre saçılan ışığın şiddeti saçılma parçacıklarının kutupsallığı ve moleköl ağırlığı ile orantılıdır ve aşağıdaki denklem ile hesaplamaları yapılır.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \frac{1}{P_{\theta}}$$

Burada,

C= Polimer çözeltisinin derişimi

A₂= İkinci Viral Katsayı

M_w= Ağırlıkça Ortalama Molekül ağırlığı

R_θ= θ açısındaki Rayleigh Oranıdır ve şu şekilde formülize edilir;

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} l^2}{I_0} = Kc(1 + \cos^2 \theta) M_w$$

ve I_θ; Saçılan ışığın şiddetini,

I₀; Gelen ışığın şiddeti,

l ise; saçılma kaynağından moleküle olan uzaklıktır.

Kc sabiti ise şu şekilde tanımlanır:

$$Kc = \frac{2\pi^2 n_1^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

λ= Dalga boyu

N_A= Avagadro Sayısı

n₁= Çözücün refraktif indeks değeri

dn/dc = polimerin refraktif indeks değerinin derişime göre olan değişimidir.

Saçılma Faktörü olarak adlandırılan P_θ, θ açısında ölçülmüş R_θ değeri ile sıfıra ekstrapole edilmiş R_{0°} değerine oranıdır (θ=0°'da).

$$P_{\theta} = R_{\theta} / R_{0^{\circ}}$$

θ=0 iken P_θ=1'e eşittir. θ açısının değeri arttıkça P_θ saçılma faktörünün değeri azalır.

Saçılma Faktörü, Jirasyon yarıçapı ve moleküllerinin şekiline bağlıdır.

Zimm methoduna göre, Rayleigh denkleminde bulunan 1/P_θ değeri şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{1}{P_{\theta}} = 1 + \frac{R_g^2 16\pi^2 n_1^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Burada R_g ; jirasyon yarıçapıdır.

q , saçılma vektörü olarak tanımlanır ve şu şekilde ifade edilir:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Yine Zimm methoduna göre, Kc/R_θ dataları $\sin^2(\theta/2) + Kc$ verilerine karşı grafiğe aktarılır ve derişim ($C \rightarrow 0$) ve ya saçılma vektörü olan q , ($q \rightarrow 0$) sıfıra ekstrapole edilerek Zimm eğrisi çizilir. Çizilmiş olan Zimm eğrisinin kesim noktasından, polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı; eğrinin eğiminden ise A_2 yani ikinci viral katsayı değeri hesaplanabilir[11,41,55].

Zimm eğrisinin sonuç vermediği (doğrusal olarak çizilemediği) durumlarda ise Berry ya da Guiner eğrileri çizilebilir. Bu Berry eğrisinde $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ verilerine karşılık $q^2 + Kc$ verileri grafiğe aktarılırken; Guiner eğrisini elde etmek için $\ln(Kc/R_\theta)$ 'ye karşı $q^2 + Kc$ grafiğine veriler aktarılıp eğrileri çizilir.

2.11. Termal Yöntemler

Termal analiz, bir polimer numunesinin bir özelliğinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi olarak basit bir şekilde tanımlanabilir. Termal analiz teknikleri ağırlık değişimine bağlı olarak statik veya dinamik olarak ve enerji değişimine bağlı olarak sınıflandırılabilir. İsobarik ve izotermal ortamlarda ağırlık değişimini inceleyen yöntemler statik; termogravimetri (TGA) ve türev termogravimetri (DTGA) ise dinamik yöntemlerdir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), enerji değişimine bağlı termal yöntemlerdir[55].

Bu tez kapsamında kullanılacak termal analiz yöntemi DSC olarak seçilmiştir. DSC'de ısı akışı, belli bir zamanda sıcaklık değişimine karşı ölçülür. Elde edilen termogramdan; camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c) gibi veriler elde edilebilir. Bu teknik ayrıca oksidasyon ve bozunma gibi kimyasal reaksiyonların takibinde de kullanılır[56].

Bir polimerin T_g değeri, endotermik bir kaymanın sonucu olarak gözlemlenebilir. T_m değeri, katıdan sıvı durumuna bir değişime karşılık geldiğinden, bu geçiş DSC eğrisinde endotermik bir pik ile gözlemlenebilir. Erime pikinin genişliği, kristallinite hakkında bilgi verir ve T_m 'den sonra ise degradasyon sıcaklığı gözlenir. T_d geçişi ekzotermik veya endotermik olabilir[57].

2.12. Viskozimetrik ve Reolojik Yöntemler

Viskozimetrik ve reolojik yöntemler, polimer çözeltilerinin yapısını ve özelliklerini incelemek için kullanılan temel analitik yöntemlerden birisidir. Reoloji, katılar için esneklik ve plastikliği içerirken sıvılar için viskozite ölçümlerini içerir. Viskozite ise bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Çözelti halinde ki bir polimerin düşük derişimlerinde bile, çözeltinin çözücüsüne oranla viskozitesi önemli bir ölçüde artar. Bunun başlıca nedeni, polimerlerin olağandışı büyüklüğü, şekli ve çözeltilerinin niteliğidir. Polimerlerin viskozite ölçümleri sonucunda, polimerin viskoziteye mol kütlesi, moleküler ağırlık dağılımı ve diğer malzeme karakterizasyon özellikler hakkında bilgi edinilebilir[9].

Bir sıvının viskozitesi kapiler üzerinde belirli iki nokta arasındaki V hacmindeki sıvının t sürede akmasına bağlı olarak ölçülür. Bir sıvının viskozitesi, Poiseuille bağlantısına göre;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi p r^4}{8\eta l_c}$$

olarak verilebilir. Burada V hacim (cm^3), t saniye cinsinden zaman, p hidrostatik basınç (dyn/cm^2), r kapilerin çapı (cm), l ise kapilerin uzunluğunu (cm) temsil eder. η ise viskozitedir ve birimi poise (p)'dur. Seri ölçümler yapılırken aynı viskozimetre, aynı hacim değeri ile çözücü ve çözeltinin viskozite ölçümleri için kullanırsa V,l,r değeri aynı ve p değeri ise yaklaşık olarak aynı olur. Ölçüm esnasında çözücüye ve çözeltiliye bağlı değişen t yani zaman değeri olur. Poiseuille bağlantısı çözücü ve çözelti için ayrı ayrı yazılıp oranlanırsa bağıl (relatif) viskozite değeri, çözücünün(t_0) ve çözeltinin kapilerden akış süresine endekslenmiş olur.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Kullanım rahatlığı açısından ve çözelti üzerinde polimer derişiminin etkisinin daha iyi takip edilmesi için ise spesifik viskozite kullanılır. Spesifik viskozite;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

olarak gösterilir. Spesifik viskozite, çözültideki polimer derişiminin artmasıyla meydana gelen viskozitedeki artışın bir ölçütüdür. η_{sp}/c oranı, polimerin bağıl viskoziteyi arttırma kapasitesinin sonsuz seyreltmeye bağı bir ölçüsüdür ve indirgenmiş viskozite, $[\eta]$ olarak adlandırılır ve birimi cm^3/g 'dir.

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Seyreltik çözültüler için, spesifik viskozitenin polimer derişimi ile olan ilişki ise Huggins bağıntıya verilir;

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Burada k' Huggins katsayısıdır ve derişime ve viskozimetrenin özelliklerine bağı olarak değışkenlik gösterir. Polimerler için k' değıeri 'iyi çözücülerde' 1/3 gibi bir sayısal değıere sahipken 'kötü çözücülerde' 0,5-1,0 arasında sayısal değıere sahiptir[58,59].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının ilk adımında, Poli Metil Vinil Eter-alt-Maleik Anhidrit ve Poli Etilen-alt-Maleik Anhidrit polimerlerinin HSPiP programı kullanılarak çözünürlük parametreleri (Kohezif Enerji Yoğunlukları) değerleri ve bu kopolimerlere uygun çözücüler bulunmuştur. Sonrasında, seçilmiş çözücülerin FTIR ve DSC analizleri için 4g/dl'lik derişime sahip kopolimer çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler petri kaplarına dökülerek çözücülerini buharlaştırılmıştır (casting). Katı örneklerin FTIR ve DSC analizleri gerçekleştirilmiş ve kopolimerlerin çözelti davranışlarını gözlemek için ise, derişime bağılı olarak viskozite; sıcaklığa bağılı olarak reometri analizleri yapılmıştır. Çözelti davranışlarını gözlemek için jirasyon yarıçapı, uçtan uca uzaklık ve ikinci virial katsayı gibi büyüklüklerin değışiminin belirlenmesi için statik ışık saçılması(SLS) yöntemleri kullanılmıştır.

3.1. Materyal

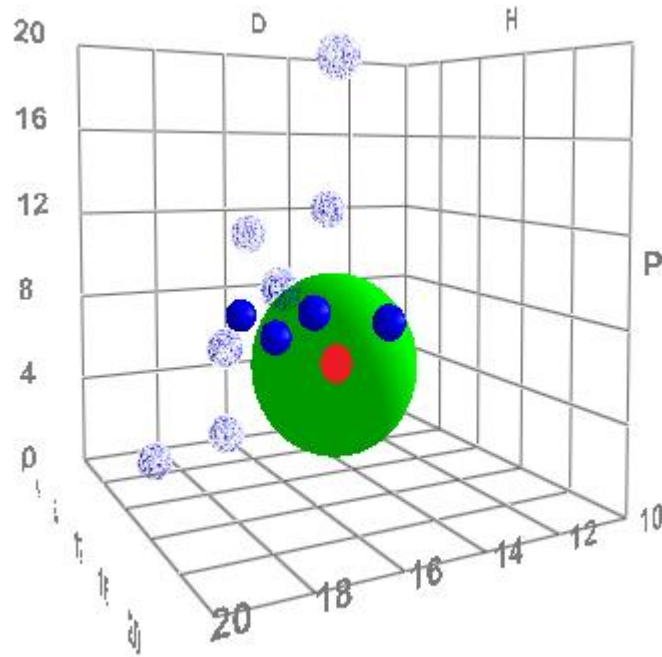
Tez çalışmasında kullanılan; Poli(Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit) ($M_w \approx 216.000$ g/mol,) ve Poli(Etilen-ard-Maleik Anhidrit) ($M_w: 100.000-500.000$ g/mol) Aldrich Chemistry; N-N,Dimetilformamid (DMF), N-N,Dimetilasetamid (DMA) ve Aseton Merck; Dimetilsülfoksit (DMSO), Etil asetat (EtAc) Sigma-Aldrich, Metil Etil Keton (MEK) ise Riedel-de Haën üretimi kimyasallardır.

3.2. Deneysel Yöntemler

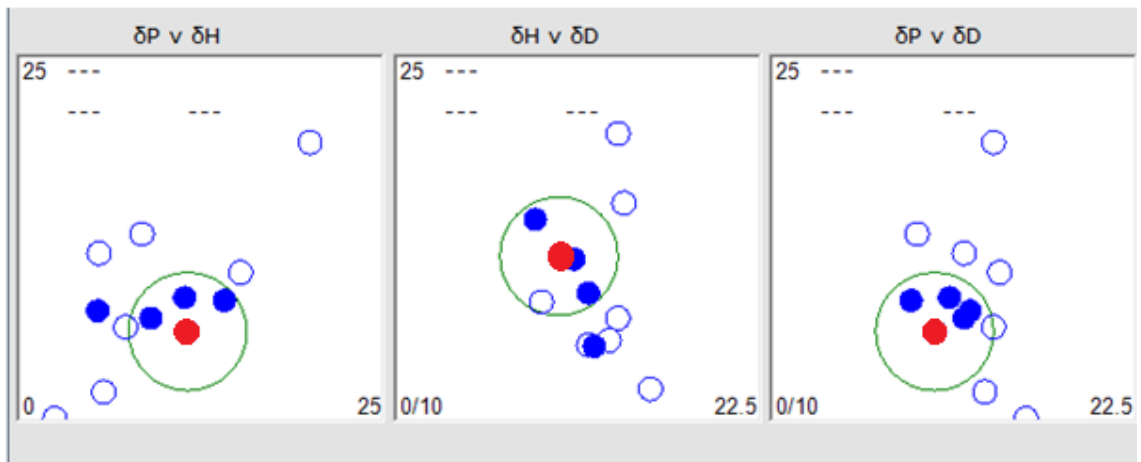
3.2.1. Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

Genel bilgiler kısmında da bahsedildiğı gibi, çözünürlük parametrelerinin hesaplamalarında çok sayıda yöntem/yaklaşım kullanılmaktadır. Bu hesaplamalar, zaman zaman doğrudan bir hesap makinası kullanılarak da hesaplanabilir ancak bu yolla gerçekleştirilen hesaplamalarda ciddi bir hata payı oluşur. İlgili bilgisayar programlarının gelişmesiyle birlikte, uygun programlar/hesaplamalar seçilerek daha güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Hansen Solubility Parameters in Practice, HSPiP programı bu alanda bilinen/uygulanan programlardan biridir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan HSPiP programı Steven Abbott, Charles M. Hansen ve Hiroshi Yamamoto tarafından geliştirilmiş bir programdır. Program (protokol gereği) güncellenmekte ve yapılan en son güncellemeye göre (2018 son güncellemesidir) hesaplama adımları gerçekleştirilmektedir. Programın 5.1.08. sürümü, hesaplama yazılımı, e-kitap ve polimerlere, organik maddelere/çözücülere ait dataları içermektedir. Yazılım sayesinde, istenilen polimer için uygun çözücü ve/veya çözücü karışımlarını içeren 3 boyutlu diyagram kolaylıkla çizilebilir. 3 boyutlu (δ_P - δ_H - δ_D) diyagramların kullanımı (izlemede pratik açıdan zorluklar çıkarabildiği için) ayrıca 2 boyutlu (δ_P - δ_H , δ_P - δ_D , δ_H - δ_D) diyagramları da oluşturulabilmektedir.



Şekil3.1. HSPiP 3 Boyutlu Diyagramı



Şekil 3.2. HSPiP 2 Boyutlu Diyagramı

Şekil3.1.'de ve Şekil 3.2.'de 3 boyutlu ve 2 boyutlu diyagramlar gösterilmiştir. Merkezde, hedef molekül veya polimer yer alırken etrafında hedefe uygun olan veya olmayan çözücüler yer almaktadır. Buna göre, Hansen Çapı olarak tanımlanmış bölgede kalan çözücüler hedef polimer için, 'iyi çözücü'; dışarıda kalan çözücüler ise 'kötü çözücü' olarak tanımlanır.

Herhangi bir kimyasal için çözünürlük parametreleri, molekül ağırlığı, erime ve kaynama noktası, yoğunluk, refraktif indeks değerlerinin hesaplaması, programın 'DIY' kısmına o kimyasala ait SMILES ya da In ChI numarası yazılarak yapılır. Şekil 3.3.'te, örnek olarak seçilen maleik anhidritin, SMILES kısmı yeşil çerçeve içinde; çözünürlük parametreleri mor çerçeve; kimyasal ve fiziksel özellikleri ise kırmızı çerçeve içinde gösterilmiştir.

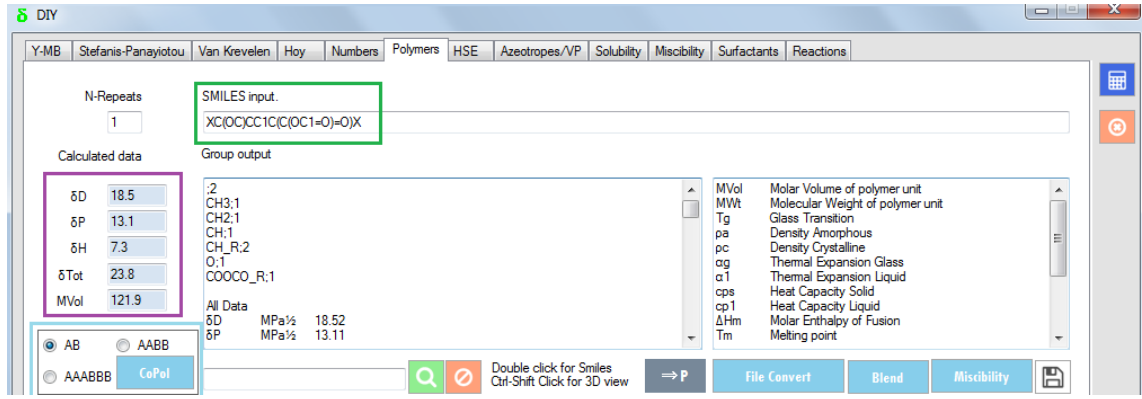
The screenshot shows the HSPiP software interface. The input field contains the SMILES string C1=CC(=O)OC1=O. The software has identified the compound as Maleic Anhydride (C4H2O3) with a database match of 980. The calculated parameters are as follows:

Parameter	Value
δD	19.4
δP	16.0
δH	9.6
δHD/A	0.3/8.3
δTot	27.0
MP °C	36.5
BP °C	186.0
RI	1.473
Density	1.27
MVol	77.2
MWt	98.1

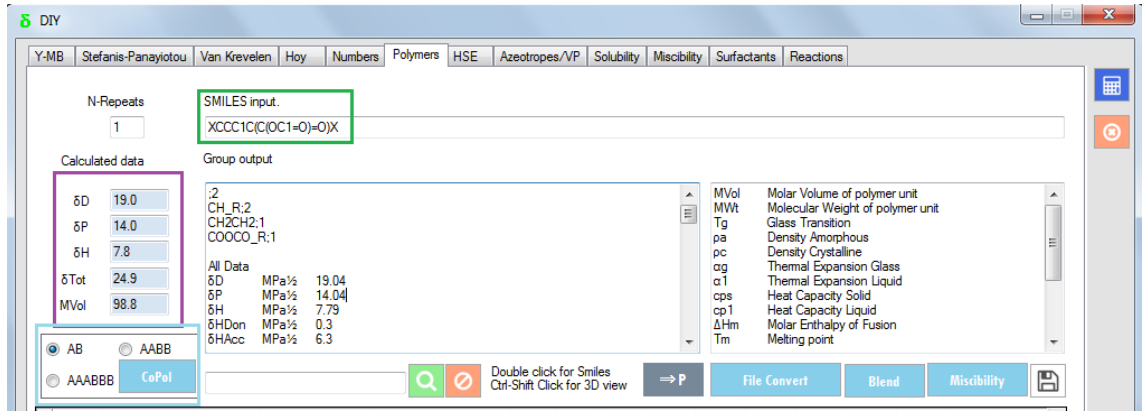
Şekil 3.3. Maleik Anhidritin HSPiP Programına Göre Hesaplama Gösterimi

3.2.1.1. PMVEMA'in ve PEMA'in Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması

Gerek PMVEMA için gerekse PEMA için literatürde SMILES kodu bulunmamaktadır. Ama HSPiP programında 'polymers' bölümü seçilip, 'kopolimer oluştur' bölümünden gerekli seçimler yapılarak PMVEMA ve PEMA için SMILES kodu oluşturulmuştur. PMVEMA için SMILES kodu: XC(OC)CC1C(C(OC1=O)=O)X; PEMA için ise: XCCC1C(C(OC1=O)=O)X'tir. Şekil 3.4.'te ve Şekil 3.5.'te sırasıyla PMVEMA için ve PEMA için çözünürlük parametre değerleri ve fiziksel özelliklerin dökümü verilmiştir.



Şekil 3.4. PMVEMA'nın Çözünürlük Parametreleri



Şekil 3.5. PEMA'nın Çözünürlük Parametreleri

3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri, Thermo Fisher Scientific- Nicolet iS5 cihazı kullanılarak ATR eklentisi ile her bir spektrumun $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında olacak şekilde 4.000 cm^{-1} ayırıcılık ve 32 sayımla yapılmıştır. Spektrumlar OMNIC programı kullanılarak yorumlanmıştır.

3.2.3. Viskozite

Viskozite analizleri $30,0^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,1$) sıcaklıkta, çözeltilerin başlangıç hacmi 20mL; başlangıç derişimleri 0,8g/dL olacak şekilde Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan viskozimetre daha önce kullanılmış ve kinetik enerji kontrolü yapılmış bir viskozimetredir.

3.2.4. Reometre

Reolojik analizler, Anton Paar-MCR301 kullanılarak 25°C- 40°C (sıcaklık artışı 0,3 °C /dk olacak şekilde) aralığında sıcaklık taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kayma oranı $10s^{-1}$; plakalar arası boşluk $d=0,104nm$ ve tarama sayısı 200 olarak ayarlanmıştır. Plaka çapı 50mm ve açısı 1 derecedir.

3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Örneklerin DSC analizleri, TA DSC Q2000 cihazı kullanılarak, alüminyum pan içerisinde, $10^{\circ}C/dk$ 'lık ısıtma hızı ve $50mL/dk$ 'lık akış hızı ile azot atmosferinde PMVEMA için $20-200^{\circ}C$ arasınada; PEMA için ise $20-300^{\circ}C$ arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen termogramlar, TA Instruments Universal Analysis 2000 programı kullanılarak yorumlanmıştır.

3.2.6. Statik Işık Saçılması

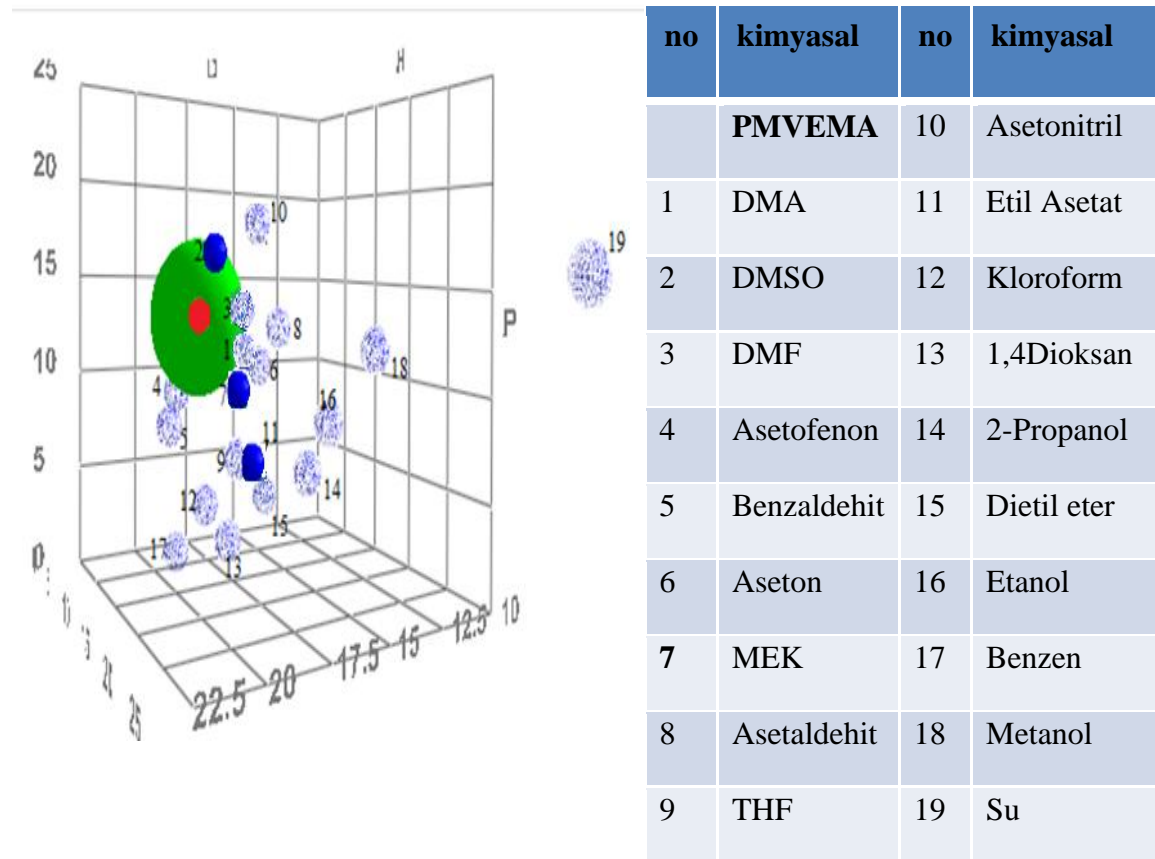
PMVEMA ve PEMA kopolimerlerinin statik ışık saçılması (SLS) çalışmalarında, her iki kopolimer için farklı çözücülerde, sırasıyla ikinci viral katsayı (A_2), jirasyon yarıçapı (R_g) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w) hesaplanması için yapılan SLS analizleri Malvern CGS-3 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için, PMVEMA kopolimerinin Etil asetat, DMSO ve Metil Etil Ketonda ; PEMA kopolimeri için ise, DMA, DMSO, DMF ve Asetonda stok çözeltilerinin derişimi $30mg/mL$ olacak şekilde hazırlanmış, sırası ile 30.0 , 22.5 , 15.0 ve $7.5 mg/mL$ derişimlerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında ışığın $30^{\circ}-150^{\circ}$ aralığında $10'$ ar derecelik açı farklarında, her açı 10 saniye süre ile örneklere gönderilecek şekilde ve üçer kez tekrarlanarak elde edilmiştir. Farklı çözücü ve farklı derişim değerlerinde refraktif indeks ölçümleri (dn/dc) Refraktometre (Schmidt+Haensch ATR W2) kullanarak yapılmıştır. Işık saçılma parametre ve karakterizasyon adımları $30^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmiş, sonuçlar Berry ve Guiner yaklaşımına göre değerlendirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

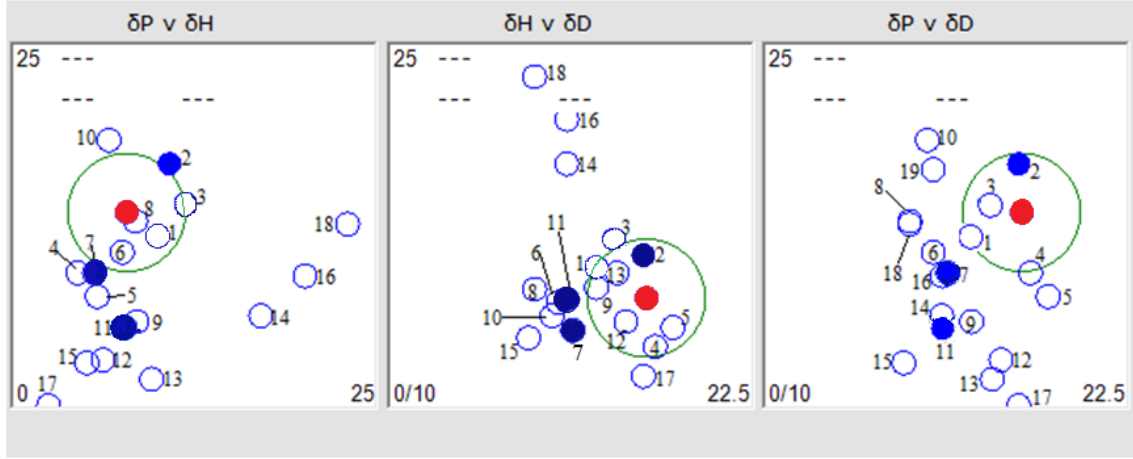
4.1. Çözücü Seçimleri

4.1.1. Poli (Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit) İçin Çözücü Seçimleri

HSPiP programı kullanılarak SMILES numarası XC(OC)CC1C(C(OC1=O)=O)X olan PMVEMA için Hansen Çözünürlük parametreleri $\delta_D=18,5$; $\delta_P=13,1$; $\delta_H=7,3$; toplam çözünürlük parametresi $\delta_T=23,8$; Stefanis-Panayiotou Parametreleri, $\delta_{HD}=0,1$ ve $\delta_{HAcc}=6,3$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.1.'de ve 4.2.'de 3 boyutlu ve 2 boyutlu diyagramlar; Çizelge 4.1.'de PMVEMA ve diyagramlar üzerinde belirtilen numaraların karşılığı olan çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametreleri, RED değerleri ve PMVEMA'ya göre mutlak toplam çözünürlük parametreleri farkı, $|\Delta\delta_T|$ verilmektedir.



Şekil 4.1. PMVEMA'nin Değişik Çözücüler ile 3D Diyagramı



Şekil 4.2. PMVEMA'nın Çözücüler ile 2D Diyagramı

no	ad	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	$ \Delta\delta_T $	RED
	PMVEMA	18,50	13,10	7,30	23,82	-	-
1	DMA	16,80	11,50	9,40	22,42	1,40	1,08
2	DMSO	18,40	16,40	10,20	26,68	2,86	1,10
3	DMF	17,40	13,70	11,30	24,86	1,04	1,15
4	Asetofenon	18,80	9,00	4,00	21,22	2,60	1,32
5	Benzaldehit	19,40	7,40	5,30	21,43	2,39	1,58
6	Aseton	15,50	10,40	7,00	19,94	3,88	1,65
7	MEK	16,00	9,00	5,10	19,05	4,76	1,71
8	Asetaldehit	14,70	12,50	7,90	20,85	2,96	1,91
9	THF	16,80	5,70	8,00	19,46	4,35	2,04
10	Asetonitril	15,30	18,00	6,10	24,40	0,58	2,04
11	Etil Asetat	15,70	5,30	7,20	18,07	5,75	2,37
12	Kloroform	17,80	3,10	5,70	18,94	4,88	2,56
13	1,4Dioksan	17,50	1,80	9,00	19,76	4,06	2,90
14	2-Propanol	15,80	6,10	16,40	23,57	0,24	3,17
15	Dietil eter	14,50	2,90	4,60	15,49	8,33	3,31

16	Etanol	15,80	8,80	19,40	26,52	2,70	3,48
17	Benzen	8,40	0,00	2,00	8,63	15,18	3,53
18	Metanol	14,70	12,30	22,30	29,40	5,58	4,21
19	Su	15,50	16,00	42,30	47,81	23,99	8,91

*Çözünürlük parametreleri (MPa)^{1/2} birimiyle verilmektedir.

Çizelge 4.1. PMVEMA ve Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri

Yukarda verilen kopolimer çözücü sistemleriyle ilgili parametre ve alt parametrelerinin, bundan sonraki bölümlerde seçilecek çözücülerini esas alan ve onların sayısal değerlerini içeren Çizelge 4.2.'de verilmektedir.

ad	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	$ \Delta\delta_T ^*$	$\Delta\delta_T^{**}$	RED
PMVEMA	18,50	13,10	7,30	23,82	-	-	-
DMSO	18,40	16,40	10,20	26,68	2,86	4,39	1,10
MEK	16,00	9,00	5,10	19,05	4,76	5,28	1,71
EtAc	15,70	5,30	7,20	18,07	5,75	8,28	2,37

$$|\Delta\delta_T|^* = |\Delta\delta_{T,P} - \Delta\delta_{T,\zeta}|$$

$$\Delta\delta_T^{**} = \sqrt{(\delta_{D,P} - \delta_{D,\zeta})^2 + (\delta_{P,P} - \delta_{P,\zeta})^2 + (\delta_{H,P} - \delta_{H,\zeta})^2}$$

Çizelge 4.2. PMVEMA ve seçilmiş Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri ve Toplam Çözünürlük Parametreleri Farkı (bütün çözünürlük parametrelerinin birimi (MPa)^{1/2}, dir.)

Toplam çözünürlük parametreleri farkları incenlediğinde, Tek bileşenli çözünürlük parametreleri farkına, $|\Delta\delta_T|^*$ göre seçilen çözücülerinin PMVEMA ile olan farkları;

DMSO için 2,86 (MPa)^{1/2}

MEK için 4,76 (MPa)^{1/2}

Etil Asetat içinse 5,75 (MPa)^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

Üç bileşenli toplam çözünürlük farklarına ($\Delta\delta_T^{**}$) dikkate alındı ise, bu farklar PMVEMA'ya göre;

DMSO için 4,39 (MPa)^{1/2}

MEK için 5,28 (MPa)^{1/2};

Etil Asetat içinse 8,28 (MPa)^{1/2}'dir.

Kopolimer için en iyi çözücüler seçilirken 3 boyutlu hesaplama sonucu elde edilen için RED değerleri esas alınmıştır. Buna göre PMVEMA için seçilen üç çözücünün RED değerleri sırasıyla,

DMSO; 1,10

MEK; 1,71

Etil asetat; 2,37' dir.

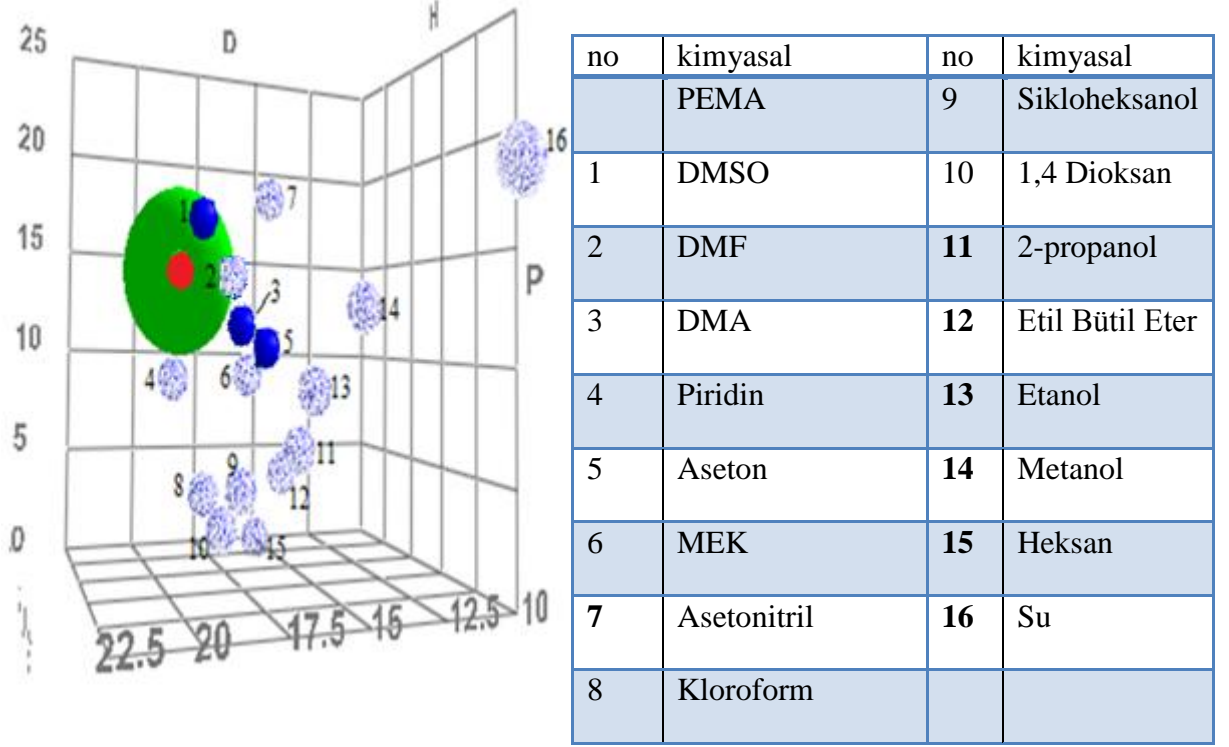
Toplam çözünürlük parametresi farkı $\Delta\delta_T \approx 2$ (MPa)^{1/2} kaynak kitaplarda çalışılan polimerler için çözücünün iyi olabileceği/çözücünün iyi bir çözücü olabileceği sınır değer olarak belirlenirken, $\Delta\delta_T > 2$ (MPa)^{1/2} sayısal değerlerde de çözünmenin olabileceği bir çok çalışma/makalede ifade edilebilmektedir. Bu sayısal değer sınırının $\Delta\delta_T \approx 5$ (MPa)^{1/2} olarak da alınabildiğini görebilmekteyiz. RED değerlerinde ise genel yargı, RED değerinin 1'den küçük olması polimer çözücü arasında yüksek afiniteyi gösterirken; değer sayısal olarak 1'den uzaklaştıkça polimer çözücü arasındaki ilginin azalacağı yönündedir[43,45,60].

Su, yüksek derece hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip olduğu için burada en kötü çözücü olarak belirlenmekte ve PMVEMA'nın dikarboksilik asit yapıyı oluşturduğu ve bu yapının da polielektrolit bir davranış göstermektedir, bu nedenle çalışmamızda su çözücü olarak dikkate alınmamış/kullanılmamıştır[25].

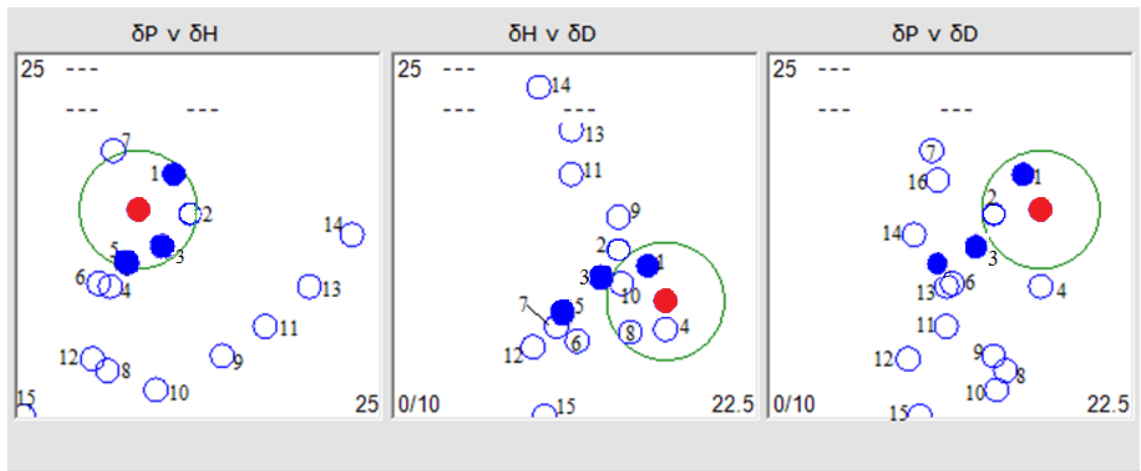
4.1.2. Poli (Etilen-ard-Maleik Anhidrit) İçin Çözücü Seçimleri

HSPiP programı kullanılarak, Poli(etilen-ard-maleik anhidrit)'in SMILES kodu XCCC1C(C(OC1=O)=O)X olarak belirlenmiş ve PEMA için Hansen programına göre parametreleri; $\delta_D=19,00$ $\delta_P=14,00$ $\delta_H=7,80$ $\delta_T=24,90$ ve $\delta_{HD}=0,30$; $\delta_{Hacc}=0,60$ olarak

hesaplanmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4'te PEMA kopolimeri için seçili çözücüler için Hansen 3 boyutlu ve 2 boyutlu diyagramlar; Çizelge 4.3'te ise PEMA kopolimeri için ve diyagramlar üzerinde belirtilen numaraların karşılığı olan çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametreleri, RED değerleri ve PMVEMA'ya göre mutlak toplam çözünürlük parametreleri farkı, $|\Delta\delta_T|$ verilmiştir.



Şekil 4.3. PEMA'nın değişik çözücüler ile 3D diyagramı



Şekil 4.4. PEMAnın değişik çözücüler ile 2D diyagramı

no	Ad	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	$ \Delta\delta_T $	RED
	PEMA	19,00	14,00	7,80	24,90	-	-
1	DMSO	18,40	16,40	10,20	26,68	1,78	0,90
2	DMF	17,40	13,70	11,30	24,86	0,04	1,19
3	DMA	16,80	11,50	9,40	22,42	2,48	1,33
4	Piridin	19,0	8,80	5,90	21,75	3,15	1,38
5	Aseton	15,50	10,40	7,00	19,94	4,96	1,98
6	MEK	16,00	9,00	5,10	19,05	5,85	2,07
7	Asetonitril	15,30	18,00	6,10	24,40	0,5	2,15
8	Kloroform	17,80	3,10	5,70	18,94	5,96	2,84
9	Sikloheksanol	17,40	4,10	13,50	22,40	2,5	2,97
10	1,4 Dioksan	17,50	1,80	9,00	19,76	5,15	3,16
11	2-propanol	15,80	6,10	16,40	23,57	1,33	3,33
12	Etil Bütül Eter	14,50	3,90	4,70	15,73	9,17	3,47
13	Etanol	15,80	8,80	19,40	26,52	1,62	3,56
14	Metanol	14,70	12,30	22,30	29,40	4,50	4,24
15	Heksan	14,90	0,00	0,00	14,90	10,00	4,50
16	Su	15,50	16,00	42,30	47,81	22,91	8,81

*Çözünürlük parametreleri (MPa)^{1/2} birimiyle verilmektedir.

Çizelge 4.3. PEMA ve Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri

Yukarda verilen kopolimer çözücü sistemleriyle ilgili parametre ve alt parametrelere bundan sonraki bölümlerde seçilecek çözücülerini esas alan ve onların sayısal değerlerini içeren Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

ad	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	$ \Delta\delta_T ^*$	$\Delta\delta_T^{**}$	RED
PEMA	19,00	14,00	7,80	24,90	--	--	--
DMSO	18,40	16,40	10,20	26,68	1,78	3,44	0,90
DMA	16,80	11,50	9,40	22,42	2,48	3,69	1,33
Aseton	15,50	10,40	7,00	19,94	4,96	5,08	1,98

$$|\Delta\delta_T|^* = |\Delta\delta_{T,P} - \Delta\delta_{T,\zeta}|$$

$$\Delta\delta_T^{**} = \sqrt{(\delta_{D,P} - \delta_{D,\zeta})^2 + (\delta_{P,P} - \delta_{P,\zeta})^2 + (\delta_{H,P} - \delta_{H,\zeta})^2}$$

Çizelge 4.4. PMVEMA ve seçilmiş Çözücülerin Hansen Çözünürlük Parametre Değerleri ve Toplam Çözünürlük Parametreleri Farkı (bütün çözünürlük parametrelerinin birimi (MPa)^{1/2}, dir.) ve RED değerleri

Tek bileşenli toplam çözünürlük parametre farkları ($|\Delta\delta_T|^*$) incelendiğinde PEMA'ya göre farklar sırasıyla şu şekildedir:

DMSO için 1,78 (MPa)^{1/2};

DMA için 2,48 (MPa)^{1/2}

Aseton için 4,96 (MPa)^{1/2}, dir.

Üç bileşenli toplam çözünürlük parametre farkları ($|\Delta\delta_T|^{**}$) incelendiğinde PEMA'ya göre farklar sırasıyla şu şekildedir;

DMSO için 3,44 (MPa)^{1/2};

DMA için 3,69 (MPa)^{1/2}

ve son olarak **Aseton için 5,08 (MPa)^{1/2}, dir.**

Kopolimer için en iyi çözücüler seçilirken 3 boyutlu hesaplama sonucu elde edilen için RED değerleri esas alınmıştır. Buna göre PMVEMA için seçilen üç çözücünün RED değerleri sırasıyla,

DMSO; 1,10

MEK; 1,71

Etil asetat; 2,37'dir.

Tıpkı PMVEMA de olduğu gibi PEMA için de en iyi çözücüler seçilirken RED değerleri esas alınmıştır. Buna göre PEMA için seçilen üç çözücünün RED değerleri sırasıyla,

DMSO için 0,90

DMA için 1,33

ve **Aseton içinse 1,98** olarak hesaplanmış ve deneysel aşamalarda kullanılmasına karar verilmiştir.

Su, Heksan, Metanol ve etanol burada en kötü çözücüler olarak belirlenmiştir. PEMA; belirlenmiş çözücüler olan DMSO, DMA, DMF ve aseton içinde çözünmekle beraber, ek olarak, asetonitrilde de çözülmüş fakat RED değeri 2.15'ten yüksek olan hiçbir çözücüde(su hariç) oda sıcaklığında çözünmemiştir. Suda ise maleik anhidritin hidroliz olmasından kaynaklı çözünmektedir [61].

Algoritmik hesaplamalarla bulduğumuz Çözünürlük Parametreleri içerisinde seçilen çözücülere yakın sayısal değerler veren çözücüler deneysel çalışmalarda kullanılmamıştır. Örnek vermek gerekirse, PMVEMA kopolimeri için DMSO, DMA ve DMF çok yakın değerlere sahipti, bunların arasından DMSO seçilmiştir. MEK ve Aseton arasında MEK seçilmiştir. PEMA kopolimeri için ise DMSO, DMF ve DMA arasından DMSO ve DMA; MEK ve Aseton arasından Aseton seçilerek deneysel aşamalara geçilmiştir. Dietil eter, kloroform gibi çözücülerin kolay buharlaşabilecekleri dikkate alınarak ve bununda çözelti davranışlarında derişim değişimine neden

olabileceği düşünülerek seçilmemiştir. Hesaplama sonuçlarının çözünebilirlik sınırında yer alabilen bazı çözücülerin çözünmedikleri gözlemlenmiştir.

Son olarak kopolimerlerin ve seçilmiş çözücülerinin; HSPiP programı kullanılarak hesaplanmış Stefanis-Panayiotou Parametreleri ($\delta_{H,D}$ ve $\delta_{H,Acc}$) Çizelge 4.5'te verilmiştir.

	$\delta_{H,D}$	$\delta_{H,Acc}$
PMVEMA	0,1	6,3
PEMA	0,3	0,6
DMSO	0,8	7,1
MEK	0,7	4,6
EtAc	3,0	2,3
DMA	6,0	8,3
Aseton	0,9	5,4

Çizelge 4.5. Kopolimerlerin ve Seçilmiş Çözücülerinin Stefanis-Panayiotou Parametreleri

Buna göre, HPSiP programı kullanılarak bulunan sonuçlara göre, genel olarak yapıların Hidrojen akseptör özellikte olduğu görülmektedir.

4.2 FTIR

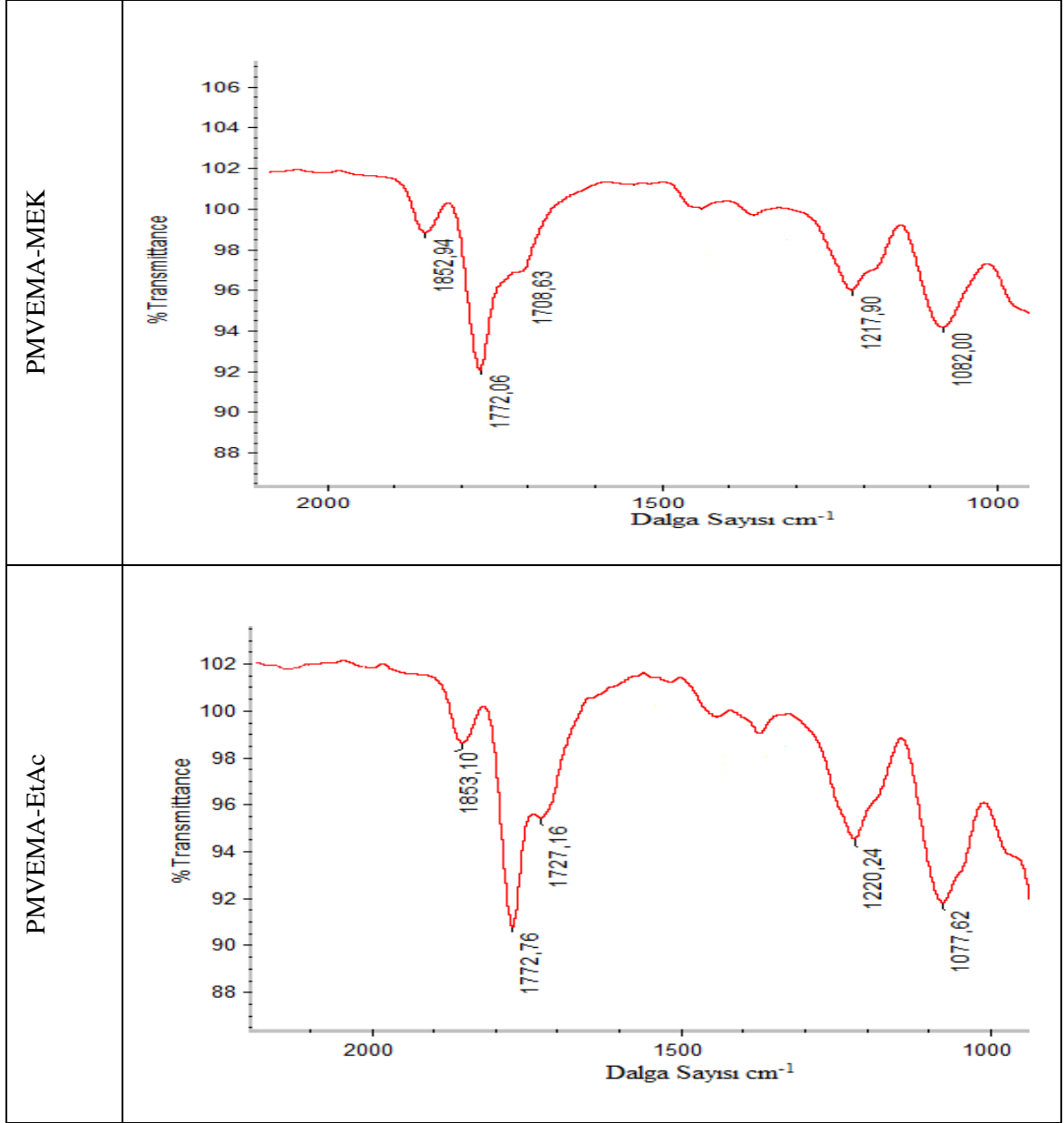
PMVEMA ve PEMA'nin orijinal örneklerinin ve bu iki kopolimer için belirlenen uygun çözücülerde çözünerek hazırlanan ve ardından kurutulan katı örneklerinin FTIR sonuçları aşağıda verilmektedir.

4.2.1. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumları

Poli (Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit)in, sırasıyla saf (çözücüye maruz kalmamış), DMSO, Metil etil keton(MEK)'da ve Etil asetatta(EtAc) hazırlanan çözeltilerin çözücülerini buharlaştırdıktan sonra (casting) toz haline getirilen kopolimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Burada PMVEMA'nın 1856 ve 1775 cm^{-1} 'deki pikleri sırasıyla asimetric ve simetrik karbonil gerilme titreşimlerini; 1220 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme piki metil vinil eter; 1089 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme piki ise halkalı maleik anhidrit kaynaklıdır. 3500 cm^{-1} civarında -OH gerilimini gösteren(belirgin değil) absorsiyon pikinin olmaması örneklerin (olası nem varlığında) hidrolize uğramadığı söylenebilir [25,62]

Örnek	Spektrum
Saf PMVEMA	<p>The IR spectrum of pure PMVEMA shows a strong carbonyl absorption band at 1775.24 cm^{-1} and a weaker band at 1856.84 cm^{-1}. Other significant peaks are observed at 1220.43 cm^{-1} and 1089.50 cm^{-1}. The x-axis ranges from 2000 to 1000 cm^{-1}, and the y-axis represents % Transmittance from 50 to 100.</p>
PMVEMA-DMSO	<p>The IR spectrum of PMVEMA in DMSO shows a shift in the carbonyl absorption band to 1776.57 cm^{-1} and the appearance of a new peak at 1714.46 cm^{-1}. Other peaks are labeled at 1600.11, 1403.10, 1174.99, 1086.54, and 1015.54 cm^{-1}. The x-axis ranges from 2000 to 1000 cm^{-1}, and the y-axis represents % Transmittance from 80 to 100.</p>



Çizelge 4.6. PMVEMA ve Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumu

Casting yöntemi ile farklı çözücüler kullanılarak hazırlanmış kopolimer örneklerinin IR spektrumları alındığında hem simerik hem de asimetrik gerilme titreşimlerinin küçük dalga sayılarına kaydıkları açıkça görebilmekteyiz. Bu durum, çözücünün cinsine bağlı olarak polimer yumağının farklı bir yumak formuna dönüştüğü (deformasyon/konformasyon değişikliği) akla getirmektedir. Çözücü yumağı daha iyi açtığına (o polimer için seçilen çözücünün nitelendirildiği durum); polimer yapılarında bulunacak polar gruplardan kaynaklanan (çalışılan kopolimerlerde ağırlıklı olarak halkalı anhidrit yapısı) dipol-dipol etkileşimlerinin azalacağından, ve bunun

doğal/beklenen bir sonucu olarak da daha iyi çözücüde hazırlanan katı örneklerdeki spektral davranışlarda piklerin daha düşük dalga sayılarında çıkması beklenen/gözlenen bir davranıştır.

1856 ve 1775 cm^{-1} 'de bulunan asimetric ve simetric karbonil piklerinden 1856 cm^{-1} 'de bulunan simetric karbonil piki PMVEMA-DMSO'da 76 cm^{-1} ; azalmıştır ve alanı da daralmıştır. RED değeri 1,71 olan metil etil keton ve RED değeri 2,73 olan etil asetat ile hazırlanan örneklerde ise 1856 cm^{-1} 'de bulunan simetric karbonil pikleri metil etil ketonda çözünen kopolimerde 1852 cm^{-1} 'e; etil asetatıta çözünen kopolimer örneğinde ise 1853 cm^{-1} 'e kaymıştır. 1775 cm^{-1} 'de bulunan asimetric karbonil pikleri ise her üç çözücüde küçük dalga boylarına kaymış ve PMVEMA-DMSO örneğinde ikiye ayrılmış; PMVEMA-MEK ve PMVEMA-EtAc örneklerinde ise omuz vermiştir. Yeni asimetric karbonil gerilmeleri, PMVEMA-DMSO için 1714 ve 1601 cm^{-1} 'de; PMVEMA-MEK'te 1772 ve 1775 cm^{-1} 'de ve PMVEMA-EtAc örneğinde ise 1772 ve 1727 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Çözücüye maruz kalmamış PMVEMA'de 1220 cm^{-1} 'de bulunan metil vinil eterden kaynaklı C-O-C gerilme piki, PMVEMA-DMSO, PMVEMA-MEK ve PMVEMA-EtAc'ta sırasıyla 1174 cm^{-1} ; 1217 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İyi bir çözücü olan DMSO'nun etkisi, metil vinil eter kaynaklı C-O-C gerilme piki oldukça net gözükürken kısmen iyi bir çözücü olan MEK'da yalnızca 3 cm^{-1} değerinde bir kayma değerine sahiptir. Bu 3 çözücü arasında en kötü çözücü olan Etil asetatıta örneğinin dalga sayısında herhangi bir değışiklik gözlenmemiştir. 1089 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve kaynağı maleik anhidrit halkasında yer alan C-O-C bağlarının gerilmesi olan pikte ise DMSO ile çözünmüş PMVEMA örneğinde 1086 ve 1015 cm^{-1} 'de gözlenmiş, PMVEMA-MEK örneğinde 1082; PMVEMA-EtAc'ta ise 1077 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Çizelge 4.7'de bütün FTIR spektrumlarında gözlenen karbonil ve C-O-C pikleri verilmiştir.

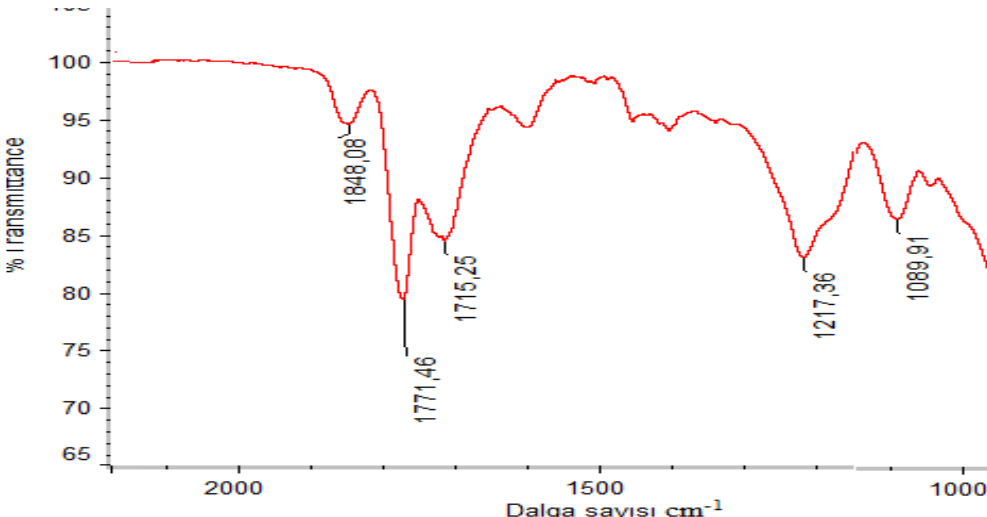
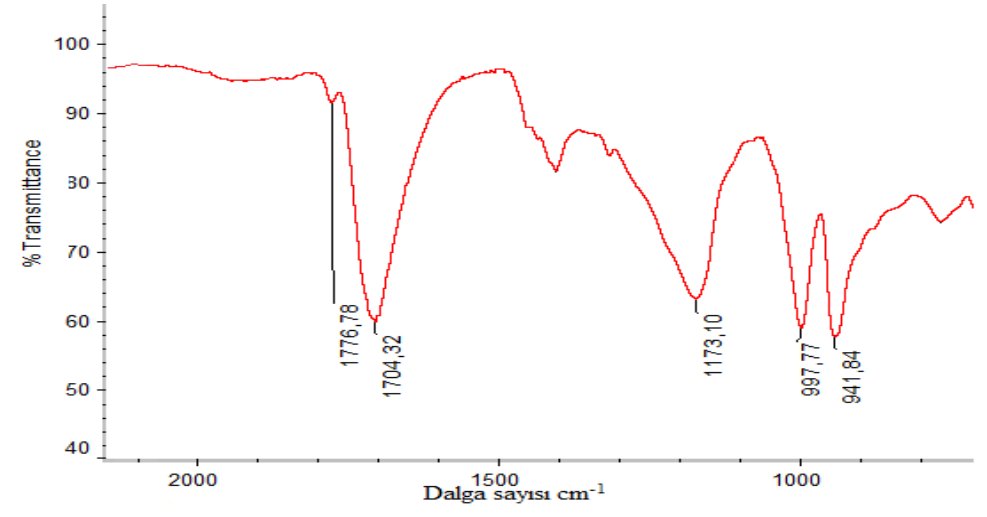
örnek	PMVEMA	PMVEMA-DMSO	PMVEMA-MEK	PMVEMA-EtAc
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	1856 Sim C=O str	1776	1852	1853
	1775 Asim C=O Str	1714 1600	1772 1715	1772 1727
	1220 MVE C-O-C Str	1174	1217	1220
	1089 MA C-O-C Str	1086 1015	1082	1077

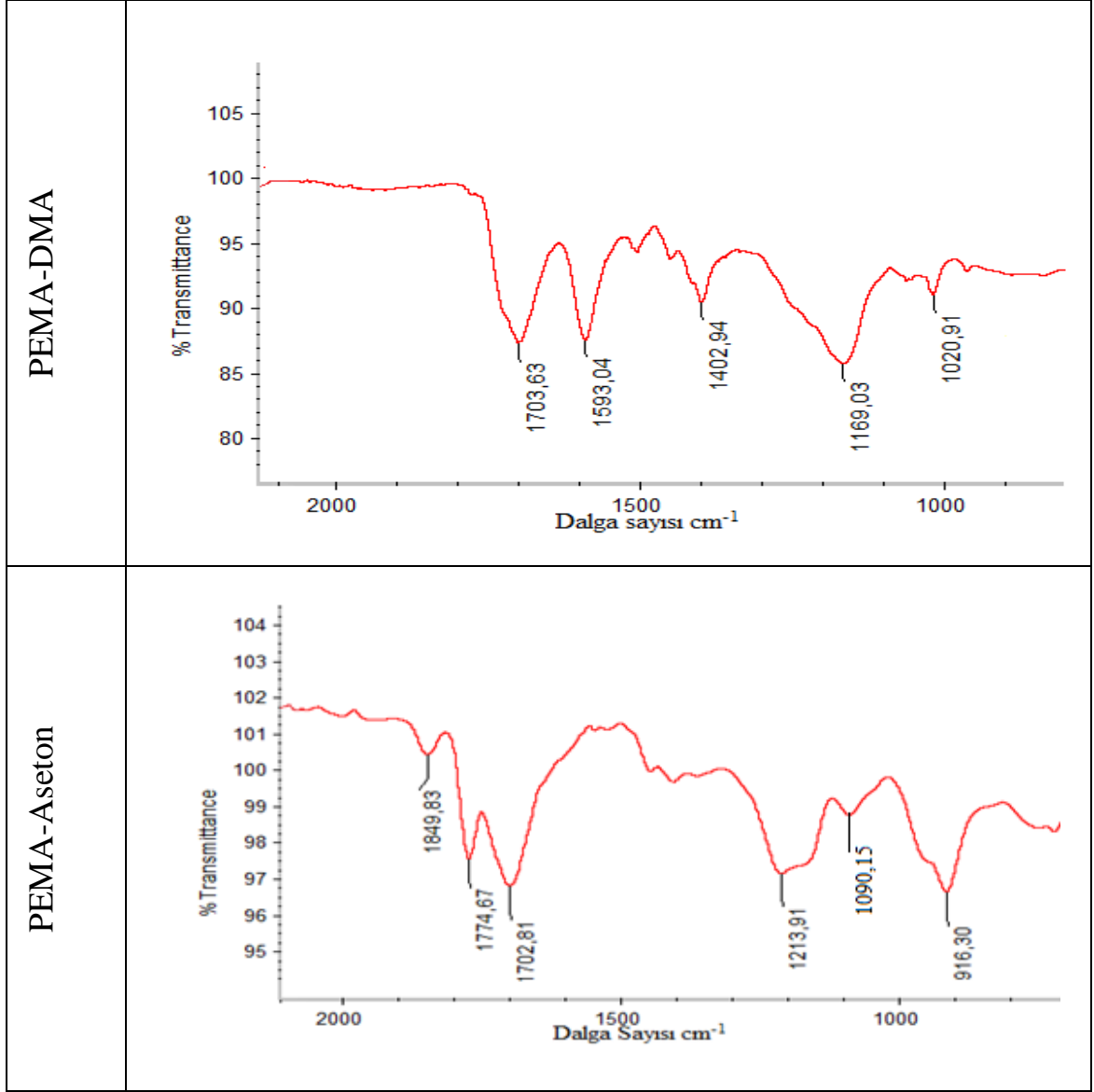
Çizelge 4.7. PMVEMA'nın Çözücülere Göre FTIR Tablosu

4.2.2. PEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumları

Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) için seçilen 3 çözücü ve RED değerleri sırasıyla; DMSO, 0,90; DMA, 1,33 ve Aseton, 1,98.'dir. Herhangi bir çözünme işlemine maruz bırakılmamış PEMA ile DMSO, DMF, DMA ve Aseton kullanılarak casting yöntemi ile hazırlanmış PEMA örneklerinin spektrumları Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Poli (etilen-*ard*-maleik anhidrit) FTIR spektrumunda gözlemlenen pikler ve karşılığı şu şekildedir; 1848 cm⁻¹ ve 1771 cm⁻¹'de bulunan pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik karbonil gerilmeleri; 1217 cm⁻¹ ve 1089 cm⁻¹ bulunan pikler ise halkalı anhidrit yapılarının asimetrik ve simetrik C-O-C piklerini temsil etmektedir. 1715 cm⁻¹'de bulunan pik ise maleik anhidritin nem çeken yapısı nedeniyle, ortamdaki mevcut olan nemden etkilenmesiyle kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir[21,61].

Örnek	Spektrum
PEMA	 <p>The IR spectrum of PEMA shows a broad absorption band around 3400 cm⁻¹, a sharp peak at 1848,08 cm⁻¹, and a very strong, sharp peak at 1771,46 cm⁻¹. Other significant peaks are observed at 1715,25 cm⁻¹, 1217,36 cm⁻¹, and 1089,91 cm⁻¹. The x-axis ranges from 2000 to 1000 cm⁻¹, and the y-axis represents % Transmittance from 65 to 100.</p>
PEMA-DMSO	 <p>The IR spectrum of PEMA-DMSO shows a broad absorption band around 3400 cm⁻¹, a sharp peak at 1776,78 cm⁻¹, and a very strong, sharp peak at 1704,32 cm⁻¹. Other significant peaks are observed at 1173,10 cm⁻¹, 997,77 cm⁻¹, and 941,84 cm⁻¹. The x-axis ranges from 2000 to 1000 cm⁻¹, and the y-axis represents % Transmittance from 40 to 100.</p>



Çizelge 4.8. PEMA ve Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin FTIR Spektrumu

PEMA'nın çözücüler ile olan etkileşimlerine bakıldığında ise PEMA-DMSO örneğinde orijinali 1848 cm^{-1} 'de bulunan simetrik karbonil pikinin alanı oldukça azalmış ve 1776 cm^{-1} 'e doğru kaymıştır. Asimetrik karbonil gerilmeleri ise tek pik olarak 1704 cm^{-1} 'de görülmüştür. PEMA-DMA'da simetrik karbonil piki neredeyse tamamen kaybolmuştur. Asimetrik karbonil pikleri ise ikiye yarılmış 1703 ve 1539 cm^{-1} 'e kaymıştır. PEMA-Aseton örneğinde ise simetrik karbonil piki 1849 cm^{-1} 'de; asimetrik karbonil pikleri ise 1774 ve 1702 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. C-O-C pikleri ise sırasıyla PEMA-DMSO'da 1173 cm^{-1} ve 997 cm^{-1} 'de; PEMA-DMA'da 1169 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'de ve son olarak

PEMA-Aseton'da ise 1213 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bu değerler daha rahat takip edilebilmesi için Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

örnek	PEMA	PEMA-DMSO	PEMA-DMA	PEMA-Aseton
Dalga sayısı (cm^{-1})	1848 Sim C=O Str	1776	-----	1849
	1771 Asim C=O Str	1704	1703 1593	1774 1702
	1217 Asim MA C-O-C str	1173	1169	1213
	1089 Sim MA C-O-C str	997	1020	1090

Çizelge 4.9. PEMA ve Çözücü Sistemlerinin FTIR Dalga Sayısı Değerleri

Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) kopolimeri ve çözelti sistemleri için de çözücünün, 'iyi çözücü' olma karakteri arttıkça dipol-dipol etkilişiminin azalmasıyla piklerin 'iyi çözücülerde' daha küçük dalga sayısına doğru (en iyi çözücünde en fazla olacak şekilde) kayma eğilimi göstermesi beklenir. Burada, en kötü çözücü olan asetonun en az kayma değerlerine sahip olduğu görülüyor. Saf PEMA'ya göre DMSO'da çözünerek hazırlanmış PEMA'nin simetrik karbonil piki (1848 cm^{-1}) 72 cm^{-1} ; DMA'da çözülmüş PEMA'da bu pik kaybolmuştur. Asimetrik karbonil piki, 1771 cm^{-1} 'de olan saf PEMA'ya göre DMSO'da ve DMA'da çözülmüş PEMA'da asimetrik karbonil piki ve pikleri sırasıyla, 67 cm^{-1} , 68 ve 178 cm^{-1} kadar daha küçük dalga boyuna kaymıştır. Buna göre hesaplamada DMSO, RED değerleri dikkate alındığında her ne kadar daha iyi çözücü olarak gözüксе de spektral değerlere bakıldığında DMA ve DMSO'nun kopolimerle olan etkileşimin birbirlerine oldukça yakın olduğunu söylemek mümkündür.

4.3. Diferensiyel Taramalı Kalorimetri

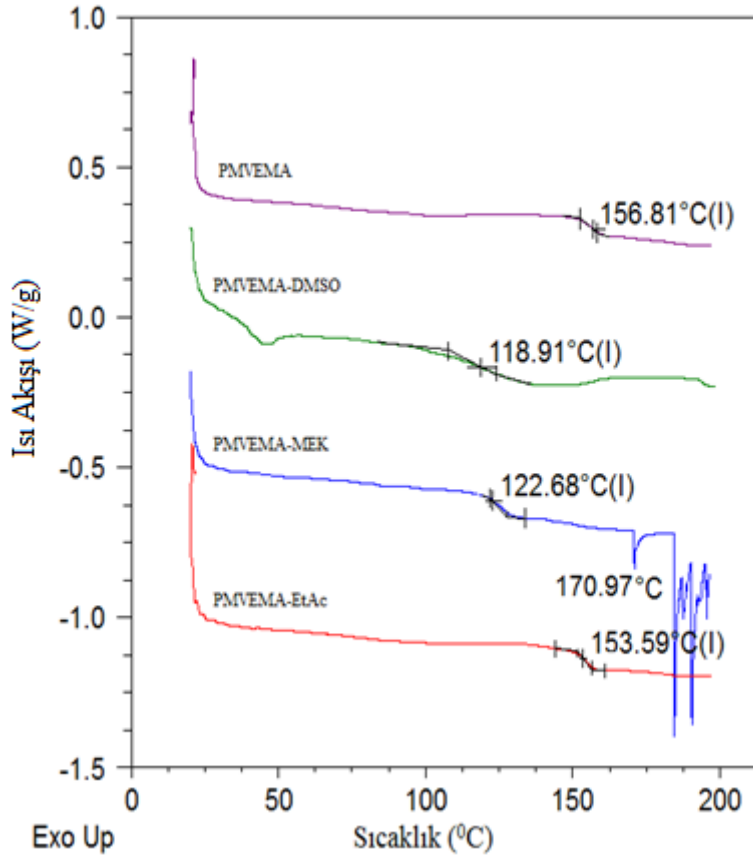
PMVEMA ve PEMA'nin orijinal örneklerinin ve bu iki kopolimer için belirlenen uygun çözücülerde çözünerek hazırlanan ve ardından kurutulan katı örneklerinin DSC sonuçları aşağıda verilmiştir.

Bu yöntemin seçilme amacı, kopolimerin çözücüye bağlı olarak T_g değerlerinde bir değişimin olup olmayacağını gözlemlemek ve hesaplama ile olan uygunluğunu incelemektir. Ayrıca, kısmen amorf yapıda olan bu iki kopolimerinde değişik çözücülerde çözüldükten sonra çözücüsünün buharlaşmasıyla elde edilen katı örneklerin kristalinite özellikleri gösterip göstermeyeceğinin incelenmesidir.

4.3.1. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin DSC Sonuçları

Poli(Metil Vinil Eter-*ard*-Maleik Anhidrit)'in, sırasıyla saf (çözücüye maruz kalmamış), DMSO, Metil etil keton(MEK)'da ve Etil asetat(EtAc) hazırlanan çözeltilerinin, çözücülerini buharlaştıktan sonra toz haline getirilen kopolimerlerin, DSC termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7'de ve T_g ve bazı sistemler için ise T_m değerleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Termogramlar incelendiğinde çözücüye maruz kalmamış saf PMVEMA'nın camsı geçiş sıcaklığı $156,81^{\circ}\text{C}$ 'dir[63]. Seçilen çözücüler arasında en kötüsü olan Etil asetat (RED:2,37) çözünerek hazırlanan katı örneğin camsı geçiş sıcaklığı $153,59^{\circ}\text{C}$; RED değeri 1,71 olan metil etil ketonla çözeltisi hazırlanarak elde edilen katı örneğin camsı geçiş sıcaklığı ise $122,68^{\circ}\text{C}$ 'dir. Burada en iyi çözücü konumunda olan DMSO(RED:1,10) ile hazırlanıp, çözeltinin buharlaşması ile elde edilen katı örneğin camsı geçiş sıcaklığı ise $118,95^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. PMVEMA ve Seçili Çözücülerin DSC Termogramları

Örnek adı	PMVEMA	PMVEMA-DMSO	PMVEMA –MEK	PMVEMA -EtAc
T_g (°C)	156,81	118,95	122,68	153,59

Çizelge 4.10. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin T_g Değerleri

Daha öncede bahsedildiği gibi, en iyi çözücünün polimer yumağını en iyi şekilde açması, polimer yumağı üzerindeki deformasyon ve konformasyon değişikliği/etkisinin en yüksek olması beklenen bir durumdur. İyi çözücü, polimer yumağını daha fazla açtığında polimerin yumak konformasyonun bozulma eğilimi artmaktadır ve böylece T_g değerinde bir azalma gözlemlenmesi beklenir[64]. Bu durum, DSC analizlerinde de görüldüğü gibi en iyi çözücü olan DMSO, PMVEMA kopolimerinin yumaklarına en yüksek derecede etki ettiğini, T_g değerini $37,86^{\circ}\text{C}$ düşürerek $118,95^{\circ}\text{C}$ 'a çekmesiyle

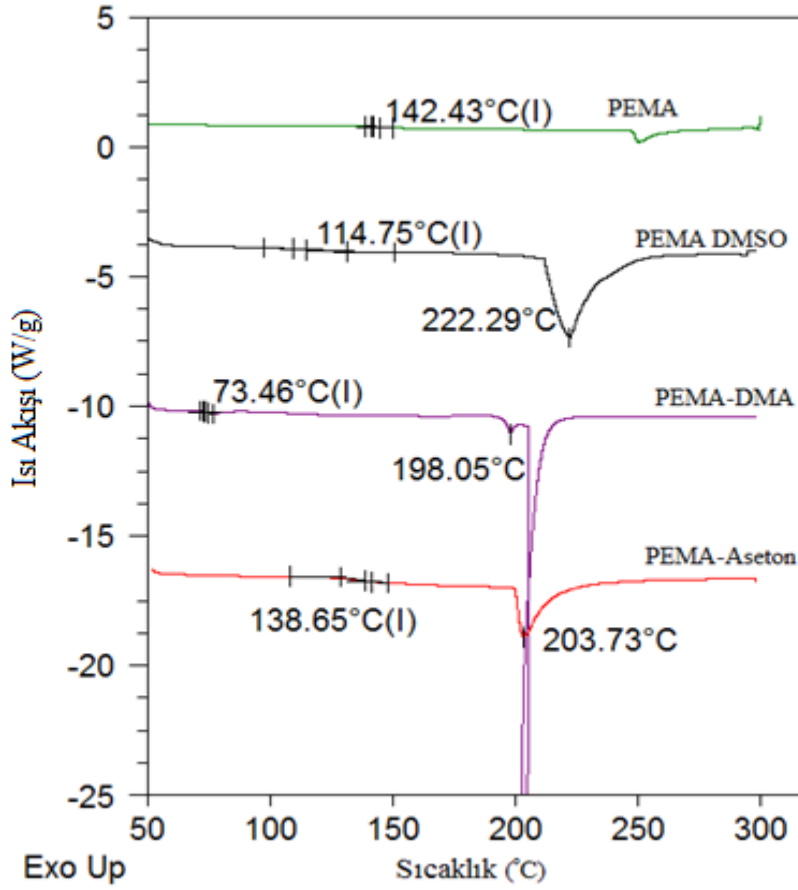
göstermiştir. RED değeri 1,71 olan MEK kısmen iyi bir çözücüdür. PMVEMA-MEK örneğinin T_g değeri, 122,68 °C'de saf PMVEMA'e göre 34,13 °C daha düşük bir sıcaklıkta bulunmuştur. Kötü çözücü olarak seçilen Etil asetat ise, kopolimerin T_g değerine yalnızca 3,22 °C'lik bir azaltma etkisi göstermiştir. Bu da göstermektedir ki; kötü bir çözücü olan etil asetat, polimer yumaklarını yeterince açamamış ve/veya polimer yumağı üzerinde yeterince deformasyon ve konformasyon etkisi oluşturamamıştır.

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere, saf polimerde herhangi bir kristalinite gözlenmezken RED değeri 2'nin altında olan MEK ile hazırlanan örneğinin çözünme sonrası yapısında, yarı (ksmi) kristalin özellikler gözlemlenmiştir. Yarı kristalin yapılarda hem T_g hem de T_m gözlenir[65]. Burada PMVEMA-MEK örneğinde $T_g=122,68$ °C ; T_m ise 170,97°C olarak bulunmuştur. PMVEMA-DMSO ve PMVEMA-EtAc örnekleri içinse herhangi bir erime piki gözlenmemiştir.

4.3.2.PEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin DSC Sonuçları

Poli(Etilen-ard-Maleik Anhidrit)'in, sırasıyla saf katı hali, DMSO, DMA ve Aseton'da hazırlanan çözeltilerinin, çözücüleri buharlaştıktan sonra toz haline getirilen kopolimer örneklerinin, DSC termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8'de ve T_g ve T_m değerleri ise Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Saf PEMA'nin T_g değeri 163,84 °C olarak bulunmuştur[66]. Seçilmiş bu 3 çözücü arasında en kötü çözücü olan Asetonun (RED: 1,98) T_g değeri 138,62°C; hesaplamada en iyi çözücü olarak seçilen DMSO ile hazırlanan PEMA örneğinin T_g değeri 114,75 °C; ikinci iyi çözücü konumunda olan DMA ile hazırlanan çözeltiden elde edilen PEMA-DMA katı örneğinin T_g değeri 73,46 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. PEMA ve Seçili Çözücülerin DSC Termogramları

Örnek adı	PEMA	PEMA-DMSO	PEMA –DMA	PEMA-Aseton
$T_g(^{\circ}C)$	142,43	114,75	73,46	138,65
$T_m(^{\circ}C)$	250,63	222,29	198,05	203,73

Çizelge 4.11. PMVEMA ve Uygun Çözücülerde Hazırlanan Örneklerin T_g değerleri

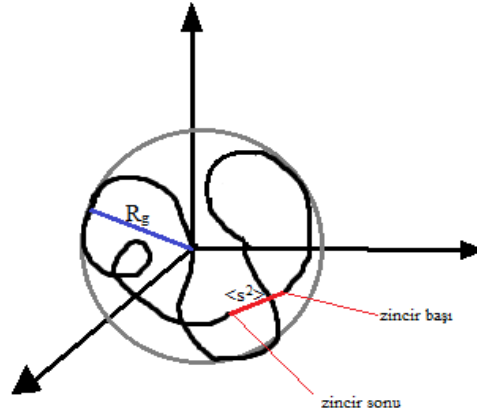
Kötü çözücü asetonun, polimer yumağına difüz ederek polimer yumağını açma yeteneği diğer iki çözücüye göre kısıtlıdır. Yumak formu daha az bozulmuş olan asetonun T_g değerinin diğer iki çözücüye göre yüksek bir sayısal değerde olması çözünürlük parametresi hesaplarının tutarlığı, bu kopolimer çözücü sistemleri için bu aşamada göstermektedir. RED değeri 1,33 olan DMA ile hazırlanmış PEMA çözeltisinin katı

örneğin T_g değeri $73,46^{\circ}\text{C}$; RED değeri 0,90 olan DMSO ile hazırlanmış PEMA çözeltilsinin katı örneğinin camsı geçiş sıcaklığı ise $114,75^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

Erime sıcaklıkları incelendiğinde ise, saf PEMA için $250,63^{\circ}\text{C}$ 'de bir erime geçişi gözlemlenirken; PEMA-DMSO örneği için bu değer $222,29^{\circ}\text{C}$ 'de; PEMA-DMA katı örneği için T_m $198,05^{\circ}\text{C}$ ve son olarak PEMA-Aseton örneği için T_m değeri $203,73^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu da göstermektedir ki saf PEMA'nın yapısında az miktarda kristalin bölgeler bulunmaktadır Ayrıca bu üç çözücü ile hazırlanan çözeltilerinin çözücülerin buharlaşmasıyla elde edilen örneklerde T_m değeri gözlenmiştir. Çözücülerin buharlaşması sonucu oluşan katı örneklerde kristalin bölgelerin varlığı artmıştır. Polimer-çözücü etkileşmesinin yüksek olduğu durumlarda yumağın açılması ve dispersiyon artacağından oluşan kristallerin kalitesi düşer[64].

4.4. Statik Işık Saçılması

Işık saçılması yöntemi uygulanarak bir polimer çözeltilsinin, ağırlıkça molekül kütlesi (M_w), jirasyon yarıçapı (R_g), uçtan uca uzaklık ($\langle s^2 \rangle$) ve ikinci virial katsayısı (A_2) gibi veriler polimerin çözelti özelliklerini termodinamik açıdan, polimer-çözücü etkileşimine bağlı olarak elde edilebilir. İkinci virial katsayı, Jirasyon yarıçapı (ve doğal olarak uçtan uca uzaklık) bir polimerde çözücünün cinsine bağlı olarak değişen değerlerdir. İkinci virial katsayı; çözünen-çözücü ve çözünen-çözünen arasında etkileşimlerin standart dışlanmış hacim(excluded volume) etkileşimlerinin dışında başka itici veya çekici kuvvetlerin olup olmadığını gösterir[67]. Jirasyon yarıçapı, bir dönme ekseninden bir noktanın radyal mesafesi olarak tanımlanır. Uçtan uca uzaklık ise bir polimer zincirinin başladığı yer ile zincirinin sonlandığı yer arasındaki uzaklıktır ve jirasyon yarıçapı arasında $R_g = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$ şeklinde bir ilişki vardır. Jirasyon yarıçapı ve uçtan uca uzaklığın şematik gösterimi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Jirasyon Yarıçapı ve Uçtan Uca Uzaklık

Polimeri çözen çözücü, ‘iyi çözücü’ ise jirasyon yarıçapı büyük ve ideallikten sapmanın ölçütü olan ikinci virial katsayı değeri ise pozitif olur. İkinci virial katsayı, Jirasyon yarıçapı, uçtan uca uzaklık gibi kavramlar çözülmüş polimerler için statik özelliklerdir. Ortalama molekül kütlesi ise çözüldüğü ve çözücünün türüne bağımsızdır M_w değeri polidispersite ve zincir yapısına bağlıdır[55,58].

Aşağıda iki alt başlık halinde PMVEMA ve PEMA'nın seçili çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiş Statik Işık Saçılması deneylerinin sonuçları karşılaştırılmıştır.

4.4.1.PMVEMA Çözeltilerinin Işık Saçılması Sonuçları

Poli metil vinil eter-ard-maleik anhidrit için DMSO, MEK ve EtAc ile hazırlanan çözeltilerinin herbiri için dn/dc ölçümleri yapılmış ve sonrasında statik ışık saçılması yöntemi ile ağırlıkça ortalama mol kütlesi, jirasyon yarıçapı, uçtan uca uzaklık ve ikinci virial katsayı değerleri hesaplanmış ve bu değerler RED değerleri ile birlikte Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

	RED	M_w (g/mol)	R_g (nm)	$\langle s^2 \rangle$ μm	A_2 (mol.dm ³ /g ²)	dn/dc(mL/g)
DMSO	1,10	$7,903 \times 10^4$	65,67	$4,31 \times 10^{-3}$	$1,062 \times 10^{-7}$	0,1084
MEK	1,71	$1,192 \times 10^5$	52,36	$2,74 \times 10^{-3}$	$1,747 \times 10^{-7}$	0,1262
EtAc	2,37	$1,002 \times 10^5$	38,83	$1,51 \times 10^{-3}$	$9,915 \times 10^{-8}$	0,1360

Çizelge 4.12. PMVEMA'nın Işık Saçılması Sonuçları

Kopolimerin ağırlıkça ortalama molekül kütlesi $M_w \approx 1,0 \times 10^5 \mp 0,2$ g/mol olarak bulunmuştur.

Jirasyon yarıçapı değerleri incelendiğinde en iyi çözücü olan DMSO ile hazırlanan PMVEMA çözeltisinde $R_{g,DMSO}=65,67$ nm; MEK ile hazırlanan çözeltinin jirasyon yarıçapı $R_{g,MEK}=52,36$ nm ve çözücüler arasında hedeften en uzak Etil asetat çözeltisinde ise jirasyon yarıçapı, $R_{g,EtAc}=38,83$ nm olarak bulunmuştur. DMSO, MEK ve EtAc'nın uçtan uca uzaklık değerleri ise sırasıyla $4,31 \times 10^{-3}$; $2,74 \times 10^{-3}$; $1,51 \times 10^{-3}$ μm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, en iyi çözücü olan DMSO için, polimer yumağının en etkili şekilde difüz ederek polimer yumağını açmış ve uçtan uca uzaklığı da arttırmıştır. Bu değerler Metil Etil Keton ve Etil Asetat ile hazırlanan PMVEMA çözeltilerinde kademeli olarak azalmaktadır.

İkinci virial katsayı değerleri, DMSO ile hazırlanan çözelti için $1,062 \times 10^{-7}$ mol.dm³/g²; MEK ile hazırlanan çözelti için $1,747 \times 10^{-7}$ mol.dm³/g²; Etil asetat çözeltisinde ise bu değer $9,915 \times 10^{-8}$ mol.dm³/g² olarak bulunmuştur. A_2 değeri iyi çözücüler için pozitif değerde; kötü çözücüler için negatif (ya da pozitif ancak sayısal değer daha küçük bulunabilir) değerdedir. A_2 , pozitif olarak sıfırdan uzaklaştıkça bu ideallikten sapmanın azaldığını gösterir. Polimer çözücü etkileşimleri esas alındığında DMSO ve Etil asetat arasında beklenen bir davranış görülmüşken; MEK ile hazırlanan çözeltinin ikinci virial katsayı diğer ikisinden yüksek bulunmuştur.

Burada MEK ile hazırlanmış olan PMVEMA çözeltisi, A_2 katsayısına göre en ideal çözelti konumdadır ve bunu çok küçük bir farkla DMSO çözeltisi takip etmektedir. Bu 3 çözelti sistemi arasında ise etil asetat ile hazırlanmış PMVEMA çözeltisi, ideallik değeri düşük olan çözeltidir.

Refraktif indeks değerleri ise PMVEMA-DMSO çözeltisinde 0,1084; PMVEMA-MEK çözeltisinde 0,1262; PMVEMA-EtAc çözeltisinde ise 0,1360 olarak ölçülmüştür. dn/dc ölçümleri, bu üç çözelti için de stok çözeltisi eşmolar (3,0g/dL) olarak yapılmıştır. Bu sayede bu değerleri kırılma indisini baz alarak karşılaştırabiliriz. Daha iyi çözünen PMVEMA'nın, jirasyon yarıçapının daha büyük olduğunu görmüştük, bu durumda PMVEMA-DMSO'nu genişlemiş polimer yumağı ışığı, daha rijit bir yapıda duran PMVEMA-EtAc çözeltisindeki polimer yumaklarına göre daha az kırma eğilimde olur. Bu düşünceye göre refraktif indeks değerlerinin en iyi çözüdüde düşük, kötü çözücü de ise yüksek olduğu; ikisinin arasında bir RED değerine sahip olan MEK da ise bu değerini iyi ve kötü çözücü arasında kaldığı görülmektedir[68].

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri çözücünün türünden bağımsızdır. Burada PMVEMA'nın M_w değerleri DMSO, MEK ve Etil asetat çözeltileri için sırasıyla $7,903 \times 10^4$; $1,192 \times 10^5$; $1,002 \times 10^5$ olarak bulunmuştur.

Buna göre RED değeri en küçük olan yani polimeri en iyi çözmesi beklenen DMSO en büyük jirasyon yarıçapı ve uçtan uca uzaklık değerlerine sahipken çözücülerin RED değerleri arttıkça R_g ve $\langle s^2 \rangle$ değerlerinin azaldığı; ikinci virial katsayı değeri ve dn/dc oranlarının ise arttığı gözlemlenmiştir.

4.4.2. PEMA Çözeltilerinin Işık Saçılması Sonuçları

Poli (Etilen-ard-Maleik Anhidrit)'in DMSO, DMA ve Aseton ile hazırlanan çözeltilerinin herbiri için dn/dc ölçümleri yapılmış ve sonrasında statik ışık saçılması yöntemi ile ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w), jirasyon yarıçapı (R_g), uçtan uca uzaklık ($\langle s^2 \rangle$) ve ikinci virial katsayı (A_2) değerleri hesaplanmış ve bu değerler çizelge 4.13.'de verilmiştir.

Polimer yumağının çözücüye bağlı olarak ne kadar açıldığının bir ölçütü olan jirasyon yarıçapı değerleri PEMA-DMSO, PEMA-DMA ve PEMA-Aseton için sırasıyla 59,33nm; 37,32nm ve 25,52 nm olarak hesaplanmıştır. Bu dört çözücü arasından en yüksek RED değerine sahip olan aseton ile hazırlanmış çözeltinin jirasyon yarıçapı beklendiği gibi en küçük değere sahipken RED değeri azaldıkça jirasyon yarıçapını artma eğilimi vardır. Uçtan uca uzaklık değerleri ise PEMA-DMSO için $3,521 \times 10^{-3} \mu\text{m}$; PEMA-DMA için $1,392 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ve PEMA-Aseton içinse $6,511 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

	RED	M_w (g/mol)	R_g (nm)	$\langle s^2 \rangle \mu\text{m}$	$A_2(\text{mol} \cdot \text{dm}^3/\text{g}^2)$	dn/dc (mL/g)
DMSO	0,90	$5,056 \times 10^4$	59,33	$3,521 \times 10^{-3}$	$3,981 \times 10^{-7}$	0,065
DMA	1,33	$3,950 \times 10^4$	37,32	$1,392 \times 10^{-3}$	$7,970 \times 10^{-7}$	0,145
Aseton	1,98	$2,400 \times 10^5$	25,52	$6,511 \times 10^{-4}$	$7,951 \times 10^{-8}$	0,164

Çizelge 4.13. PEMA'nin Değişik Çözücüler ile Olan SLS Verileri

Polimer yumağının çözücüye bağlı olarak ne kadar açıldığının bir ölçütü olan jirasyon yarıçapı değerleri PEMA-DMSO, PEMA-DMA ve PEMA-Aseton için sırasıyla 59,33nm; 37,32nm ve 25,52 nm olarak hesaplanmıştır. Bu dört çözücü arasından en yüksek RED değerine sahip olan aseton ile hazırlanmış çözeltinin jirasyon yarıçapı beklendiği gibi en küçük değere sahipken RED değeri azaldıkça jirasyon yarıçapını artma eğilimi vardır. Uçtan uca uzaklık değerleri ise PEMA-DMSO için $3,521 \times 10^{-3} \mu\text{m}$; PEMA-DMA için $1,392 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ve PEMA-Aseton içinse $6,511 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

İkinci virial katsayı değerleri DMSO, DMA ve Aseton ile hazırlanan PEMA çözeltileri için sırasıyla $3,981 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3/\text{g}^2$; $7,970 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3/\text{g}^2$; $7,951 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3/\text{g}^2$ olarak bulunmuştur. çözeltinin ideallikten sapmasının PEMA-Asetonda, PEMA-DMSO ve PEMA-DMA'ya göre göreceli olarak daha fazla olduğu görülmektedir.

Refraktif indeks değerleri ise PEMA-DMSO için 0,065 mL/g; PEMA-DMA için 0,145 mL/g ve PEMA-Aseton için 0,164 mL/g olarak eşmolar olarak ölçülmüştür. Polimer yumağına en iyi difüz eden çözücü olan DMSO'nun refraktif indeks değeri de burada en düşük değere sahiptir. Refraktif indeks değerleri DMA ve Aseton için artma eğilimindedir. Polimer yumağı çözücüye bağlı olarak açıldıkça yumak yoğunluğu azalmakta ve buna bağlı olara gelen ışığın kırılma indeksi azalmaktadır[68].

Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi değerlerinin çözücü türünden bağımsız oldu bahsedilmişti. Burada yapılan analizler sonucunda PEMA-DMSO'nun M_w değeri $5,056 \times 10^4$ g/mol; PEMA-DMA'nın M_w değeri $3,950 \times 10^4$ g/mol ve son olarak PEMA-Asetonun M_w değeri $2,400 \times 10^5$ g/mol olarak hesaplanmıştır. $1,1 \times 10^5$ g/mol mertebesinde ağırlıkça ortalama molekül kütlesi görölmektedir.

Bu sonuçlara göre RED değeri 0,90 olan DMSO, diğer iki çözücüye göre çok daha iyi bir çözücü olduğunu ve polimer yumağına diğer çözücelere göre daha iyi difüz ettiğini, dn/dc , R_g ve uçtan uca uzaklık değerlerinde görölmüştür. Bu üç çözücü arasında en kötü çözücü ise hesaplamarda da göröldüğü üzere asetondur.

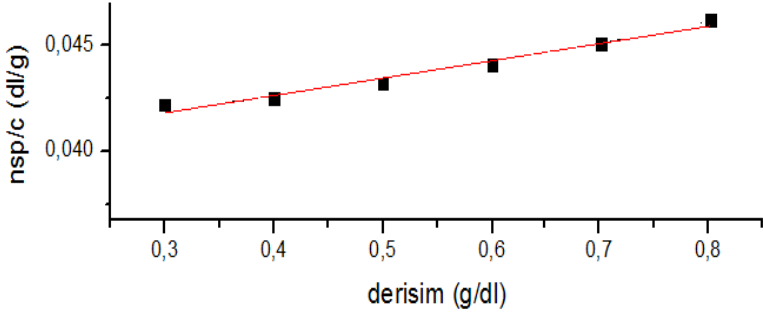
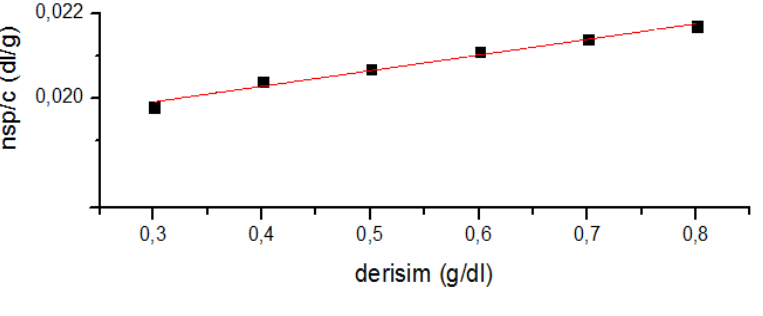
4.5. Viskozimetrik Yöntemler

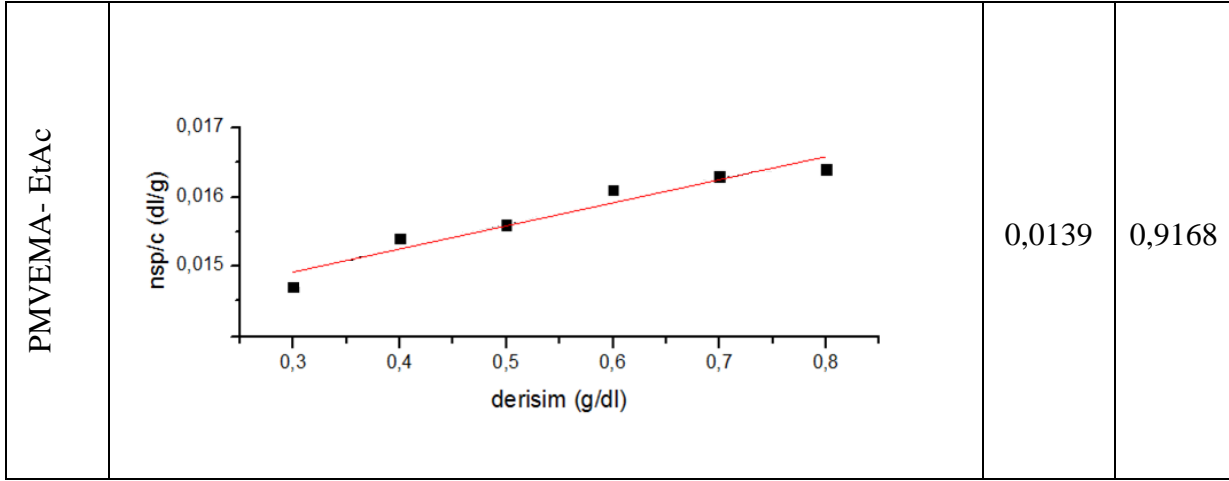
Derişime bağlı viskozite analizleri, 30°C ($\pm 0,1$) sıcaklıkta Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin herbirinin başlangıç derişimi, 0,8 g/dL; ölçüm alınan son derişim ise 0,3 g/dL olmuştur. Bu iki derişim arasında 0,1 g/dL'lik farklar olacak şekilde 6 noktada ölçüm alınmıştır. Elde edilen veriler Origin Lab Pro 8.5 programına aktarılmış bu program üzerinden derişime karşı spesifik viskozite/derişim ($c-\eta_{sp}/c$) grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikteki doğru, y eksenine ekstrapole edilerek kesim noktasından her bir kopolimer-çözücü sistemi için indirgenmiş viskozite, $[\eta]$ değeri bulunmuştur.

4.5.1.PMVEMA'nın Viskozite Analizi

Poli(metil vinil eter-ard-maleik anhidrit)'in DMSO, DMF, MEK ve EtAc ile hazırlanmış çözeltilerinin Ubbelohde viskozimetresi kullanarak elde edilen sonuçları Çizelge 4.14.'te verilmiştir.

Verilen derişim aralıklarında (0,8g/dL-0,3g/dL) PMVEMA-DMSO çözeltisinin viskozitesi 0,0393 Pa.s; PMVEMA-MEK çözeltisinin viskozitesi 0,0188 Pa.s ve PMVEMA-EtAc çözeltisinin viskozitesi ise 0,0139 Pa.s; değerler hesaplanırken elde edilen grafiklerin korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,9648; 0,9805; 0,9168 olarak hesaplanmıştır.

	Grafik	$[\eta]$ (Pa.s)	R^2
PMVEMA-DMSO		0,0393	0,9648
PMVEMA-MEK		0,0188	0,9805



Çizelge 4.14. PMVEMA'nın Değişik Çözücülerdeki Viskozite Değerleri ve Grafikleri

Çözününün termodinamik kalitesi arttıkça, polimer-polimer etkileşimleri zayıflar ve polimer çözücü etkileşimi artarken çözücü iyi çözücü olmaktan uzaklaştıkça, polimer segmentleri arasındaki molekül içi etkileşim artar. HSPiP kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda en iyi çözücü durumunda olan DMSO ile hazırlanan PMVEMA çözeltisinin viskozite değerleri kısmen iyi çözücü olan MEK ve etil asetatın oldukça yüksektir. İyi çözücü, polimerin hidrodinamik hacmini arttırarak, yumağın daha fazla açılmasını sağlar. Hacmi genişlemiş polimer yumağı çözeltinin daha yavaş/zor akmasına neden olur bu sayede çözeltinin viskozitesi artar. Elde edilen viskozite değerleri incelendiğinde kötü çözücülerden iyi çözücüye doğru viskozite değerleri artmıştır bu da yapılan hesaplamaları doğrular şekildedir[69].

4.5.2. PEMA'nın Viskozite Yorumları

Poli(etilen-ard-maleik anhidrit)'in DMSO, DMA ve Aseton ile hazırlanmış çözeltilerinin Ubbelohde viskozimetresi kullanarak elde edilen sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir.

3 farklı çözücü kullanarak hazırlanan ve ölçümleri 0,8 g/dL ile 0,3 g/dL arasında gerçekleştirilen PEMA çözeltilerinin viskozite değerleri ve korelasyon katsayıları sırasıyla DMSO için 0,0825 Pa.s, 0,9636; DMA için 0,0764 Pa.s, 0,9783 ve Aseton için ise 0,0160 Pa.s, 0,9023 olarak hesaplanmıştır.

	Grafik	$[\eta]$ (Pa.s)	R^2														
PEMA-DMSO	<p>The graph for PEMA-DMSO shows a linear increase in reduced viscosity with increasing concentration. The data points are approximately as follows:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>derisim (g/dl)</th> <th>nsp/c (dl/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.3</td><td>0.091</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.092</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.094</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.097</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.101</td></tr> </tbody> </table>	derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)	0.3	0.091	0.4	0.092	0.5	0.094	0.6	0.097	0.7	0.099	0.8	0.101	0,0825	0,9636
derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)																
0.3	0.091																
0.4	0.092																
0.5	0.094																
0.6	0.097																
0.7	0.099																
0.8	0.101																
PEMA-DMA	<p>The graph for PEMA-DMA shows a linear increase in reduced viscosity with increasing concentration. The data points are approximately as follows:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>derisim (g/dl)</th> <th>nsp/c (dl/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.3</td><td>0.083</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.085</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.087</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.089</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>0.091</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.093</td></tr> </tbody> </table>	derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)	0.3	0.083	0.4	0.085	0.5	0.087	0.6	0.089	0.7	0.091	0.8	0.093	0,0764	0,9672
derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)																
0.3	0.083																
0.4	0.085																
0.5	0.087																
0.6	0.089																
0.7	0.091																
0.8	0.093																
PEMA-Aseton	<p>The graph for PEMA-Aseton shows a linear increase in reduced viscosity with increasing concentration. The data points are approximately as follows:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>derisim (g/dl)</th> <th>nsp/c (dl/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.3</td><td>0.0178</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.0198</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.021</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.0215</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>0.022</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.0225</td></tr> </tbody> </table>	derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)	0.3	0.0178	0.4	0.0198	0.5	0.021	0.6	0.0215	0.7	0.022	0.8	0.0225	0,0160	0,9023
derisim (g/dl)	nsp/c (dl/g)																
0.3	0.0178																
0.4	0.0198																
0.5	0.021																
0.6	0.0215																
0.7	0.022																
0.8	0.0225																

Çizelge 4.15. PEMA'nın Değişik Çözücülerdeki Viskozite Değerleri ve Grafikleri

Tıpkı PMVEMA ve çözücü sistemlerinde gözleendiği gibi, PEMA ve çözücü sistemlerinde de çözücünün iyi olma niteliği arttıkça çözünü, polimer yumaklarını daha iyi difüz eder. Kopolimer arası çözünen-çözünen etkisinin zayıflaması ve kopolimer-çözücü arasındaki etkileşimin artmasıyla beraber polimer yumakları açılır ve çözeltide bulunan kopolimer segmentlerinin hidrodinamik hacmi artar. Yapılan ölçümler göstermiştir ki bu durum iyi çözücüde en iyi olacak şekildedir. HSPiP programı kullanarak hesaplanan çözünürlük parametrelerine göre oluşturulan Kimyasal ilgi profillerini doğrular şekilde en iyi çözücü olan DMSO ile hazırlanmış PEMA çözeltisinin DMA ve Aseton ile hazırlanmış PEMA çözeltilerine göre viskozitesi daha yüksektir. Sıralamayı, hesaplamada olduğu gibi PEMA-DMA ve PEMA-Aseton çözeltilerinin viskozite değerleri takip eder[70].

4.6. Reolojik Analizler

4 g/dL'lik derişimle hazırlanan kopolimer çözeltilerinin sıcaklığa karşı değişimlerini gözlelemek amacıyla Anton Paar reometri cihazı kullanarak sıcaklık taraması yapılmıştır. Aşağıda iki alt başlık halinde PMVEMA ve PEMA kopolimerlerinin sıcaklığa bağlı viskozite değişimleri yorumlanmıştır. Buradaki çalışmanın amacı, kopolimerlerin çözücülere bağlı olarak ne tip kritik çözünme sıcaklığı gösterdiklerine dair birer ipucu alınmasına yönelik bir çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki kopolimerin iki ayrı çözücüde sıcaklığa bağlı olarak polimer hidrodinamik hacimlerinde ki değişme esas alınarak incelendiğinde PMVEMA-EtAc sisteminin ve PEMA-Aseton sisteminin Aşağı Kritik Çözünme Sıcaklığı gösterdiği çok net görülebilmektedir. Bunun yanında PEMA-DMA sisteminin de Aşağı Kritik Çözünme Sıcaklığı gösterebileceği görülmektedir. PMVEMA da ise Yukarı Kritik Çözünme Sıcaklığı davranışı gösterdiği görülmektedir.

PMVEMA ile MEK arasındaki RED farkı 1,71 iken, aynı kopolimerin etil asetat ile farkı 2,37'ye çıkmaktadır. PEMA içinse DMA ile arasındaki RED farkı 1,33 iken, aseton ile arasındaki RED değeri farkı 1,98'dir. Polimer hidrodinamik hacminin sıcaklık ile değişimine yönelik ve kuşkusuz ne tip kritik çözünme sıcaklığına yönelik bir hesaplama tekniği kullandığımız HSPiP programında maalesef belirtilmemiş/sıcaklığa yönelik çözünürlük parametre değişikliği hesabı kullanılmamıştır.

Bilindiği gibi, seçilen polimer ya da kopolimerin seçilen çözücü, çalışılan sıcaklık aralığı gibi iki temel parametreye bağlı olarak, termodinamik anlamda Aşağı Kritik mi, Yukarı kritik mi yoksa her ikisini de birlikte içerebileceğini deneysel çalışmalarla görülebilmektedir[71,72].

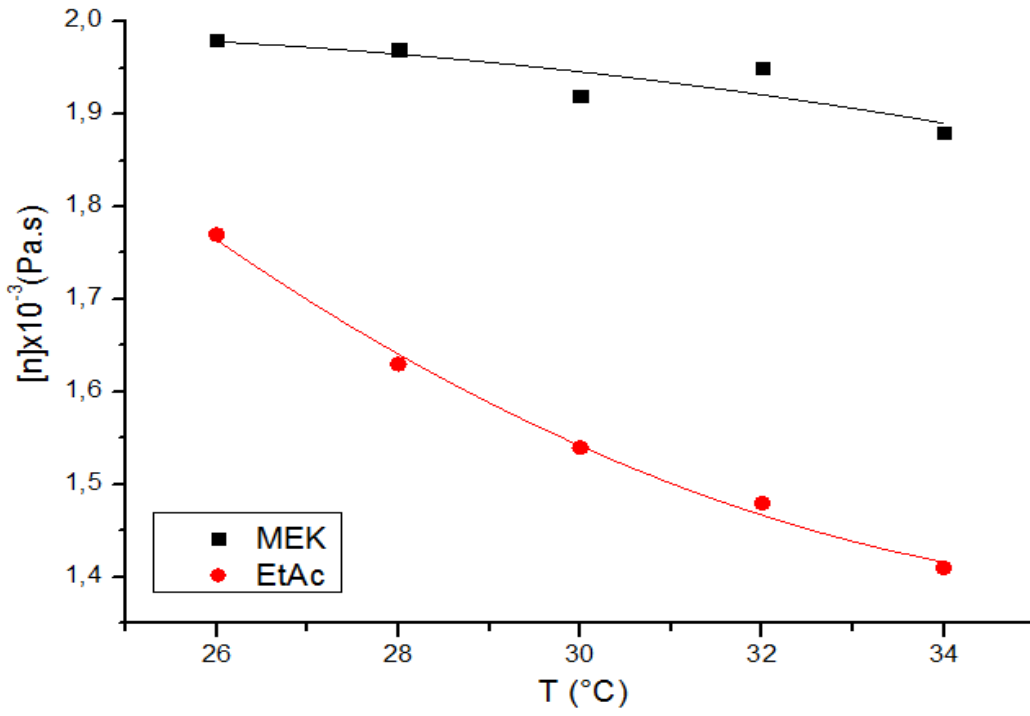
4.6.1. PMVEMA Çözeltilerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri

Poli(metil vinil eter-*ard*-maleik anhidrit)'in Metil etil keton ve etil asetat çözeltilerinin sıcaklığa karşı değişimi Çizelge 4.16. ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Burada cihazın kullanımına uygun olmadığı için DMSO çözeltinin değerleri ölçülemedi. Metil etil keton çözeltisinin sıcaklığı arttıkça viskozitesi artma eğilimi gösterirken; Etil asetat ile hazırlanan PMVEMA çözeltisinin viskozitesi, artan sıcaklıkla azalma eğilimi göstermektedir.

T (°C)	$[\eta] \times 10^{-3}$ (Pa.s)	
	PMVEMA-MEK	PMVEMA-EtAc
26	1,98	1,77
28	1,97	1,63
30	1,92	1,54
32	1,95	1,48
34	1,88	1,41

Çizelge 4.16. PMVEMA'nın MEK ve EtAc Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi



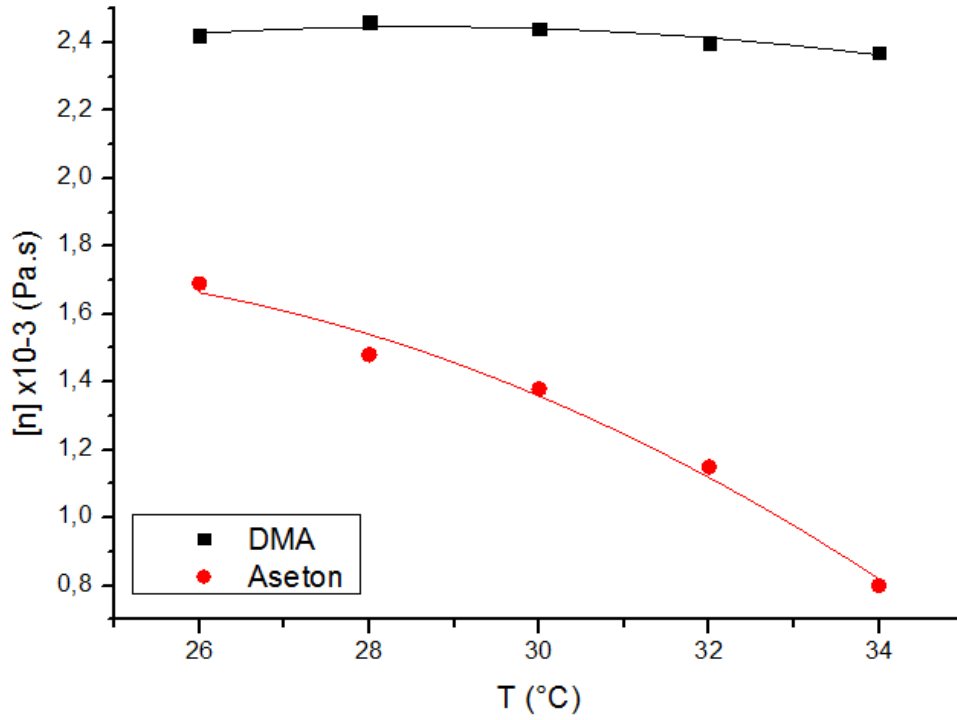
Şekil 4.10. PMVEMA'nın MEK ve EtAc Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Karşı Değişimi

4.6.2. PEMA Çözeltilerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri

Poli(etilen-ard-maleik anhidrit)'in DMA ve Aseton çözeltilerinin sıcaklığa karşı değişimi Çizelge 4.17. ve Şekil 4.11.'de verilmiştir.

T (°C)	[η] x 10 ⁻³ (Pa.s)	
	PEMA-DMA	PEMA-Aseton
26	2,42	1,69
28	2,46	1,48
30	2,44	1,41
32	2,40	1,15
34	2,37	0,80

Çizelge 4.17. PEMA'nın DMF ve Aseton Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi



Şekil 4.11. PEMA'nın DMA ve Aseton Çözeltilerinin Viskozitelerinin Sıcaklığa Karşı Değişimi

Burada cihazın kullanımına uygun olmadığı için DMSO ile hazırlanan PEMA çözeltisi ile ölçüm alınmamıştır. PEMA-DMA çözeltisinde sıcaklığa bağlı viskozite değişimi, nicelik olarak çok bir değişim göstermese de artan sıcaklık ile azalmıştır. PEMA-Aseton çözeltisi ise 26-34 °C arasındaki sıcaklıkta viskozitesinde PEMA-DMA'ya oranla daha keskin bir azalma eğilimi göstermiştir.

Her iki kopolimerin sıcaklığa bağlı limit viskozite değişimine bakıldığında, hesaplamalarda da gördüğümüz gibi kötü çözücü olarak nitelendirilen çözücüleri içeren çözeltilerdeki viskozite azalışı çok daha keskin iken; daha iyi karaktere sahip çözücüler ile hazırlanmış çözeltilerdeki davranış daha kontrollü bir azalış göstermektedir.

Son olarak, kopolimerlerde metoksi grubunu katkısına bakıldığında, her iki kopolimerde de ortak çözücü DMSO alındığında kopolimerin kimyasal ilgi profilleri Çizelge 4.18'de verilmektedir.

	$ \Delta\delta_T ^*$	$ \Delta\delta_T ^{**}$	RED
PMVEMA	2,86	4,39	1,10
PEMA	1,78	3,44	0,90

Çizelge 4.18. Metoksi Grubunun Termodinamik Parametrelere Etkisi

DMSO'nun iki bileşenli sisteminde bu ek katkı, $|\Delta\delta_T|^*$, $|\Delta\delta_T|^{**}$ ve RED değerlerinin PMVEMA'da PEMA'ya göre daha yüksek olması beklenen bir farktır.

Metoksi fonksiyonel grubu polar bir gruptur. Bu grubun varlığı kopolimerin iç enerjisine ve molar hacmine ek bir katkı getirmektedir. Segment başına molekül kütlesi PEMA'da 126,10 g/segment iken PMVEMA'da bu değer 156,10 g/segment değerine yükselmektedir. Bu fark kuşkusuz molar hacimde (kohezif enerji yoğunluğunda payda değer olarak yer almaktadır) değişiklik yaratacaktır. HSPiP programında PEMA'nın molar hacmi 98,80 g/mol iken, PMVEMA'da bu değer 121,90 g/mol'e yükselmektedir.

Kohezif enerji yoğunluğu hesabında molar hacim payda değer büyüdükçe bölümün küçülmesi beklenir ancak payda yer alan iç enerji değişiminin sayısal değerinin daha yüksek olmasından (metoksi grup katkısı) dolayı oran, daha basit anlatımıyla toplam parametre farkları PMVEMA'da PEMA'dan daha yüksek görülmektedir.

Her iki kopolimerin Refraktif indeksleri PEMA için 1,277 iken, metoksi katkılı PMVEMA'da 1,281 gibi az da olsa bir fark HSPiP programından elde edilebilmektedir.

Her iki kopolimerin ağırlıkça ortalama molekül kütlesi, SLS değerlendirmelerine göre yaklaşık 100.000 g/mol mertbesinde olduğunu görünmekle birlikte PEMA'da dağılım/hata payı çok daha yüksek görülmektedir. Metoksi grubu içeren PMVEMA'nın T_g değeri (118,91 °C) metoksi grubu içermeyen PEMA'nın T_g değerinden (114,75 °C) yüksek olmakla birlikte, bu farkın metoksi grubundan kaynaklanabileceği yönünde olmakla birlikte, molekül kütesinin de payı olabileceğini düşünmekteyiz.

Benzer durumu jirasyon yarıçapı değerlerinde de görmekteyiz. PMVEMA'nın R_g değeri (65,67 nm) iken metoksi grubu içermeyen PEMA'nın R_g değerinden (59,33 nm) daha yüksek bulunmuştur. Bu davranışı, örneğin viskozite çalışmalarında $[\eta]$ 'yı esas aldığımızda görememekteyiz.

5.SONUÇLAR

Çözünürlük parametresi, günümüzden yaklaşık bir asır öncesinde Hildebrand tarafından tanımlanmıştır. Termodinamik anlamda bakıldığında, Molar Hacim başına düşen iç enerji değişimidir ve termodinamik anlamda Kohezif Enerji Yoğunluğu olarak tanımlanır. Kimyada ‘Benzer Benzeri Çözer’ prensibinin termodinamik anlamda ve en basit uygulamasıyla iki bileşenli sistemlerde bileşenlerin birbirlerine karşı kimyasal uyumunu/ilgisini gösterir. Seçilecek iki bileşen sırasıyla çözücü ve çözünen olarak tanımlanırsa ve amaç bir çözelti hazırlamak ise, hazırlanacak çözeltinin homojen olup olmaması iki bileşenin birbirlerine karşı bir kimyasal ilgi duyması olarak açıklanabilir. İki bileşenin Kohezif Enerji Yoğunlukları ya da pratikteki karşılığı Çözünürlük Parametreleri ise, bileşenlerin Çözünürlük Parametreleri birbirlerine ne kadar yakın ise Termodinamik anlamda kimyasal ilginin o kadar yüksek olabileceği ve homojen bir karışım oluşabileceği olarak da ifade edilir. Bileşenlerin Çözünürlük Parametrelerinin sayısal değerleri farklılaştıkça kısmen karışma veya hiç karışmama gibi durumlar söz konusu olur. Algoritmik hesaplamalarla kimyasal ilgilerin bulunabileceği ve sonuçlarının deneysel çalışmalar da anahtar bir rol üstleneceği ana fikrini savunan araştırmacılarıdır.

Çalışmamızda PMVEMA ve PEMA kopolimerlerinden; PMVEMA için algoritmik hesaplama sonuçlarında seçtiğimiz ve ardından deneysel aşamalarda kullandığımız üç çözücü içerisindeki davranışları DMSO> MEK>EtAc sırasıyla, diğer kopolimer PEMA için ise DMSO>DMA>Aseton sırasıyla seyrettiği görülmüştür.

Toplam Çözünürlük Parametreleri arasındaki farkın $2-5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ değişebildiği, farkın $5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ’ı aşması durumunda çözünme güçlükleri olabileceği ifade edilmektedir. Biz bu çalışmada bilgisayar programına bağlı kalarak RED değerlerini esas almış bulunuyoruz. Aslında $|\Delta\delta_T|$ *, $\Delta\delta_T$ **, RED kıyaslamaları yapıldığında, kopolimer-çözücü sistemlerdeki davranışın aynı eğilim gösterdiği açıkça görülebilmektedir.

Belirlenen çözücü sıralaması, katı halde Spektroskopik (FTIR) ve Termal (DSC) sonuçlarıyla da uyum göstermektedir. Çözelti davranışlarına bakıldığında da, Işık Saçılması (SLS), Viskozite ve Reometri sonuçlarıyla uyum gösterdiği bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] R. Van der Haegen, L. a. Kleingens, L. van Opstal, R. Koningsveld, Thermodynamics of polymer solutions (R. Horst and B.A. Wolf), Pure Appl. Chem. (1989).
- [2] E. Elizondo, A. Córdoba, S. Sala, N. Ventosa, J. Veciana, Preparation of biodegradable poly (methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) nanostructured microparticles by precipitation with a compressed antisolvent, J. Supercrit. Fluids. 53 (2010) 108–114.
- [3] E. Baloğlu, M. Özyazıcı, S.Y. Hızarcıoğlu, H.A. Karavana, An in vitro investigation for vaginal bioadhesive formulations: bioadhesive properties and swelling states of polymer mixtures, Farm. 58 (2003) 391–396.
- [4] A. Güner, M. Ataman, Effects of inorganic salts on the properties of aqueous poly(vinylpyrrolidone) solutions, Colloid Polym. Sci. 272 (1994) 175–180.
- [5] L. Talavat, A. Güner, Thermodynamic computational calculations for preparation 5-fluorouracilmagnetic molecularly imprinted polymers and their application in controlled drug release, Inorg. Chem. Commun. (2019).
- [6] C. Özdemir, A. Güner, Solubility profiles of poly (ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches, Eur. Polym. J. 43 (2007) 3068–3093.
- [7] O.M. Musa, Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications, Springer International Publishing, 2016.
- [8] H. Arslan, Block and Graft Copolymerization by Controlled/Living Radical Polymerization Methods, in: A.D.S. Gomes (Ed.), Polymerization, IntechOpen, Rijeka, 2012.
- [9] R.O. Ebewele, Polymer science and technology, CRC press, 2000.
- [10] A. Van Herk, General Aspects of Copolymerization, Synth. Appl. Copolym. (2014) 54–66. d
- [11] C.E. Carraher Jr, Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, CRC press, Chapter 3-9, 2007.

- [12] J. Huang, S.R. Turner, Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers, *Polymer (Guildf)*. 116 (2017) 572–586.
- [13] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Introduction, in: *Maleic Anhydride*, Springer US, Boston, MA, 1982: pp. 1–2, 64, 288, 316.
- [14] T. Alfrey, E. Lavin, The Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 2044–2045.
- [15] *Alternating Copolymers*, J.M.G. Cowie, Plenum Press: New York, 1985.
- [16] L. Klumperman, Free radical copolymerization of styrene and maleic anhydride: kinetic studies at low and intermediate conversion, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (1994).
- [17] Z.M.O. Rzaev, Complex-radical alternating copolymerization, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 163–217.
- [18] E. Chernikova, P. Terpugova, C. Bui, B. Charleux, Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT), *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 4101–4107.
- [19] Y.M. Al- Roomi, K.F. Hussain, Antiscaling properties of novel maleic- anhydride copolymers prepared via iron (II)–chloride mediated ATRP, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [20] G. KARAKUS, Derivatization of Some Maleic Anhydride Containing Copolymers with Amine Functionalized Pharmaceutical Active Substances, Structural Characterizations and Biological Activities, *Marmara Pharm. J.* 19 2015, 121-125.
- [21] G.C. Chitanu, I. Popescu, A. Carpov, Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. 3-Synthesis and characterization of maleic anhydride-methyl methacrylate copolymers, *Rev. Roum. Chim.* 52 (2007) 135–141.
- [22] H.F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 15 volume set, Wiley, Vol 14, 519-520, 2014.

- [23] P. Arbos, M. Wirth, M.A. Arangoa, F. Gabor, J.M. Irache, Gantrez® AN as a new polymer for the preparation of ligand–nanoparticle conjugates, *J. Control. Release.* 83 (2002) 321–330.
- [24] Y. Bao, J. Huang, P. Xue, J. Wang, Q. Li, C. Wu, W. Guo, Effect of pH-responsive on the dispersion of PVM/MA grafted carbon black in water and waterborne polyurethane, *J. Dispers. Sci. Technol.* 32 (2011) 1459–1464.
- [25] H. Mazi, A. Gulpinar, Cu (II), Zn (II) and Mn (II) complexes of poly (methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride). Synthesis, characterization and thermodynamic parameters, *J. Chem. Sci.* 126 (2014) 239–245.
- [26] M. Pieler, Investigation of influenza virus particle aggregation and purification with magnetic sulfated cellulose particles, Phd Thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, (2017).
- [27] A. Sakudo, K. Baba, M. Tsukamoto, K. Ikuta, Use of anionic polymer, poly (methyl vinyl ether-maleic anhydride)-coated beads for capture of respiratory syncytial virus, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19 (2009) 4488–4491.
- [28] A.I. Camacho, R.D.C. Martins, I. Tamayo, J. de Souza, J.J. Lasarte, C. Mansilla, I. Esparza, J.M. Irache, C. Gamazo, Poly (methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) nanoparticles as innate immune system activators, *Vaccine.* 29 (2011) 7130–7135.
- [29] R. Veyret, A. Elaissari, T. Delair, Polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 53 (2006) 78–86.
- [30] S. Naikwade, A. Bajaj, Preparation and in vitro evaluation of budesonide spray dried microparticles for pulmonary delivery, *Sci. Pharm.* 77 (2009) 419–442.
- [31] R. Veyret, A. Elaissari, P. Marianneau, A.A. Sall, T. Delair, Magnetic colloids for the generic capture of viruses, *Anal. Biochem.* 346 (2005) 59–68.
- [32] N. and A. (NDA) EFSA Panel on Dietetic Products, Scientific Opinion on the safety of “Methyl Vinyl Ether- Maleic Anhydride Copolymer”(chewing gum base ingredient) as a Novel Food ingredient, *EFSA J.* 11 (2013) 3423.
- [33] T. Pompe, L. Renner, M. Grimmer, N. Herold, C. Werner, Functional films of

- maleic anhydride copolymers under physiological conditions, *Macromol. Biosci.* 5 (2005) 890–895.
- [34] B. Oktay, E. Baştürk, N. Kayaman Apohan, M.V. Kahraman, Highly porous starch/poly (ethylene-alt-maleic anhydride) composite nanofiber mesh, *Polym. Compos.* 34 (2013) 1321–1324.
- [35] I. Popescu, D.M. Suflet, I.M. Pelin, G.C. Chitanu, Biomedical applications of maleic anhydride copolymers, *Rev Roum Chim.* 56 (2011) 173–188.
- [36] E. Bianchi, A. Ciferri, R. Parodi, R. Rampone, A. Tealdi, Ethylene-maleic anhydride copolymers and derivatives. Potentiometric titrations and interactions with polypeptides, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1050–1056.
- [37] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Pearson Education, 1998.
- [38] J. Holten-Andersen, Heat balance and solvent balance in the drying of coatings, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 69 (1986) 324.
- [39] G.D. Pappa, G.M. Kontogeorgis, D.P. Tassios, Prediction of Ternary Liquid–Liquid Equilibria in Polymer–Solvent–Solvent Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5461–5466.
- [40] C. Mio, S. Kiritsov, Y. Thio, R. Brafman, J. Prausnitz, C. Hawker, E.E. Malmström, Vapor–Liquid Equilibria for Solutions of Dendritic Polymers, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 541–550.
- [41] A.A. Teraoka, I. Teraoka, *Polymer solutions: an introduction to physical properties*, John Wiley & Sons, 2002.
- [42] E. Stefanis, C. Panayiotou, A new expanded solubility parameter approach, *Int. J. Pharm.* 426 (2012) 29–43.
- [43] A. Güner, The algorithmic calculations of solubility parameter for the determination of interactions in dextran/certain polar solvent systems, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 1587–1594.
- [44] K. Vay, S. Scheler, W. Frieß, Application of Hansen solubility parameters for understanding and prediction of drug distribution in microspheres, *Int. J. Pharm.* 416 (2011) 202–209.

- [45] M.A. Mohammad, A. Alhalaweh, S.P. Velaga, Hansen solubility parameter as a tool to predict cocrystal formation, *Int. J. Pharm.* 407 (2011) 63–71.
- [46] J. Bonnet, G. Suissa, M. Raynal, L. Bouteiller, Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: influence of gelator structure, *Soft Matter*. 11 (2015) 2308–2312.
- [47] C.G. Madsen, A. Skov, S. Baldursdottir, T. Rades, L. Jorgensen, N.J. Medlicott, Simple measurements for prediction of drug release from polymer matrices—solubility parameters and intrinsic viscosity, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 92 (2015) 1–7.
- [48] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Polymer properties, *Prop. Polym.* 3 (1990) 189–190.
- [49] C.M. Hansen, 50 Years with solubility parameters—past and future, *Prog. Org. Coatings*. 51 (2004) 77–84.
- [50] C.M. Hansen, A. Beerbower, Solubility parameters, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2 (1971) 889–910.
- [51] S. Süß, T. Sobisch, W. Peukert, D. Lerche, D. Segets, Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 1550–1561.
- [52] C.M. Hansen, Hansen solubility parameters: a user's handbook, CRC press, 2002.
- [53] A.A. Askadskiĭ, Computational materials science of polymers, Cambridge Int Science Publishing, 2003.
- [54] S. Abbott, C.M. Hansen, Hansen solubility parameters in practice, Hansen-Solubility, 2008.
- [55] J.F. Rabek, Experimental methods in polymer chemistry: Physical principles and applications, 1980.
- [56] N.P. Cheremisinoff, N.P. Cheremisinoff, THERMAL ANALYSIS, *Polym. Charact.* (1996) 17–24. d
- [57] B.H. Stuart, Polymer analysis, John Wiley & Sons, 135-140, 2008.

- [58] H.G. Barth, J.W. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, **1991**.
- [59] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, 41-44, Gazi Kitabevi, **2002**.
- [60] B. Hossin, K. Rizi, S. Murdan, Application of Hansen Solubility Parameters to predict drug–nail interactions, which can assist the design of nail medicines, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 102 (**2016**) 32–40.
- [61] X. Jiang, L. Cui, H. Wang, K. Xu, C. Zhou, J. Li, Synthesis and electrostatic assembly of an optically active derivative of poly (ethylene-alt-maleic anhydride) with l-phenylalanine as a chiral material, *React. Funct. Polym.* 69 (**2009**) 619–622.
- [62] K. Yoncheva, E. Lizarraga, J.M. Irache, Pegylated nanoparticles based on poly (methyl vinyl ether-co-maleic anhydride): preparation and evaluation of their bioadhesive properties, *Eur. J. Pharm. Sci.* 24 (**2005**) 411–419.
- [63] K.H. Chung, C.S. Wu, E.G. Malawer, Glass transition temperatures of poly (methyl vinyl ether-co-maleic anhydride)(PMVEMA) and poly (methyl vinyl ether-co-maleic acid)(PMVEMAC) and the kinetics of dehydration of PMVEMAC by thermal analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (**1990**) 793–803.
- [64] H. Yang, Q.T. Nguyen, Y. Ding, Y. Long, Z. Ping, Investigation of poly (dimethyl siloxane)(PDMS)–solvent interactions by DSC, *J. Memb. Sci.* 164 (**2000**) 37–43.
- [65] C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (**2009**) 1589.
- [66] D. JOHNSON, *New Applications for Poly (ethylene-alt-maleic anhydride)*, (**2010**).
- [67] R.M. Murphy, Static and dynamic light scattering of biological macromolecules: what can we learn?, *Curr. Opin. Biotechnol.* 8 (**1997**) 25–30.
- [68] M.B. Huglin, Specific refractive index increments of polymer solutions. Part I. Literature values, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (**1965**) 3963–4001.
- [69] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer Science & Business Media, Chapter 4, **2004**.

- [70] Z.M.O.R. Deniz Demircan Bozdoğan , Günay Kibarer,* , Ali Güner, The Mathematical and Graphical Interpretation of Solubility Profile-Viscosity Behavior of Poly (MA-alt-NVP), Hacettepe J. Biol. Chem.,. 40 (2012) 239–250.
- [71] Z. Liu, Y. Guo, K. Inomata, Reversible thermoresponsive behavior of poly (2-chloroethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) in mixed solvent of tetrahydrofuran/hexane, Colloid Polym. Sci. 289 (2011) 791–798.
- [72] M. Bercea, B.A. Wolf, Thermodynamics of Copolymer Solutions: How the Pair Interactions Contribute to the Overall Effect, J. Phys. Chem. B. 118 (2014) 9414–9419.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:17/06/2019

Tez Başlığı / Konusu: Poli(Metil Vinil Eter-ard-Maleik Anhidrit) ve Poli(Etilen-ard-Maleik Anhidrit) Kopolimerlerinin Çözelti Dinamiği ve Termodinamiği

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 72 sayfalık kısmına ilişkin, 11/06/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

17/06/2019

Adı Soyadı: Ecem TANSIK

Öğrenci No: N16125023

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimya- Yüksek Lisans

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Ali GÜNER

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ecem TANSIK
Doğum yeri : Yenimahalle-ANKARA
Doğum tarihi : 12/09/1992
Medeni hali : Bekar
Yazışma adresi : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü,
06800
Prof. Dr. Ahmet Taner KIŞLALI Mah. 2861. Cadde
22A/01 06810, Çankaya/ANKARA
Telefon : 0530 684 2608
Elektronik posta adresi : ectnsk@gmail.com, ecemt10@hacettepe.edu.tr
Yabancı dili : İngilizce- İleri Seviye

EĞİTİM DURUMU

Lise : Ankara-Çankaya 75.Yıl Anadolu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

İş Tecrübesi

2014- : Staj- Türk Standartları Enstitüsü, Enstrümantal Analiz
Lab., Ankara (30 iş günü)
Diğer : 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs
Programı 2018-2019 Bursiyeri