

**POLİVİNİL PİROLİDON ‘UN ÇÖZELTİ DİNAMİĞİ VE  
DEKSTRAN İLE KARIŞABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**SOLUTION DYNAMICS OF POLYVINYL PYRROLIDONE  
AND INVESTIGATION OF MISCIBILITY WITH DEXTRAN**

**BURCU TÜRKER**

**PROF. DR ALİ GÜNER**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

anne ve babam

Fikriye ve Selçuk Ata TÜRKER 'e

## ÖZET

### POLİVİNİL PİROLİDON 'UN ÇÖZELTİ DİNAMIĞI VE DEKSTRAN İLE KARIŞABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

**Burcu TÜRKER**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNER**

**Ocak 2020, 103 Sayfa**

Birbiri içerisinde karışabilen veya karışamayan polimerlerin karışabilirliklerinin incelenmesi, polimerlerin sahip olduğu özellikleri bir araya getirdiğinden, polimerlerin kullanım alanı genişledikçe giderek önem kazanan bir yöntem olmuştur.

Polivinil pirolidon (PVP) ve Dekstran polimerlerinin uyumu ve karışabilirliği, “benzer benzeri çözer” ifadesinin teorik uygulamasını, algoritmik yaklaşımlar temeliyle (HSPiP; “Hansen Solubility Parameters in Practice” hesaplamalı bilgisayar programı ile) iki farklı çözücüde incelenmiştir. Fonksiyonel grupların katkısı yöntemiyle, HSPiP hesaplamalı bilgisayar programı kullanılarak, PVP ve Dekstran için, Kohesif Enerji Yoğunluğu/Çözünürlük Parametreleri, alt çözünürlük parametre bileşenleri ve bu bileşenlerin kombinasyonları hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, bu parametreler kullanılarak, polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlük/ilgi profilleri iki boyutlu (2D) ve üç

boyutlu (3D) diyagramlar ile oluşturulmuştur. Algoritmik hesaplamaların sonucunda, polimer ve polimer karışım sistemleri için DMSO daha iyi ve uyumlu çözücü olarak seçilmiş, su ise daha zayıf çözücü olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızın başlangıcında, PVP 'nin etkileşim dinamiği/kimyasal ilgisini araştırmak amacıyla, polimerin yapısında bulundurduğu nem varlığında (bağlı nem) termal (DSC, DMA, TGA), spektroskopik (FT-IR, UV-Vis) ve viskozimetrik yöntemler kullanılmıştır.

HSPiP programı ile gerçekleştirilen, hesaplamalar doğrultusunda, FT-IR ve UV-Vis Spektroskopisi (pik analiz çalışmaları için OriginPro 8.5 programı kullanılarak), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), ve Viskozimetri (Ubbelohde Viskozimetri) yöntemleri polimerler (PVP-Dekstran) arasındaki ve polimer-çözücü arasındaki spesifik etkileşimleri (özellikle hidrojen bağı oluşumlarını) karakterize etmek amacıyla kullanılmıştır.

FT-IR, polimer karışımlarındaki etkileşimlerin gücünü ve davranışlarını incelemek için kullanılan bir yöntem olmuştur. PVP ve Dekstran karışım sistemi hazırlandığında, moleküler seviyede, iki molekül arasındaki dinamik etkileşimi değiştirmektedir. Bu değişimi gözlemlemek için öncelikli olarak FT-IR yöntemi kullanılmaktadır. PVP ağırlıklı olarak azot üzerinden veya laktam halkası üzerindeki karbonil grubu yoluyla H-bağı oluşturma kapasitesine sahiptir. Bu durumun, etkileşen grupların bant genişliğinde ve bant kaymalarında farklılığa neden olduğunu açıkça göstermektedir (C=O gerilme titreşimleri).

PVP ve PVP-Dekstran için DMSO ve sulu çözeltilerinin, elektronik spektral absorpsiyon davranışları, elektronik geçişleri ile UV-Vis Spektrofotometri ile incelenmiştir.

PVP ile Dekstran ve bu polimerlerin karışım sistemlerinin, su ve DMSO içerisindeki çözeltilerinin viskozimetrik davranışları incelenmiş ve klasik Huggins eşitliği kullanılarak, polimer-su ve polimer-DMSO sistemlerinin indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite değerleri elde edilmiştir.

PVP ve Dekstranın karışım örneklerinin termal davranışları, DSC ve TGA kullanılarak, dinamik mekanik özellikleri DMA ile incelenmiştir. DMA termogramlarında, polimerler ve karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve camsı geçiş sıcaklıklarının farklılıkları, Depolama modülüs-Sıcaklık ve Depolama modülüsün türevi-Sıcaklık skalaları ile incelenmiş, polimer karışımlarının su ve DMSO çözücüleri ile hazırlanan örneklerinin temel  $T_g$  değişimleri gözlenmiştir.

Bunlara ek olarak, polimer örneklerine nemin etkisi ve bağlı nemin etkileşim dinamiği ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PVP Etkileşim Dinamiği, PVP-Dekstran Karışımları, HSPiP Hesaplamalı Bilgisayar Programı, Kimyasal İlgisi, FT-IR, UV-Vis, DSC, TGA, DMA, Viskozimetri

# **ABSTRACT**

## **SOLUTION DYNAMICS OF POLYVINYL PYRROLIDONE AND INVESTIGATION OF MISCIBILITY WITH DEXTRAN**

**Burcu TÜRKER**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Ali GÜNER**

**January 2020, 103 pages**

The investigation of miscibility between immiscible or miscible polymers has become an increasingly important technique for developing commercial polymer materials, which may combine the properties of several single polymers.

Compatibility and miscibility of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) and Dextran (Dex) blends have been investigated by using an algorithmic approach (HSPiP; Hansen Solubility Parameters in Practice, a computational software) as the theoretical application of the “like dissolves like” principle in two different solvents. The cohesive energy density/solubility parameters, their sub-parameters and sub-parameter combinations of PVP and Dex have been evaluated by using functional group contribution method of HSPiP software programme. Then their two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) graphs have been drawn by creating the solubility/affinity profiles of the polymers in

different solvents. As a consequence of algorithmic calculations, DMSO was determined to be a better solvents, whereas water poorer solvent for PVP/Dex blend systems.

Initial state of this study, interaction dynamism/chemical affinity of PVP have been investigated in the presences of moisture, by using thermal (DSC, DMA, TGA), spectroscopic (FT-IR, UV-Vis) and viscosimetric methods.

In the light of computational calculations, according to .HSPiP, Fourier Transform Infrared (FT-IR), UV-Vis Spectroscopy (by using OriginPro8.5 software in order to peak analysis/peak-deconvolution), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Termogravimetric Analysis (TGA), Dinamic Mechanical Analysis (DMA) and Viscosimetry (Ubbelohde Viscosimetry) were used to characterize the spesific interactions between (mainly hyrogen-bond formations) the polymers (PVP-Dextran) and polymer-solvent systems.

FT-IR has been the method of choice to probe the nature and extent of interactions in polymer blends. H-bond formation, when PVP-Dex mixture is prepared, changes the interaction by dynamics between the two molecules at the molecular level, which can be visualized by FT-IR as the primary method. PVP is capable of forming an H-bond either through nitrogen or mainly the carbonyl group on the lactam ring. This will manifest itself as changes in the frequency bandwidth and band shifts of interacting groups (C=O streching vibrations)

Electronic spectral behavior of PVP and PVP-Dex water solutions and PVP-Dex DMSO solutions have been determined by UV-Vis spectrophotometry, following electronic transitions.

Viscometric behaviors of PVP, Dex and their blend systems in water and DMSO solutions have been studied. The reduced viscosity and intrinsic viscosity have been evaluated for the polymer/water and polymer/DMSO systems by classical Huggins equation.

Thermal behaviours of PVP-Dex systems, have been studied by DSC and TGA methods and the dynamic mechanical properties, glass transition temperatures ( $T_g$ ) and glass transition temperatures differences of polymers and their blends have been studied using Storage modulus-T and Derivative storage modulus-T scale and main glass transition changes have been observed in polymer blend-water/DMSO systems.

In addition, the influence of moisture on polymer samples and their interaction dynamism has also been analyzed in details.

**Keywords:** PVP Interaction Dynamism, PVP-Dex Blends, HSPiP Computational Software, Chemical Affinity, FT-IR, UV-Vis, DSC, TGA, DMA, Viscosimetry



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yapmak istediğimi söylemek için kapısını çaldığım günden bu güne dek, kendisiyle çalışmaktan gurur duyduğum ve çok memnun olduğum, tecrübeleriyle bana eşsiz değerler katmış, fikir ve görüşlerime değer veren, çok sevgili hocam; Prof. Dr. Ali Güner 'e

Beni ben yapan, sevgisini her zaman yanımda hissettiğim meleğim anneme, beni her koşulda destekleyen, iyiliğim için elinden gelenin her zaman fazlasını yapan kıymetlim biricik babama,

Tez çalışmamızda faydalandığımız pik analizi yöntemi ve ilgili programı kendisinden öğrendiğim Doç. Dr. Murat Torun 'a, deneysel çalışmalarımızda desteklerini esirgemeyen hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Zeliha Ertekin, Dr. Öğr. Üyesi Serap Kavlak ve Öğr. Gör. Dr. Okan İçten 'e

Laboratuvarımızı ikinci evimiz gibi hissettiren, güler yüzlü ve yardımsever arkadaşlarım Ecem Tansık ve laboratuvar komşumuz Bengi Uysal'er 'e

Hacettepeli olmanın gurur ve ayrıcalığını hissettiren, üzerimde emeği geçen Kimya Bölümü 'ndeki tüm değerli hocalarıma

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım

# İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ABSTRACT .....  | iv   |
| TEŞEKKÜR .....  | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....   | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | xi   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....   | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....   | xv   |
| 1. GİRİŞ .....  | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER .....   | 3    |
| 2.1. Polimer Karışımları .....  | 3    |
| 2.2. Polivinil piroidon (PVP) .....   | 5    |
| 2.3. Dekstran .....   | 7    |
| 2.4. Kohesif Enerji Yoğunluğu (KEY) ve Çözünürlük Parametreleri .....         | 9    |
| 2.4.1. Grup Katkıları Etkisi ile Kohesif Enerji .....                         | 10   |
| 2.4.2. Çözünürlük Parametresi Kavramı .....                                   | 12   |
| 2.4.3. Çözünürlük Parametrelerinde İyileştirme .....                          | 14   |
| 2.4.4. Çözünürlük Parametreleri Bileşenlerine Yaklaşımlar .....               | 17   |
| 2.5. Viskozimetri Yöntemi (Ubbelohde) .....                                   | 20   |
| 2.6. Spektroskopik Yöntemler (UV-Vis Absorpsiyon, FT-IR Spektroskopisi) ..... | 22   |
| 2.7. Termal Analiz Yöntemleri (DSC, DMA, TGA) .....                           | 25   |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....  | 28   |
| 3.1. Materyal .....   | 28   |
| 3.2. Örneklerin Hazırlanması .....  | 29   |
| 3.2.1. Çözelti Örneklerinin Hazırlanması .....                                | 29   |
| 3.2.2. Katı Örneklerin Hazırlanması .....                                     | 29   |
| 3.3. Deneysel Yöntemler .....   | 29   |

|  |    |
|--|----|
| 3.3.1 Hansen Çözünürlük Parametrelerinin Pratik Uygulamaları (HSPiP) .....   | 29 |
| 3.3.2. Viskozite (Ubbelohde) .....   | 36 |
| 3.3.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis).....  | 36 |
| 3.3.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) .....   | 37 |
| 3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....   | 38 |
| 3.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....   | 38 |
| 3.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA).....  | 39 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....  | 40 |
| 4.1. HSPiP Programı ile PVP ve Dekstranın Kimyasal İlgı Profillerinin<br>Oluşturulması .....                                       | 40 |
| 4.1.1. Polivinil pirolidonun (PVP) Çözünürlük Parametre Hesaplamaları ve<br>Kimyasal İlgı Profili .....                            | 40 |
| 4.1.2. Dekstranın Çözünürlük Parametre Hesaplamaları ve Kimyasal İlgı<br>Profili .....   | 42 |
| 4.1.3. Hansen Çözünürlük Parametre Hesaplamalarında Çözücü Olarak Su<br>Kullanıldığında Karşılaşılan Sorunlar .....                | 45 |
| 4.1.4. Kimyasal İlgı Profillerine Göre PVP ve Dekstranın Çözücü Seçimi .....   | 47 |
| 4.1.5. Dimetil sülfoksit ile Su Arasındaki Kimyasal Etkileşimler.....  | 47 |
| 4.2. Viskozimetrik Ölçümler .....  | 51 |
| 4.2.1. PVP ve Dekstranın Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları .....   | 52 |
| 4.2.2. PVP-Dekstran <sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran <sub>(su)</sub> Polimer Karışımlarının<br>Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları..... | 55 |
| 4.3. UV-Vis Spektroskopisi.....  | 57 |
| 4.3.1. PVP 'nin UV Spektrum Çözelti Davranışları ve Pik Analizi.....   | 57 |
| 4.3.2. PVP-Su ve PVP-DMSO UV-Vis Spektrumu Pik Analizi.....  | 63 |
| 4.3.3. PVP/Dekstran-Su ve PVP/Dekstran-DMSO Karışım Çözeltilerin UV-<br>Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....                | 64 |
| 4.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) .....   | 68 |
| 4.4.1. PVP ve Dekstranın FT-IR Spektrumları .....  | 69 |
| 4.4.2. PVP-Dekstran <sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran <sub>(su)</sub> karışımlarının FT-IR<br>Spektrumları.....                    | 71 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.4.3. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının FT-IR Spektrumlarının Pik Analizi..... | 72  |
| 4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....  | 77  |
| 4.5.1. PVP ve Dekstranın DSC Termogramları .....  | 77  |
| 4.5.2. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının DSC Termogramları .....                | 79  |
| 4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....  | 81  |
| 4.6.1. PVP-Dekstran(su) Karışımlarının DMA Termogramları .....                                      | 81  |
| 4.6.2. PVP-Dekstran(DMSO) Karışımlarının DMA Termogramları .....                                    | 83  |
| 4.7. Termogravimetrik Analiz (TGA).....   | 86  |
| 4.7.1. PVP ve Dekstranın TGA Termogramları .....  | 86  |
| 4.7.2. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının TGA Termogramları .....                | 88  |
| 5. YORUM .....  | 91  |
| 6. KAYNAKLAR .....  | 94  |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 103 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1.  | Polivinilpirolidon (PVP).....  | 5  |
| Şekil 2.2.  | N-vinilpirolidon monomerinin polimerizasyonu .....   | 6  |
| Şekil 2.3.  | Dekstran.....  | 8  |
| Şekil 2.4.  | Hansen 'in çözünürlük parametre bileşenlerini 3-D yapıda gösterimi .....                             | 16 |
| Şekil 2.5.  | Absorpsiyon elektronik geçiş diyagramı .....   | 23 |
| Şekil 3.1.  | HSPiP programında oluşturulmuş örnek 3D Diyagram .....   | 31 |
| Şekil 3.2   | HSPiP programında oluşturulmuş örnek 2D Diyagram .....   | 32 |
| Şekil 3.3.  | HSPiP programında, PVP 'nin SMILES kodu kullanılarak, elde edilmiş hesaplama sonuçları .....         | 34 |
| Şekil 3.4.  | HSPiP programında, hesaplama sonuçlarına uygun oluşturulmuş örnek çözücü listesi.....                | 35 |
| Şekil 4.1.  | PVP 'nin çözücü kimyasal ilgi profilinin 3-D diyagramı .....   | 41 |
| Şekil 4.2   | PVP 'in çözücü kimyasal ilgi profilinin 2-D diyagramı .....  | 41 |
| Şekil 4.3   | Dekstranın çözücü kimyasal ilgi profilinin 3-D diyagramı .....                                       | 44 |
| Şekil 4.4   | Dekstranın çözücü kimyasal ilgi profilinin 2-D diyagramı .....                                       | 44 |
| Şekil 4.5.  | Su moleküllerinin kendi içerisinde oluşturduğu hidrojen bağı ağı ..                                  | 48 |
| Şekil 4.6   | Dimetil sülfoksit (DMSO) .....   | 48 |
| Şekil 4.7.  | DMSO-Su etkileşimleri .....  | 49 |
| Şekil 4.8.  | DMSO molekülünün, su moleküllerinin intermoleküler hidrojen bağı ağını bozması.....                  | 49 |
| Şekil 4.9.  | PVP 'nin DMSO ve su ile çözeltisinin viskozimetri grafiği.....                                       | 52 |
| Şekil 4.10. | Dekstranın DMSO ve su ile çözeltisinin viskozimetri grafiği .....                                    | 53 |
| Şekil 4.11. | DMSO içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri grafiği ..... | 55 |
| Şekil 4.12. | Su içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri grafiği .....   | 56 |
| Şekil 4.13. | PVP-Su UV Spektrumu .....  | 58 |
| Şekil 4.14. | PVP-DMSO UV Spektrumu.....   | 58 |
| Şekil 4.15. | PVP-1-4 Dioksan UV Spektrumu .....   | 58 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 4.16. | PVP-THF UV Spektrumu .....   | 58 |
| Şekil 4.17. | PVP-DMA UV Spektrumu .....   | 59 |
| Şekil 4.18. | PVP-DMF UV Spektrumu .....   | 59 |
| Şekil 4.19. | PVP-Etanol UV Spektrumu .....  | 59 |
| Şekil 4.20. | PVP-Metanol UV Spektrumu .....   | 59 |
| Şekil 4.21. | PVP'nin hibrit rezonans davranışı.....   | 61 |
| Şekil 4.22. | PVP 'nin artan Dekstran karışma oranı (75/25, 50/50, 25/75) ile su içerisindeki çözeltilerinin pik analizi yapılmış UV Spektrumları .....  | 65 |
| Şekil 4.23. | PVP 'nin artan Dekstran karışma oranı (75/25, 50/50, 25/75) ile DMSO içerisindeki çözeltilerinin pik analizi yapılmış UV Spektrumları .....  | 67 |
| Şekil 4.24. | PVP <sub>40</sub> , Dekstran <sub>15-25</sub> ve Dekstran <sub>40</sub> için FT-IR Spektrumları.....   | 69 |
| Şekil 4.25. | PVP-Dekstran <sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran <sub>(su)</sub> karışımlarının FT-IR Spektrumu .....  | 72 |
| Şekil 4.26. | PVP <sub>40</sub> , PVP-Dekstran <sub>15-25(DMSO)</sub> , PVP-Dekstran <sub>40(DMSO)</sub> , PVP-Dekstran <sub>15-25(su)</sub> , PVP-Dekstran <sub>40(su)</sub> , 2000-1500cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumunun pik analizi çalışmaları..... | 74 |
| Şekil 4.27. | PVP <sub>40</sub> , Dekstran <sub>15-25</sub> , Dekstran <sub>40</sub> için DSC termogramı .....   | 77 |
| Şekil 4.28. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>15-25</sub> karışımının DMSO ve su ile hazırlanan örneklerinin DSC termogramı .....   | 79 |
| Şekil 4.29. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>40</sub> karışımının DMSO ve su ile hazırlanan örneklerinin DSC termogramı .....  | 80 |
| Şekil 4.30. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>15-25 (su)</sub> karışımının DMA grafiği .....  | 82 |
| Şekil 4.31. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>40(su)</sub> karışımının DMA grafiği .....  | 82 |
| Şekil 4.32. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>15-25 (DMSO)</sub> karışımının DMA grafiği .....  | 84 |
| Şekil 4.33. | PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>40 (DMSO)</sub> karışımının DMA grafiği.....  | 84 |
| Şekil 4.34. | PVP <sub>40</sub> , Dekstran <sub>15-25</sub> , Dekstran <sub>40</sub> için TGA termogramı .....   | 86 |
| Şekil 4.35. | PVP-Dekstran <sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran <sub>(su)</sub> karışımlarının TGA termogramları .....  | 88 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Hoy yaklaşımına göre eşitlikler .....   | 19 |
| Çizelge 4.1. PVP diyagramlarında görülen çözücülerin alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri, toplam çözünürlük parametre farkları ve RED değerleri .....       | 41 |
| Çizelge 4.2. Dekstranın, HSPiP programına göre alt ve toplam çözünürlük değerleri.....   | 43 |
| Çizelge 4.3. Dekstran diyagramlarında görülen çözücülerini alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri, toplam çözünürlük parametre farkları ve RED değerleri ..... | 45 |
| Çizelge 4.4. Suyun, HSPiP programına göre alt ve toplam çözünürlük değerleri .....   | 46 |
| Çizelge 4.5. PVP ve Dekstranın DMSO ve su ile çözeltilerinin intrinsik viskozite ( $[\eta]$ ) ve grafik korelasyonu ( $R^2$ ) değerleri.....                         | 53 |
| Çizelge 4.6. DMSO içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri değerleri .....  | 56 |
| Çizelge 4.7. Su içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri değerleri .....  | 56 |
| Çizelge 4.8. PVP çözeltilerinin UV Spektrum çoklu pik analizi değerleri.....   | 59 |
| Çizelge 4.9. Çalışılan çözücülerin, çözücü girişimi karakteristik dalga boyları  | 62 |
| Çizelge 4.10. PVP-Su ve PVP-DMSO UV Spektrum Pik Analizi Değerleri.....  | 63 |
| Çizelge 4.11. PVP-Dekstran <sub>(su)</sub> karışımlarının UV Spektrum pik analizi değerleri .....  | 66 |
| Çizelge 4.12. PVP-Dekstran <sub>(DMSO)</sub> karışımlarının UV Spektrum pik analizi değerleri.....   | 67 |
| Çizelge 4.13. PVP için, FT-IR Spektrumuna ait spektral davranışları ve pik dalga sayıları .....  | 69 |
| Çizelge 4.14. Dekstran için, FT-IR Spektrumuna ait spektral davranışları ve pik dalga sayıları .....   | 70 |

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 4.15. PVP <sub>40</sub> , PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (DMSO), PVP-Dekstran <sub>40</sub> (DMSO), PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (su), PVP-Dekstran <sub>40</sub> (su), 2000-1500cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumunun pik analizi sonuçları ..... | 74 |
| Çizelge 4.16. PVP <sub>40</sub> , Dekstran <sub>15-25</sub> , Dekstran <sub>40</sub> için TGA termogram değerleri .   | 86 |
| Çizelge 4.17. PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>40</sub> polimerlerinin DMSO ve su içerisindeki karışımlarının TGA termogram değerleri.....  | 89 |
| Çizelge 4.18. PVP <sub>40</sub> -Dekstran <sub>15-25</sub> polimerlerinin DMSO ve su içerisindeki karışımlarının TGA termogram değerleri.....   | 89 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                    |   |
|--------------------|---|
| $E_{coh}$          | Kohesif Enerji                                  |
| $e_{coh}$          | Kohesif Enerji Yoğunluğu                        |
| $\delta$           | Çözünürlük Parametresi                          |
| $\Delta U$         | İç Enerji Değişimi                              |
| $\Delta G_M$       | Karışımın Serbest Gibbs Enerji Değişimi         |
| $\Delta H_M$       | Karışımın Entalpi Değişimi                      |
| $\Delta S_M$       | Karışımın Entropi Değişimi                      |
| $\chi$             | Flory Etkileşim Parametresi                     |
| $E_d$              | Kohesif Enerjiye Dispersiyon Kuvvetleri Katkısı |
| $E_p$              | Kohesif Enerjiye Polarite Katkısı               |
| $E_h$              | Kohesif Enerjiye Hidrojen Bağı Katkısı          |
| $\delta_d$         | Dispersiyon Çözünürlük Parametresi              |
| $\delta_p$         | Polarite Çözünürlük Parametresi                 |
| $\delta_h$         | Hidrojen Bağı Çözünürlük Parametresi            |
| $\delta_t$         | Toplam Çözünürlük Parametre                     |
| $ \Delta\delta_T $ | Mutlak Toplam Çözünürlük Parametreleri Farkı    |
| $\eta$             | Viskozite                                       |
| $\eta_{rel}$       | Bağıl Viskozite                                 |
| $\eta_{sp}$        | Spesifik Viskozite                              |
| $[\eta]$           | İntrinsik Viskozite                             |

|       |                        |
|-------|------------------------|
| $T_g$ | Camsı Geçiş Sıcaklığı  |
| $T_m$ | Erime Sıcaklığı        |
| $T_c$ | Kristallenme Sıcaklığı |
| $E'$  | Depolama Modülüs       |
| $E''$ | Kayıp Modülüs          |

### **Kısaltmalar**

|                           |  |
|---------------------------|--|
| PVP                       | Polivinil pirolidon                                |
| PVP <sub>40</sub>         | PVP ( $\overline{M}_w \cong 40.000$ g/mol)         |
| Dekstran <sub>15-25</sub> | Dekstran ( $\overline{M}_w \cong 15-25.000$ g/mol) |
| Dekstran <sub>40</sub>    | Dekstran ( $\overline{M}_w \cong 40.000$ g/mol)    |
| DMSO                      | Dimetil sülfoksit                                  |
| HSPiP                     | Hansen Solubility Parameters in Practice programı  |
| UV-Vis                    | Ultraviyole-Görünür Bölge                          |
| FT-IR                     | Fourier Dönüşümlü Infrared                         |
| DSC                       | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                  |
| DMA                       | Dinamik Mekanik Analiz                             |
| TGA                       | Termogravimetrik Analiz                            |

# 1. GİRİŞ

Geniş kullanım alanına sahip polimerlerin, özelliklerinin iyileştirilmesi veya yeni özelliklere sahip malzeme geliştirilmesi amacıyla, polimer karışımları üzerine yapılan çalışmalar zamanla artmaktadır. Bu anlamda, polimerlerin karışabilirliği, uyumları ya da birbirleri üzerindeki etkilerini anlamak şüphesiz anahtar rol oynamaktadır. Bir başka önemli nokta, polimer gibi büyük yapıların çözünürlüğü ve uygun çözücü seçimidir. Çözücü seçimini, çözünürlük parametreleri ve kimyasal ilgi profilleri temelinde teorik hesaplamalar doğrultusunda gerçekleştirmek, hem polimerin dinamiğini anlamaya yardımcı olurken, hem de deneysel çalışmalarda zaman kazandırıcı ve kolaylaştırıcı bir yol olmaktadır.

Çalışmada, PVP ve Dekstran için, HSPiP programı kullanılarak hesaplanan çözünürlük parametre değerleri ve oluşturulan kimyasal ilgi profillerinin 3D ve 2D diyagramları doğrultusunda, DMSO ve su uygun çözücüler olarak seçilmiştir. Genel olarak, bu çözücüler ilgili polimerlerin çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Ancak esas amacımız, çözücülerin kimyasal ilgi profillerine göre nasıl uyumlu olduğunu teorik olarak ifade etmektir.

Çözücü seçiminin ardından, PVP ve Dekstran ile bu çözücüler kullanılarak hazırlanan polimer karışım örneklerinin, viskozimetrik, spektroskopik, termal yöntemler kullanılarak PVP 'nin etkileşim dinamiği ve Dekstran ile karışabilirlikleri incelenmiştir.

Viskozimetrik çalışma, polimerlerin uygun çözücüde yumaklarının açılması ve genel olarak viskozitesinin artması temelinde, teorik hesaplamalar sonucunda belirlenen çözücülerin polimerler için ne kadar uyumlu olduğunu ve polimer karışım sistemlerinde çözücünün etkisini viskozimetrik anlamda gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Spektroskopik alışmalar için, UV-Vis Absorpsiyon ve FT-IR Spektroskopi kullanılmış ve elde edilen spektrumlar, çoklu pik analizi (deconvolution) ile detaylı incelenmiştir. Polimerlerin saf halde gösterdiği karakteristik spektral davranışlar, karışım sistemlerinde etkileşimlerin gerçekleşmesi ile, pik analizi çalışmaları sayesinde pik genişliği/pik alanı değişimleri, pik kaymaları olarak açıkça gözlenmiştir.

PVP ve Dekstranın termal davranışları ve karışım sistemlerinde birbirleri üzerinde yarattığı etkiyi gözlemek amacıyla DSC, DMA, TGA kullanılmış; camsı geçiş sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklık değişimleri DSC ve DMA ile paralel olarak karşılaştırılarak incelenmiştir. TGA alışması, polimerlerin yapısında bulundurduğu bağıl nem ve polimer karışımlarının termal dayanıklılığı anlamında faydalı olmuştur.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimer Karışımları

Yeni polimerik materyal geliştirmek için farklı monomerlerin polimerizasyonu veya kopolimerizasyon yöntemleri kullanılabilir. Var olan polimerlerin karışımı ile istenilen özelliklere sahip yeni materyal üretmek alternatif bir yoldur. Bilinmeyen özelliklere sahip yeni polimer sentezlemektense, bilinen özelliklere sahip iki veya daha fazla polimer karışımı oluşturmak, maliyet azaltıcı, zaman kazandırıcı avantajlı bir yoldur. Bu yaklaşımın en büyük avantajı, çok az veya hiç fazladan harcama gerektirmemesi ve düşük maliyetli oluşudur[1].

Fiziksel veya kimyasal olarak polimer karışımı oluşturmak, iki veya daha fazla polimerin en uygun koşullarda karıştırılarak, ortaya çıkan yeni materyalin bileşen polimerlerin sahip olduğu özellikleri ve avantajları bir araya getirmeyi amaçlar.

Üç tip temel polimer karıştırma yöntemi arasında Çözelti Karıştırma yöntemi, Kuru Karıştırma ve Eriterek Karıştırma yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Kuru ve Eriterek karıştırma yöntemlerinde daha çok fiziksel bir karışma söz konusudur ve moleküler boyutta bir karışabilirlik gözlenmez, faz ayrılması meydana gelir. Çözelti Karıştırma yönteminde, uygun çözücü ve/veya çözücü karışımlarıyla moleküler boyutta etkileşim (dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağı, yük transfer kompleksi gibi) gerçekleşip, bileşenler arası ilgi artar. Dolayısıyla çözücü seçimi karışabilirlik oranını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür[2].

Kimyasal olarak karışabilirlik bileşenler arasındaki moleküller arası etkileşimlerin (dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağı gibi) gerçekleşmesiyle bileşenlerin moleküller arası ilginin artması ölçüsüyle ifade edilir.

Polimer karışımı temelli malzeme geliştirmede bileşen polimerler arasındaki karışabilirlik dinamiği en önemli faktördür. Dolayısıyla çözücü temelli polimer

karışımında, çözücü seçimi ve polimerlerin çözücü içerisindeki çözünürlüğü önemli rol oynar.

Geri dönüşüm, kimyasal atık gibi problemler düşünüldüğünde polimer karışımları her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Bu yüzden, polimerlerin birbirleri ve çözücülerle etkileşimini daha iyi anlamak gerekmektedir.

Polimer karışımları üç grupta sınıflandırılabilir: Karışabilir, Uyumlu ve Karışmaz Karışımlar. Homojen faz gösteren Karışabilir Polimer Karışımlarının mekanik, termal özellikleri bileşenlerinin ara seviyesindedir ve tek bir camsı geçiş sıcaklığı gösterirler. Uyumlu Polimer karışımlarında, kısmi faz ayrımı görülmektedir ve her bir bileşen polimer bazı değişimlerin yanı sıra, kendi mekanik ve termal özelliğini koruma eğilimindedir ve birden çok camsı geçiş sıcaklığı ara seviyede gözlenebilmektedir. Karışmaz Polimer Karışımlarında ise tam faz ayrımı söz konusudur. Mekanik özellikleri kararsız ve zayıf, bileşen polimerler hala kendi camsı geçiş sıcaklık değerini gösterebilmektedir[3,4].

Uygulama alanının gerektirdiği, kazanılan fiziksel, mekanik, elektriksel, termal özelliklere göre, polimer karışımları geniş çapta endüstriyel uygulama alanına yayılmıştır: medikal, kozmetik, otomobil, havacılık, paketleme... gibi[5].

Artan kirlilik, çevre problemleri gittikçe ciddileşen bir sorun haline gelmiştir. Polimer endüstrisi de geri dönüştürme, atık imha etme gibi birçok sorunla mücadele etmektedir. Bu nedenle, çevreye zarar vermeden malzeme geliştirebilmek polimer endüstrisinde de çok daha önemli hale gelmektedir. Bu anlamda, biyo-bozunur, doğal polimerler hakkında yapılan çalışmalarda artış görülmektedir.

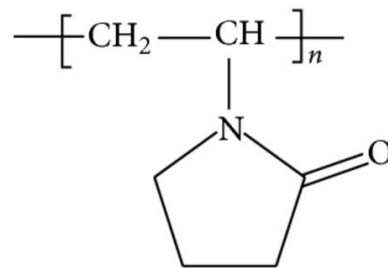
Karışım dinamiğini, birbirleri ile olan etkileşimlerini çözünürlük parametreleri ve çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile detaylı inceleyeceğimiz bu tez

çalışmasında, PVP ve Dekstran polimerleri kullanılmıştır. Bu polimerleri ilgi çekici kılan en önemli nitelikler; biyo uyumlu ve suda çözünebilir bu polimerlerin, birçok farklı alanda ve geniş çaptaki uygulama alanlarında kullanılmaları, yüksek hidrojen bağı yapabilme özelliği gösteren özgün kimyasal yapıları, birçok polar çözücü ile kuvvetli etkileşim gerçekleştirebilir ve çözünebilir olmaları gibi hem birçok ortak özelliği olan hem de birbirinden çok farklı özelliklere ve kimyasal yapıya sahip polimerler olmalarıdır.

Polivinil pirolidon, hidrojen akseptör özelliği gösteren, Dekstran ise hem hidrojen akseptör hem de hidrojen donör grupları içeren kimyasal yapıya sahip polimerlerdir. İki polimer de suda çözünebilir, higroskopik ve nem çekici olup birçok polar çözücü içerisinde çözünebilir olmalarına rağmen, alkoller örnek alındığında, Poli vinil pirolidon için alkoller iyi bir çözücü grubu iken, yapısında birkaç çeşit hidroksil grubu bulunan Dekstran için kötü bir çözücüdür. Bu gibi farklı davranışlar geniş çapta kullanılan bu iki polimerin karışabilirlik ve çözücü profillerini daha yakından incelenmesine teşvik etmektedir.

## 2.2. Polivinil pirolidon (PVP)

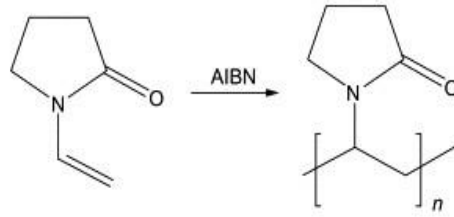
Polivinil pirolidon (PVP), suda ve farklı polar çözücülerde çözünebilen, etkin fonksiyonel gruplara sahip, fizyolojik olarak uyumlu, kokusuz vinilik bir polimerdir. Monomer birimi, N-vinil-2-pirolidon, yapısında bulunan amid polar grup aksine, amfifilik özellik gösterir. Bu durum, polimere hidrofilik karakter sağlarken, apolar metin ve metilen grupları (zincir ve halkada) hidrofobik kısımları oluşturur[6].



Şekil 2.1. Polivinilpirolidon (PVP)

Yapısında karbonil grup (C=O) bulunmasıyla, yan zincirinin Lewis baz davranış göstermesine ve farklı inorganik tuzlarıyla çeşitli kompleks oluşumları gözlenir.

Poli (N-vinilpirolidon), N-vinilpirolidon monomerinin AIBN başlatıcı varlığında Serbest Radikal Polimerizasyonu ile elde edilen suda çözünür bir polimerdir[7,8].



Şekil 2.2. N-vinilpirolidon monomerinin polimerizasyonu

PVP, Povidone, Polividon olarak da adlandırılır. Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Komisyonu tarafından düşük toksisite, kimyasal kararlılık ve iyi biyo-uyumluluk özellikleriyle güvenilir biyo-materyal olarak onaylanmıştır. Günümüzde ilaç teknolojisi, biyomedikal, gıda, kozmetik, oftalmolojik birçok alanda kullanılmaktadır[9].

PVP, İkinci Dünya savaşı sırasında ilk keşfedildiğinde travmalarda, ani kanamalarda kanamaları kontrol altına almak amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra farmasötik ve kişisel bakım alanlarında ilaç salımının kontrolü, viskozite ayarlayıcı gibi birçok alanda uygulanmaya devam edilmiştir[10,11].

Higroskopik özellikte olan bu PVP, ağırlığının %40'ı kadar su absorbe edebilmektedir. Çözelti içerisinde, mükemmel ıslatma özelliği göstermesi sayesinde film haline getirilebilir ve bu durum, kontakt lens ya da lens solüsyonlarında veya kaplama ya da kaplama malzemelerine katkı maddesi olarak kullanılabilme olanağı kazandırır[6,12].



E1201 kodlu bir stabilizatör olarak PVP, gıda katkı maddesi amacıyla da kullanılırken PVPP (çapraz bağlı povidone) ise E1202 kodu ile şarap ve bazı bira ürünlerinde iyileştirici/safılaştırıcı ajan olarak kullanılır[13].

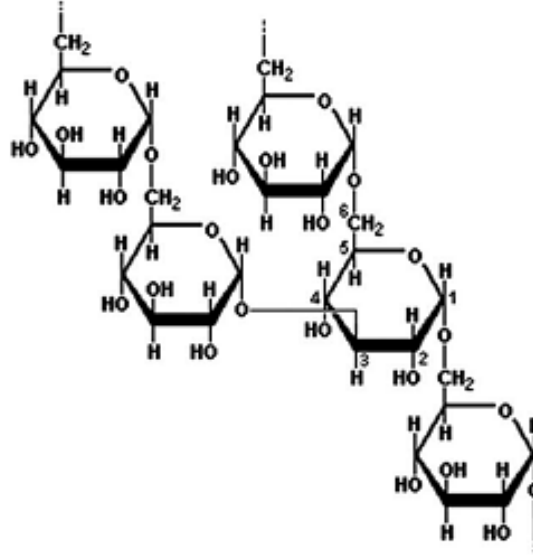
PVP, çok yüksek oranda amorf yapılıdır. Bu durum, yarı-kristalin yapıları diğer polimerlere nazaran daha hızlı iyonik hareketliliğe izin verir. Bu nedenle, iyi stabilite, kolay işlenebilirlik, yük depolama, optik ve iletkenlik gibi niteliklerin gerektiği birçok alanda kullanılabilen, avantajlı özelliklere sahip potansiyel bir malzeme haline gelmiştir[14].

PVP 'nin kullanıldığı diğer uygulama alanları; boya ve yapıştırıcılarda, özel katkı maddesi olarak pillerde, filtrasyon membranlarında, tarımsal alanda, diş macunu, şampuan, saç spreyi gibi kozmetik alanda, şurup, sıvı ya da yarı sıvı dozaj formlarındaki ilaçların çözünürlüğünü artırıcı olarak sıralanabilir[15,16].

İlave olarak, PVP yüksek polaritesi ile polar moleküllerle güçlü etkileşim gösterir. Bu durum fotoğrafçılık ve baskılama alanında da uygulama imkanı sağlar. Örneğin, görüntü kalitesini artırmak amacıyla, baskı kağıtlarının kaplamasında, yazıcı mürekkeplerinde de kullanılmaktadır[17].

### **2.3. Dekstran**

Dekstran, farklı uzunluklarda doğrusal zincirlerden oluşan karmaşık, dallanmış bir polisakkarittir. Doğrusal zincir, moleküller arasındaki  $\alpha$ -1,6 glikozit bağlarından oluşurken, dallanmalar  $\alpha$ -1,3 noktalarından başlar. Dekstranın molekül kütlesi arttıkça, dallanma oranı da artar[18].



Şekil 2.3. Dekstran

Dekstran yapısında iki tip eterik oksijen bulundurur; biri tekrarlayan birimler arasında ve öteki ise halka içindedir[19]. Bunun yanında, halkada üç hidroksil grubu bulunur. Bu nedenle, Dekstran molekül içi hidrojen bağı ve polar çözücülerle hidrojen bağı yapma eğilimindedir. Dekstran, çözücü içerisinde çözücü ile yaptığı hidrojen bağının yanı sıra, kendi kimyasal yapısı içerisinde de yoğun olarak hidrojen bağı yapma eğilimindedir[20].

Dekstran mikrobiyal fermantasyon sonucunda oluşur. Dekstranın fiziksel/kimyasal özellikleri üretildiği mikrobik koşullara, üretim yöntemine ve molekül kütlesi dağılımına göre değişkenlik gösterir. Özellikle “Leuconostoc mestenteroids” mikrobiyal fermentasyonu koşullarında oluşan bir biyo polimerdir[21].

Dekstranın molekül kütlesi uygulama alanlarındaki çeşitliliği meydana getirir[19]. Dekstranın ortalama molekül kütlesini, D-Glukozun polimerizasyonunun derecesi, belirler. Düşük molekül ağırlıklı Dekstran, makromoleküler Dekstranın asit hidrolizi veya enzimatik degradasyonundan elde edilir[22].

Dekstran suda çözünebilen, nem çeken, biyolojik olarak uyumlu, toksik olmayan ve biyo bozunur çevre açısından da güvenlidir[23]. Bu nedenle klinik araştırmalar için oldukça ilgi çekicidir. Dekstran ve türevleri kan plazma genişleticisi, ilaç salım sistemlerinde polimerik taşıyıcı olarak geniş çapta kullanılan ve araştırılan bir polimerdir. Bunun yanı sıra, gıda, kozmetik, ilaç, kaplama, boyama, fotoğraf ve tarım endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır[24,25].

#### **2.4. Kohesif Enerji Yoğunluğu (KEY) ve Çözünürlük Parametreleri**

Kohesif kelime anlamı olarak; yapıştırıcı, yapışkan, uyum sağlayan, kaynaştırıcı, kaynaşmış, birbirine bağlı anlamına gelmektedir. Kohesif Kuvvet ise; aynı tipteki kimyasal yapıların birbirlerine olan kimyasal ilgileri, moleküler çekim kuvvetleri gibi anlamları karşılamaktadır.

Kohesif enerji ( $E_{coh}$ ) kimyasal anlamda ise, kohesif özelliklerin kantitatif ölçüsüdür. İç enerji ( $\Delta U$ ) ile doğrudan ilgilidir. Matematiksel olarak kohesif enerjinin karekökü çözünürlük parametresini verir. Genel olarak polimer-çözücü etkileşiminin korelasyonunu ifade etmek için kullanılır. Eğer tüm moleküller arası etkileşimler ihmal edilirse, kohesif enerjinin (J/mol), iç enerji ile ilişkisi aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$E_{coh}=\Delta U$$

1916 yılında Hildebrand çözünürlüğü, belirli bir çözünen ile bir seri çözücünün iç basıncı arasındaki ilişki ile ifade etti. Daha sonra 1931 yılında Scatchard bu ifadeden hareketle, birim başına düşen kohesif enerji (J/cm<sup>3</sup>); “Kohesif Enerji Yoğunluğu” ifadesini tanıttı[26,27].

$$e_{coh}=E_{coh}/V$$

1936 yılında Hildebrand, belirli çözücülerin (amorf fazda, oda sıcaklığında) davranışlarını tanımlayan parametreleri, kohesif enerjinin yoğunluğunun

karekökü olarak karşılaştırmalı ve genelleyici anlamda yeniden tanımladı. 1949 yılında ise Çözünürlük Parametreleri terimini ve  $\delta$  sembolünü önerdi.

$$\delta=(E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$$

Bir polimerin çeşitli çözücüler içerisindeki çözünürlüğü genel anlamda kimyasal yapısı ile ilişkilidir. Bu anlamda bir polimer ile çözücünün çözünürlük parametrelerindeki uyumluluğu çözünürlüğün ölçüsüdür. En genel ifadeyle yapısal benzerlik, çözünürlük parametrelerindeki yakınlığı ve bu da çözünürlüğü pozitif anlamda etkiler [28].

Kimyasal yapısının yanı sıra, polimerin fiziksel faz hali de çözünürlük özellikleri için önemlidir. Kristalin polimerlerin çözünürlüğü nispeten zayıftır ve çoğunlukla kristalin erime noktalarının kısmen altında çözünürler.

Düşük molekül ağırlıklı sıvılar için, kohesif enerji molar buharlaşma ısısı/enerjisi ile yakından ilişkilidir:

$$E_{\text{coh}} = \Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - p\Delta V \cong \Delta H_{\text{vap}} - RT$$

Bu eşitlikten, buharlaşma ısısı ve buhar basıncından, sıcaklığın fonksiyonu olarak düşük molekül kütleli maddeler için  $E_{\text{coh}}$  kolaylıkla hesaplanabilir. Polimerler buharlaşmadığından,  $E_{\text{coh}}$  hesaplanması için dolaylı yöntemlerin kullanılması gerekir[29].

#### **2.4.1. Grup Katkıları Etkisi ile Kohesif Enerji**

Dunkel tarafından uzun zaman önce (1928) düşük molekül ağırlıklı maddelerin  $E_{\text{coh}}$  değerine grup katkılarının özellikleri belirlenmeye başlanmıştır. Rheineck ve Lin 1968 yılında düşük molekül ağırlıklı sıvılar için benzer çalışmalar yapmışlardır. Ancak, metilen grubunun kohesif enerjiye katkısının/etkisinin sabit

olmadığını, moleküldeki diğer yapısal grupların varlığına göre değişken olduğunu saptamışlardır. Hayes (1961), Di Benedetto (1963), Hoftzer ve Van Krevelen (1970) ve Fedors (1974), Dunkel'in orijinal yöntemini polimerlere uygulamışlardır[30–32].

Bunn (1955) kaynama noktasında kohesif enerji üzerine çalışmalar yaparken, Bondi (1964,1968) kohesif enerji özelliklerini 0 Kelvin sıcaklığında belirlemeye çalışmış ve buna göre artan sıcaklık ile kohesif enerjinin azaldığı öne sürmüşlerdir.

Düşük molekül ağırlıklı maddelerde Bunn'ın kohesif enerji değerleri içlerinde en iyi öngörüydü. Ancak bu öngörü, yalnızca kaynama noktasındaki maddeler için uygulanabilirdi, polimerlerin kohesif enerjileri ile doğrudan ilişkisi yoktu. İyi bir korelasyon Rheineck ve Lin'in yöntemi ile uygulandı. Ancak bu yöntemin dezavantajı komşu gruplar için birçok doğrulamayı gerektirmesiydi. Di Benedetto ve Hayes'in sistemi sınırlı sayıda grupların katkılarını içeren kısıtlı bir yöntem idi. Bu yöntemin Kohesif Enerji grup katkı prensibine oda sıcaklığında doğrudan uygulanabilirliği olmamasına rağmen polimerlerin kohesif enerjilerini belirlemek için fikir verici bir yöntem olmuştur[33–36].

Hoftzer ve Van Krevelen 1970 yılında ulaşılabilen Kohesif Enerjiye grup katkısı verilerini polimerler için geçerli kılabilecek, bir seri korelasyon değerleri oluşturdu[37].

Small (1953) Molar Etkileşim Sabitinin "F" molar hacim ve kohesif enerji ile denklemini düşük ve yüksek molekül ağırlıklı maddeler için kabul ettirmiştir[38].

Hoy (1970) bu sabit ile grup katkıları arasındaki ilişkiyi geliştirdi. Van Krevelen (1965) bir seri atomik katkıları F sabitini hesaplamak için türetti. F ile dolaylı yoldan  $E_{coh}$  değerine ulaşmak mümkündü. 1974 yılında Fedors tarafından yayınlanan grup katkıları metodu, daha az tutarlı  $E_{coh}$  tahmini gösteriyordu.

Birçok yapısal grubun  $E_{coh}$  katkısını hesaplamış, molar hacim ile ilişkisini göstermiş olmasına rağmen bu yöntemle ulaşılan sonuçlar, deneysel sonuçlarla büyük farklılıklar göstermiştir. Buna rağmen, Hayes, Small, Hoy, Hoftzer ve Van Krevelen diğer yöntemlere göre çok daha üstün ve Kohesif Enerji değerlerinde daha yüksek doğruluğa ulaşmışlardır[31,37].

Bir polimerin fiziksel ve kimyasal durumunu karakterize ederken kohesif enerji önemli rol oynar. Kohesif enerjinin en önemli uygulaması polimer-çözücü arasındaki ilişkiyi aydınlatmasıdır. Bunun için Çözünürlük Parametresi “ $\delta$ ” kullanılır.

#### 2.4.2. Çözünürlük Parametresi Kavramı

Çözünürlük Parametresinin temeli termodinamik yaklaşımlara dayanır.  $\delta$  değeri,  $J^{1/2}/cm^{3/2}$ ,  $MPa^{1/2}$  ya da  $cal^{1/2}/cm^{3/2}$  birimi ile ifade edilebilmektedir.

Çözünürlüğün termodinamik şartı karışma serbest enerjisi “ $\Delta G_M$ ” temeline dayanır. İki bileşen eğer  $\Delta G_M < 0$  ise birbiri içerisinde çözünebilir.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Eşitlikte;  $\Delta H_M$ : karışma entalpisi,  $\Delta S_M$ : karışma entropisi değişimi olarak gösterilmiştir.

Genel olarak; karışma entropisi pozitifdir. Karışma entalpisinin pozitif olması ile yüksek sıcaklıklarda çözünmenin mümkün olduğu pratik bir koşuldur.

Hildebrand (1916), çözücülerin kohesif özellikleri ile çözünürlük arasında korelasyon çalışmaları yapmıştır. Çözünürlük Parametresi tanımını ve  $\delta$  sembolünü önerdi (1949). Hildebrand'e göre karışma entalpisi;

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

eşitliği ile hesaplanabiliyordu[39]. Bu eşitliğe göre,  $\phi_1$  ve  $\phi_2$  sırasıyla polimer ve çözücü hacim kesirlerini gösterirken,  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  polimer ve çözücünün toplam çözünürlük parametreleridir.  $\delta_1 = \delta_2$  olması durumunda  $\Delta H_M = 0$  olur. Böylece bu iki bileşen eşit Çözünürlük Parametrelerine sahip olduğunda, negatif serbest enerji nedeniyle birbiri içerisinde çözünür olduğunu gösterir. Bu durum yapısal ve kimyasal benzerliğin çözünürlüğe olanak sağladığı genel bir kuraldır.  $\delta_1$  ile  $\delta_2$  arasındaki fark büyüdükçe çözünürlük olan ilgi azalır ve giderek çözünmezlik gözlenir[29].

Bu eşitlik, polimerlerin çözünürlük parametreleri için  $\delta_p$ , çözücünün çözünürlük parametresi için  $\delta_s$  olarak uygulanırsa,  $(\delta_p - \delta_s)^2$  değerinin mümkün olduğunca küçük olmasını beklenir.

Ayrıca, bu değer  $\chi$ , termodinamik etkileşim parametresi (Flory etkileşme parametresi) ile de ifade edilmektedir. Buna göre;

$$\chi \cong 0,34 + v_s/RT(\delta_p - \delta_s)^2$$

Verilen bir parametrenin Çözünürlük Parametresi ile molar etkileşim sabiti F ile arasındaki eşitlik;

$$\delta = F/v$$

ile gösterilir.

Ancak, karışım entalpisi eşitliği ve bu eşitlikten türetilen diğer eşitliklerde, bileşenlerin yapısal birimleri arasında hiçbir spesifik etkileşim olmadığı kabul

edilmiştir. Bu nedenle kristalin özellik taşıyan polimerler için bu varsayım uygun değildir.

Eğer bileşenlerden biri güçlü polar gruplar içeriyorsa veya hidrojen bağı yapmaya eğilimliyse  $\Delta H_M$  öngörülenden büyük sonuç verir,  $\Delta G_M$  pozitif olur ve  $\delta_p = \delta_s$  eşit olsa bile eşitliğe göre çözünme gerçekleşmez. Ancak kimyasal olarak, iki bileşen de polar gruplar içeriyor ve hidrojen bağı etkileşimi gösteriyor ise çözünürlüğün gerçekleşme oranı artar[40].

Tüm bu sebeplerden dolayı, özellikle polimer-çözücü arasındaki etkileşimler için Çözünürlük Parametreleri kavramı yeniden iyileştirme gerektirmiş bulunmaktadır.

Bileşenlerin birbiri içerisinde çözünebilirliğinin gerçekleşmesi için ilk gereklilik polimer ve çözücünün çözünürlük parametrelerinin birbirinden büyük oranda farklılık göstermemesiydi. Ancak, bazı polimer-çözücü kombinasyonlarında  $\delta_p \cong \delta_s$  olsa dahi birbiri içerisinde çözünürlük göstermediği bazı durumlar nedeniyle, zamanla bu kural yeterli olmamıştır.

Bileşenlerin birbiri içerisinde çözünürlüğünün gerçekleşmesi, hidrojen bağı yapabilme ilgilerindeki denklik ile doğrudan ilgilidir. Burrell (1955) çözücülerini hidrojen bağı yapabilme ilgilerine göre üç farklı gruba ayırmıştır; Bunlar “Zayıf, Uyumlu, Güçlü” olarak sınıflandırılabilir[41]. Bu çözücülerin toplam çözünürlük parametreleri kullanılarak geliştirilen bu sınıflandırmanın bir araya gelmesiyle bir sistem oluşturulmuştur.

### **2.4.3. Çözünürlük Parametrelerinde İyileştirme**

Hildebrand'ın eşitliği sadece yapısal birimler arasındaki dispersiyon kuvvetlerini temel almıştı. Birçok sıvı ve amorf polimerler için Kohesif Enerji ayrıca polar gruplar ve hidrojen bağları arasındaki etkileşime bağlıydı. Buna göre,



Çözünürlük Parametresinin, toplam Kohesif enerji ile ilişkisi yeniden tanımlanmıştır.  $E_d$ : dispersiyon kuvvetleri katkısı,  $E_p$ : polar kuvvetler katkısı,  $E_h$ : hidrojen bağı katkısıdır. Eşitlik çözünürlük parametreleri anlamında ifade edilirse;

$$(I) \quad E_{coh}=E_d+E_p+E_h$$

$$(II) \quad \delta^2=\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2$$

olarak formüle edilebilir.

Hildebrand eşitliği böylece;

$$(III) \quad \Delta H_M= \phi_1\phi_2 [(\delta_{d1}- \delta_{d2})^2+ (\delta_{p1}- \delta_{p2})^2+(\delta_{h1}- \delta_{h2})^2]$$

olarak türetilmiş olur.

Ancak  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  değerleri doğrudan saptanamaz. Bunun için; çözünürlük parametrelerinin yanı sıra çözücünün özelliklerini belirlemek için diğer ölçülebilir fiziksel niceliklerin kullanılması ya da çözünürlük parametre bileşenlerinin ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) dolaylı yöntemlerle belirlenmesi gerekmektedir.

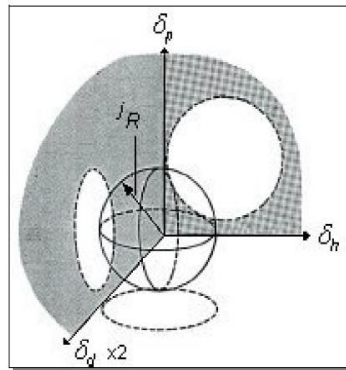
İlk metod Beerbower ve grubu (1967) tarafından, hidrojen bağı enerji miktarı ve hidrojen bağı sayısı gibi faktörleri içeren çalışmalarında kullanılmıştır. Beerbower, çeşitli çözücülerin çözünürlük parametrelerini ( $\delta$ ) yatay eksene, hidrojen bağı sayılarını dikey eksene yerleştirmek üzere bir diyagram oluşturdu. Hedef polimer, bu diyagramda çözünebilirliğine göre belli bir bölgeye düşmektedir[42].

Crowley ve grubu çözücü karakterizasyonu için dipol momentini bu yönteme dahil etmiş, ancak bu yöntem birçok değişken çözücünün üç-boyutlu sistemde karşılaştırmasını gerektirdiği kadar pratik bulunmamıştır[43].

İkinci metod Hansen tarafından geliştirildi (1967,1969). Hansen eşitlik (II) ve (III) 'ün uygulanabilirliğini öngördü. Bir grup çözücü için  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  ve  $\delta_h$  parametrelerinin belirlenebilmesi için bir metod geliştirdi. Verilen bir çözücü için  $\delta_d$  değeri polar olmayan maddelerinki (örneğin hidrokarbonların) ile denk olduğu varsayılabilir. Bu durum şu şekilde hesaplamaya izin verir;

$$\delta_p^2 + \delta_h^2 = \delta^2 - \delta_d^2 (= \delta_a^2)$$

Daha sonra Hansen, bir dizi polimerin çözünürlük parametrelerini belirledi. Tüm karakterize edilmiş çözücülerini  $\delta_d, \delta_p$  ve  $\delta_h$  eksenlerinde 3-D (üç boyutlu diyagram) yapıda noktalar ile yerleştirdi. Çözücülerin  $\delta_p$  ve  $\delta_h$  değerleri ve yerleri değişiklik gösterirken, polimerin çözünür olduğu çözücülerin yerleri birbirine yakın konumlanıyordu[40,44].



Şekil 2.4. Hansen 'in çözünürlük parametre bileşenlerini 3-D yapıda gösterimi

Hansen 'in yönteminin dezavantajı, o dönem için oluşturulması pratik olmayan 3-D diyagram gerektirmesiydi. Pratik uygulamalar için 2-D (iki boyutlu diyagram) yöntem tercih edilmiş ve uygulamalarda yerini bulmuştur.

Bagley ve grubu (1971) termodinamik yaklaşımlarla,  $\delta_d$  ve  $\delta_p$  etkilerinin yakın benzerlik gösterdiğini,  $\delta_h$  etkisinin çok daha farklı bir davranış gösterdiğini savunmuşlardır. Bu nedenle;

$$\delta_v = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2)}$$

eşitliğini tanıttılar. Eksenlerde  $\delta_v$  ve  $\delta_h$  değerlerinin olduğu başka bir diyagramı ifade ediyordu. Polimer-çözücü arasındaki etkileşimi daha iyi gösteren diyagramlar halini aldılar[45].

$$\delta_t^2 = \overbrace{\delta_d^2 + \delta_p^2}^{\delta_v^2} + \underbrace{\delta_h^2}_{\delta_a^2}$$

Burada  $\delta_a$  ve  $\delta_v$  ikili alt parametre kombinasyonları olarak algoritmik hesaplama adımlarında yer almış bulunmaktadır. İki Boyutlu Diyagramlar yukarıdaki eşitliğin çeşitli varyasyonları kullanılarak farklı yaklaşımlarla yeniden türetilmiştir.  $\delta_h$ - $\chi_h$  diyagramı Chen (1971) tarafından,  $\delta_p$ - $\delta_h$  diyagramı Henry (1974) tarafından geliştirildi. Hoernschemeyer (1974) ise,  $\delta$ - $\delta_h$  ya da  $\delta$ - $\delta_a$  diyagramlarını kullandı[46–48].

$$\delta_a = \sqrt{(\delta_p^2 + \delta_h^2)}$$

$\delta_v$  -  $\delta_h$  diyagramı 2-D diyagramları arasında, polimer-çözücü etkileşimlerinin gösterimi açısından daha etkili bulunmuştur.

#### 2.4.4. Çözünürlük Parametreleri Bileşenlerine Yaklaşımlar

Polar çözünürlük parametre bileşeni  $\delta_p$ , dipol moment ile, hidrojen bağı bileşeni  $\delta_h$ , hidrojen bağı sayısı ile ilişkilendirilir ve bu nedenle Çözünürlük Parametreleri

bileşenlerinin değerleri yalnızca sınırlı sayıdaki çözücüler için bilinirdi. Varsayımlar genel olarak kimyasal yapılar temel alınarak elde edilir. Bu nedenle bu değerlere ulaşılabilecek her yöntem değerli hal almıştır.

Çözünürlük Parametrelerini kimyasal yapıları ele alarak ulaşılabilecek tutarlı bir varsayım için basit bir sistem geliştirmek imkansızdır. Özellikle de, polar ve hidrojen bağı özellikleri içeren farklı kimyasal gruplara sahip yapılar arası etkileşimler düşünüldüğünde, basit kurallara uymayan karmaşık durumlar söz konusu olabilir. Yine de, elde kısıtlı bilgiler varken, bazı varsayımları kullanabilmek ve çözünürlük hakkında ön bilgi elde edebilmek için temel bazı yaklaşımlar öne sürülmüştür.

Hoftzer-Van Krevelen (1976) ve Hoy (1985), Hansen'in metodu üzerinden benzer iki yaklaşım yayınladılar. Hoftzer ve Van Krevelen Çözünürlük Parametrelerinin bileşenlerini, grup katkıları ile aşağıdaki eşitlik ile öngörülebilir olduğunu vurguladılar[49,50]. Buna göre;

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

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V}$$

olarak tanımlanmaktadır.

Bu eşitlikler ile  $\delta_d$ , Small'un eşitliği temeline benzer şekilde  $F_d$  dispersiyon bileşenlerinin molar etkileşim fonksiyonuna grup katkıları toplamı ile ilişkilendirilirken,  $\delta_p$  ise  $F_p$  polar grup bileşenlerinin molar etkileşim fonksiyonuna katkısıyla ifade edilmiştir.  $F$ -metodu  $\delta_h$  parametre hesabı için uygulanabilir değildir. Hansen tarafından daha önce de belirtildiği gibi her yapısal grup başına

hidrojen bağı enerjisi  $E_{hi}$  ile yaklaşık olarak denk olup, eşitlikte  $V$ , bileşenlerin molar hacmini ifade eder.

Hoy'un metodu (1970) Hoftzyer ve Van Krevelen sistemlerinden daha farklıydı. Buna göre farklı karakterdeki kimyasal yapılara göre;

Çizelge 2.1. Hoy yaklaşımına göre eşitlikler

| Düşük Molekül Ağırlıklı sıvılar için | Amorf Polimerler İçin                         |
|--------------------------------------|---|
| $F_t = \sum N_i F_{ti}$              | $F_t = \sum N_i F_{ti}$                       |
| $F_p = \sum N_i F_{pi}$              | $F_p = \sum N_i F_{pi}$                       |
| $V = \sum N_i V_i$                   | $V = \sum N_i V_i$                            |
| $\Delta_T = \sum N_i \Delta_{Ti}$    | $\Delta_T^{(p)} = \sum N_i \Delta_{Ti}^{(p)}$ |

$F_t$ : molar etkileşim fonksiyonu,  $F_p$ : polar bileşenlerin fonksiyonu,  $N_i$  yapısal birimlerin sayısının ifade ederken,  $\Delta_T$  ise Lyderson(1955) tarafından ideal olmayan şartlarda düşük molekül ağırlıklı sıvılar için kullanılan bir düzeltme sabitidir. Bu değer, Hoy tarafından amorf polimerler için  $\Delta_T^{(p)}$  olarak türetildi.

Düşük molekül ağırlıklı sıvılar için kullanılan bazı yardımcı eşitlikler de, amorf polimerler için;

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

$$\bar{n} = 0.5/\Delta_T^{(p)}$$

olarak dikkate alınmıştır. Eşitlikte,  $\alpha$ ; molar agregasyon sayısı, moleküller arasındaki asosiyasyonu ifade eden, doğrudan polimerin kimyasal yapısıyla ilişkili bir parametredir.  $\bar{n}$  ; polimer zincirinde tekrarlayan fonksiyonel birimlerin/segmentlerin sayısıdır.

Bu yardımcı eşitliklerin uygulanması ile Hoy'un yaklaşımı ile Çözünürlük Parametre bileşenleri ve toplamı;

$$\delta_t = ((F_t + B) / \bar{n}) / V$$

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

$$\delta_h = \delta_t \left[ (\alpha^{(p)} - 1) / \alpha^{(p)} \right]^{1/2}$$

$$\delta_d = (\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2)^{1/2}$$

halini almıştır. Hoy, B temel değerini molar etkileşim fonksiyonlarının hesaplamalarında kullanan tek isim olmuştur[51].

Hansen 'in 3D diyagramları gerektiren pratikte zorluğa neden olan yöntemi daha sonra HSPiP (Hansen Solubility Parameter in Practice) hesaplamalı bilgisayar programı ile uygulaması çok daha kolay bir hal almış bulunmaktadır.

## 2.5. Viskozimetri Yöntemi (Ubbelohde)

Ubbelohde viskozimetrisi U şekilli kapiler tipinde, analit çözeltisi için rezervuara ve ölçüm haznesine sahip bir cam düzenektir. Rezervuardaki çözelti, viskozimetri tayini için gözlemi yapılacak ölçüm haznesine pompalanır. Çözelti ölçüm haznesini doldurduktan sonra pompalama kesilir ve sıvının rezervuara kapiler içinden geri aşağıya akmasına izin verilir. Akma sırasında ölçüm haznesinin başında ve sonundaki kalibre edilmiş belli noktalar arasındaki geçiş süresi viskozimetri değerinin zamana bağlı değerini vermektedir.

Poiseuille eşitliğine göre;  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) hacmindeki çözeltinin,  $t$  akış (saniye) süresindeki  $\eta$  (poise,  $\text{g/cm.s}$ ) viskozitesi olmak üzere;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l}$$

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8V l}$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

Eşitlikte  $r$ (cm); kapilerin yarıçapı,  $l$  (cm); kapiler boyunu,  $P$ (dyn/cm<sup>2</sup>) çözeltinin hidrostatik basıncını ifade eder.

Bu karakteristik ifadeleri belirlemek ve yukarıdaki eşitlik kullanılarak viskozimetri sonuçlarına ulaşmak zordur ve pratik değildir. Ancak çözelti ve çözücünün ölçümleri aynı viskozimetre kullanılarak, aynı koşullar altında gerçekleştirildiğinde kapiler yarıçapı, kapiler boyu ve sıvı hacmi eşit olacağından, eşitlik çözücü için,  $P_0$  : çözücünün hidrostatik basıncı,  $t_0$  : çözücünün akış süresi ve  $\eta_0$  : çözücünün viskozimetresi olarak tekrar yazıldığında;

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 P_0 t_0}{8V l}$$

şeklinde olur. Seyreltik çözeltiler için  $P=P_0$  kabul edilirse, çözelti ve çözücünün viskozite eşitlikleri birbirine oranlandığında;

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

ifadesi Bağıl viskoziteyi verir. Bağıl viskozite; belirli bir çözücünün viskozitesi ile o çözücünün analit çözeltisinin viskozitesi arasındaki oranı ifade eder.

Spesifik viskozite, çözünenin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı tanımlar[19].

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Spesifik viskozite polimer çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak indirgenmiş viskoziteyi “ $\eta_{sp}/c$ ” temsil eder ( $\eta_{ind}$ ).

İntrinsik viskozite  $[\eta]$ , belli bir çözücü içerisinde polimerin çözünürlüğünü ifade eden karakteristik önemli bir değerdir[52].

$[\eta]$  değeri, limit viskozite sayısı olarak da bilinir ve Huggins ve Kramer eşitlikleri ile bulunabilir:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C$$

Derişime bağlı olarak indirgenmiş viskozite ( $\eta_{sp}/C$ ), grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir davranış beklenir ve doğru  $\lim_{c \rightarrow 0}$  ekstrapole edildiğinde kesim noktası intrinsik viskoziteyi verir. Eğimden  $k_H$ , Huggins sabiti bulunabilir[53].

Derişime karşı çizilen logaritmik viskozite sayısı ( $\ln \eta_{rel}/C$ ), inherent viskozite olarak da ifade edilir ve bu doğrusal grafikten doğrunun y eksenindeki kayması yine intrinsik viskozite sonucunu verir. Eğimden  $k_K$ , Kramer sabiti bulunabilir.

Spesifik viskozite ve bağıl viskozite birimsizdir. İntrinsik viskozitenin birimi  $cm^3/g$ ,  $dL/g$  olarak verilmektedir.

## 2.6. Spektroskopik Yöntemler (UV-Vis Absorpsiyon, FT-IR Spektroskopisi)

UV-Vis Spektrofotometresi (elektronik spektroskopi, moleküler spektroskopi), en genel anlamda, Ultraviyole ve Görünür bölge dalga boyundaki bir ışın demetinin,

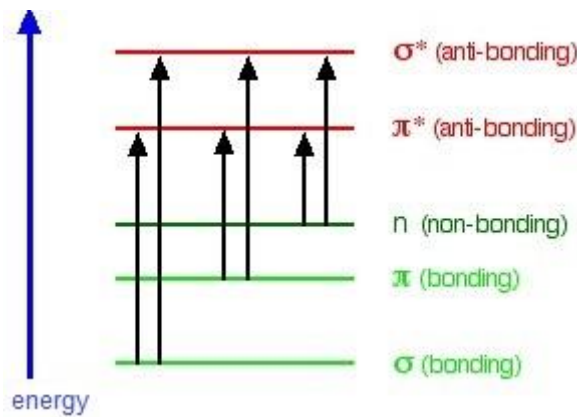


bir örnek çözeltilisinden geçerken molekülde bulunan uygun kromofor grupların gelen ışığı absorplaması esasına dayanır. Absorbans, Beer-Lambert eşitliğine göre;

$$A = \log I_0/I = \epsilon bC$$

olarak ifade edilir, bu eşitlikte; gelen ışın şiddeti ( $I_0$ ) ile örnekten geçtikten sonraki ışın şiddetinin ( $I$ ) farkı absorbansın bir ölçüsüdür. Absorbans, molar absopsiyon katsayısı;  $\epsilon$ (L/mol/cm), ışının katettiği yol;  $b$  (cm) ve çözeltinin derişimine;  $C$  (mol/l) bağlıdır[54].

Her madde kendi molekül yapısına, atomik gruplarına, enerji geçiş düzeylerine göre farklı dalgaboyu aralıklarında (ve kuşkusuz ve farklı elektronik geçişlerine karşılık gelen farklı enerji değerlerinde) farklı absorbans değerleri verir. Işının elektronik geçişlere karşılık gelen absorpsiyonları (geçişlere karşılık gelen enerji değerleri), bağ yapmış elektron çiftleri ya da bağ yapmamış elektron çifti bulunduran orbitallerin, boş anti-bağ orbitallerine geçişleriyle karakterize edilmektedir. Bu elektronik geçişlere karşılık gelen diyagram Şekil 2.9 'da verilmektedir.



Şekil 2.5. Absorpsiyon elektronik geçiş diyagramı

Şekilde ultraviyole bölgede mümkün olan elektron geçişleri görülmektedir. Dolu orbitallerden ( $\sigma, \pi$ ) boş orbitallere ( $\sigma^*, \pi^*$ ) geçişleri yüksek enerji gerektirmektedir. Elektronik geçişlerin enerjisi;

$$E=h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte  $h$  ; Planck sabiti,  $c$  ; ışık hızı ve  $\lambda$  ; dalga boyu olarak gösterilir.

Enerji skalası esas alındığında, UV-Vis bölgede  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri belirgin olarak gözlenmektedir. Diğer geçişler için daha yüksek enerji gerekmekte ve daha düşük dalga boylarında (<190 nm) gerçekleşmektedir.

Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi ise, Kızılötesi (Infrared) ışının, örnek madde tarafından soğurulması temeline dayanır. Soğurulma, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindeki gerekli dalga enerjisine ulaşıldığında atomlar arasındaki bağların titreşim ve dönüşlerinin gerçekleşmesi ile oluşur.

FT-IR Spektroskopi, bilimsel ya da endüstriyel birçok alanda kullanılan bir analiz yöntemidir ve polimer ve polimer karışımları bu önemli alanlardan biridir. Belirli atomlar arasındaki moleküller arası etkileşimlerin gerilme ya da eğilme titreşimleri ve pozisyonlarının karakteristik absorpsiyon/geçirgenlik piklerini gösterir ve bu pikler ilgili etkileşimlerin gücü ve bağların hareketliliği ile doğrudan orantılıdır[55].

Birbirinden farklı kimyasal gruplara sahip polimerler arasındaki hidrojen bağı ya da diğer İkincil Etkileşimler teorik olarak, ilgili polimerlerin karakteristik piklerinin dalga sayısında kaymaları ve pik yoğunluğunun değişmesine neden olmaktadır.

Değişikliliğin büyüklüğü, etkileşimin ne kadar güçlü olduğunun bir göstergesi olmaktadır.

## 2.7. Termal Analiz Yöntemleri (DSC, DMA, TGA)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) gibi tipik fiziksel geçiş davranışlarının incelenmesine izin veren bir termoanalitik yöntemdir.

DSC, örneğin ısıtılması, soğutulması ya da sabit sıcaklıkta tutulmasıyla, salınan ya da soğurulan enerjinin ölçülmesi esasına dayanır. Sıcaklığa karşı, ısı akışı grafiği elde edilir.

$T_g$ ; polimerlerin sert, camsı halden kauçukumsu hale geçtiği, her polimer için özgün bir sıcaklık değeridir. Bu değer, polimerlerin molekül kütlesi, yapısında bulundurduğu bağıl su (nem), çapraz bağlanma, saflık gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Sıcaklık  $T_g$  değerinin üstüne çıkarıldıkça, bazı polimerlerin hareketliliği artar ve uygun sıcaklığa ulaştıklarında, düzenli hale geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olup, kristalize olabilirler. Kristallenme dışarıya ısı enerjisi vererek gerçekleşir ve ekzotermik pikin görüldüğü bu sıcaklık değerine kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) denir. Bu davranışı kristalin polimerler gösterebilirler, tamamen amorf polimerlerde  $T_c$  değeri gözlenmez.

Kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık arttırıldıkça, erime sıcaklığına yaklaşılmaya başlanır. Erime sıcaklığına ( $T_m$ ) ulaşıldığında ise oluşan kristallenme parçalanmaya ve erimeye başlarlar. Tüm kristalin yapı eriyene kadar, polimerin sıcaklığı yükselmez bu nedenle daha çok enerji gerekecektir. Bu nedenle  $T_m$  piki, termogramda büyük bir endotermik pik olarak gözlenebilmektedir[56,57].

Termogravimetrik Analiz (TGA), örnek malzemenin, sıcaklığın fonksiyonu olarak yüzde kütle kaybının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bununla birlikte, sabit bir sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında, zamanın fonksiyonu olarak da kütle değişimi elde edilebilmektedir.

Genel anlamda, artan sıcaklık ile bozunma, yanma, erime, buharlaşma gibi nedenlerle kütle değişimi gerçekleşebilir.

Malzemenin kütle kaybının görüldüğü sıcaklık ve sıcaklık aralıkları, malzemenin kararlılığı anlamında bilgiler verebilmektedir. Malzeme bir polimer ise, polimerin içerdiği katkı maddeleri, içerdiği bağıl nem, polimer-polimer etkileşimleri çalışmalarında yardımcı olan bir yöntemdir.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), polimer-polimer etkileşimleri ve farklı fazlar arasındaki karışımın oluşumu hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir. DSC, polimerin camsı halden kauçukumsu hale geçiş anındaki ısı kapasitesi değişimini ölçerken, DMA modülüs (kırılganlık ya da elastikiyet ölçüsü) değişimini esas alır. DMA, polimer ya da polimerik malzemelerin  $T_g$  değerini belirlediği gibi viskoelastik özellikleri hakkında da bilgi verir[58].

DMA yönteminde  $T_g$ ;  $\tan\delta$ , depolama modülüs ( $E'$ ) ve kayıp modülüs ( $E''$ ) grafiklerinden belirlenebilmektedir.  $\tan\delta$ , deformasyon anındaki enerji dağılımını temsil eder ve  $\tan\delta = E''/E'$  oranı ile ifade edilir. Depolama modülüs ( $E'$ ); elastik modülüs olarak da adlandırılır, polimerin depoladığı enerjinin bir ölçüsüdür ve kayıp modülüs ( $E''$ ); diğer bir adıyla viskoz modülüs olup, polimerin enerjisini ısı olarak yayma yeteneği olarak tanımlanmaktadır[59].

DMA ile DSC analizleri sonucunda farklı geçiş sıcaklık değerleri görülebilmektedir. DMA, mekanik değişimler temelinde ölçüm yaparken, DSC ısı kapasitesi değişimini esas alır. Mekanik değişimler çok daha belirgin ve

dramatik değişimler olarak gözlenebildiğinden, DMA yöntemi genel olarak çok daha güvenilir sonuçlar vermektedir[60].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarımız, Polivinil pirolidon (PVP) ve Dekstran polimerlerinin HSPiP (Hansen solubility Parameter in Practice) programı ile çözünürlük parametrelerinin hesaplaması ile başlamıştır. PVP 'nin çözücü içerisindeki davranışlarını ve Dekstran ile etkileşimlerini ve karışabilirliğini ayrıntılı olarak ele alabilmek için çözücü seçimi büyük önem taşımaktadır. Çözünürlük parametre değerleri ile bu polimerlerin kimyasal ilgi profilleri, 3D (üç boyutlu ve 2D (iki boyutlu) diyagramlar oluşturularak incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, iki polimer için ortak uyumlu çözücüler belirlenmiştir. PVP ve Dekstran için kimyasal ilgi profillerine uyumlu bu çözücüler ile öncelikle çözelti daha sonra da katı hal örnekleri için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin çözelti örnekleri, Viskozimetrik ve UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopi yöntemiyle, katı örnekleri ise FT-IR Spektroskopisi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile incelenmiştir.

#### 3.1. Materyal

Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasalların, temin edildiği firmalar ve katalog numaraları aşağıda verilmektedir.

Çalışmada kullanılan polimerler;

Polivinil pirolidon (PVP) :  $\overline{Mw} \cong 40.000$  g/mol, Sigma-Aldrich, 128F-0074

Dekstran :  $\overline{Mw} \cong 40.000$  g/mol , Sigma-Aldrich, BCBV9273

Dekstran :  $\overline{Mw} \cong 15-25.000$  g/mol, Sigma-Aldrich, BCBV5690

Çalışmada kullanılan tüm çözücüler;

Dimetil sülfoksit : Sigma-Aldrich, STBG7030

Double distile su : Sigma-Aldrich, 7732-18-5

N-N Dimetil asetamid : Merck, S7310035646

N-N Dimetil formamid : Merck, K31510234

|                 |                            |
|-----------------|----------------------------|
| 1-4 Dioksan     | : Merck, K45643115505      |
| Tetrahidrofuran | : Sigma-Aldrich, SZBD3380V |
| Etanol          | : Sigma-Aldrich, SZBD234MV |
| Metanol         | : Sigma-Aldrich, SZBD30SV  |

## 3.2. Örneklerin Hazırlanması

### 3.2.1. Çözelti Örneklerinin Hazırlanması

Çözelti örneklerinde, PVP ve Dekstran polimerlerinin molekül ağırlıkları sabit tutularak, değişken karışma oranları ile polimer çözeltileri hazırlanmıştır.

Eşit/yakın ortalama molekül ağırlıklı ( $\overline{M_w} \cong 40.000$  g/mol) polimerlerin ayrı ayrı (100/0) ve 25/75, 50/50 ve 75/25 (%w/w) karışım oranlarında su ve DMSO çözücüleri içerisinde çözeltileri kullanılmıştır.

### 3.2.2. Katı Örneklerin Hazırlanması

Katı örnekler, eşit karışım oranlarında, değişken Dekstran ortalama molekül kütlesi ile hazırlanmıştır.

PVP ( $\overline{M_w} \cong 40.000$  g/mol) ve iki farklı ortalama molekül kütlesindeki ( $\overline{M_w} \cong 40.000$  g/mol ve  $\overline{M_w} \cong 15-25.000$  g/mol) Dekstran ayrı ayrı ve eşit karışım oranlarında (50/50, %w/w) su ve DMSO çözücüleri içerisinde karıştırılarak, çözücülerin uzaklaştırılması (casting) ile katı örnekler elde edilmiştir.

Hazırlanan tüm katı örnekler desikatörde ( $\text{CaCl}_2$  varlığında) saklanmıştır.

## 3.3. Deneysel Yöntemler

### 3.3.1 Hansen Çözünürlük Parametrelerinin Pratik Uygulamaları (HSPiP)

Çözünürlük Parametre değerleri, bir Çözünen-Çözücü sistemindeki çözünürlük dinamiğinin/kimyasal ilgi profillerinin nasıl olacağını ön görebilmekte ve kuşkusuz, algoritmik hesaplama sonuçlarına/yaklaşımlarına göre

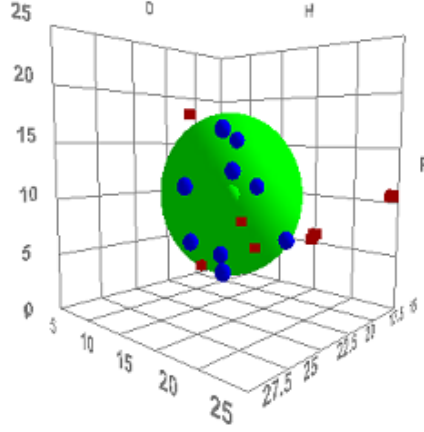
bulunacak/öngörülecek davranışların deneysel çalışmalara yön verebilmesi adına çok önemli veriler olduğu kabul edilir. Ancak, çözünen madde eğer bir polimer ise, düşük molekül ağırlıklı kimyasal yapılara göre çok daha karmaşık olabilmekte, dolayısıyla Çözünürlük Parametrelerinin polimerler için çok daha önemli bir rol alabileceği gerçeği karşımıza çıkmaktadır.

Bununla birlikte, daha önce de bahsedildiği gibi, Çözünürlük Parametre yaklaşımlarının bugünkü noktasına gelebilmesi için geçirdiği süreç ve değişiklikler, çeşitli yaklaşımların ortaya atılması ve bu yaklaşımların farklı metotlarla geliştirilmesi adımlarından geçmiştir. Bu parametreler manuel olarak hesaplanabilir ancak zaman kaybı ve yüksek hata payı anlamında çok da güvenilir sonuçlar verememektedir. Bu yaklaşımlar temelinde geliştirilen hesaplama programlarıyla kimyasal yapıların, toplam ve alt çözünürlük parametre değerleri hesaplanabilmektedir. Ardından, parametrelerin farklı kullanımıyla; 1) üç alt parametrenin kullanılmasıyla Üç-Boyutlu (3D), 2) Toplam çözünürlük parametresi ve üç alt parametrenin ikili kombinasyonları kullanılarak İki-Boyutlu (2D) Diyagramlar oluşturulabilmektedir. Bu diyagramlar yardımıyla, bir polimerin çözünürlük parametresi merkezde olacak şekilde, merkez etrafında çözücülerin dağılımını izleme pratiği sağlamaktadır.

Steven Abbott, Charles M. Hansen ve Hiroshi Yamamoto tarafından geliştirilen ve bu tez çalışmasında kullanılan HSPiP (Hansen Solubility Parameter in Practice) hesaplamalı bilgisayar programı, daha önce anlatılan Çözünürlük Parametre ilkelerini temel alarak hesaplama sonuçları veren ve 3D-2D diyagramlarını oluşturan kapsamlı ve pratik bir programdır.

HSPiP programında oluşturulmuş örnek bir 3D diyagram Şekil 3.1 'de verildiği gibidir.



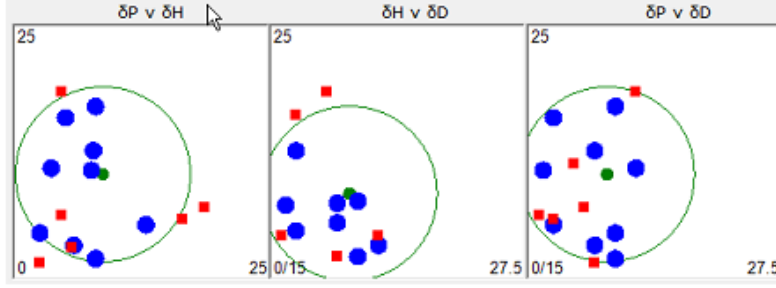


Şekil 3.1. HSPiP programında oluşturulmuş örnek 3D Diyagram

Alt Çözünürlük Parametreleri; Dispersiyon, Polarite ve Hidrojen Bağı kuvvetleri diyagramın üç eksenini oluşturmaktadır. Merkezdeki yeşil küre, hedef yapıyı göstermektedir. Bu tez çalışması, polimer-çözücü sistemi üzerine olması sebebiyle bu diyagramda hedef, polimeri temsil etmektedir. Etrafındaki küreler ise karşılaştırma yapılacak yapıları, bu çalışmada çözücülerini göstermektedir. Merkezdeki polimere, en yakın küreler en iyi çözücüler iken, uzaklaştıkça çözücüler polimer için daha kötü çözücülerini ifade etmektedir.

HSPiP programında, diyagramlar yalnızca polimer çözücü ya da çözünen-çözücü sistemleri için değil, polimer-polimer, monomer-monomer, monomer-çözücü, tuz-çözücü... gibi birçok farklı şekilde oluşturulabilmektedir.

Hedef yapı çok fazla değişkenle ya da çözücüler grubuyla karşılaştırılacağı zaman 3D-diyagramlar daha karışık görülebilmektedir. Daha net ve ayrıntılı incelemeler için 2D-diyagramlar tercih edilmektedir. Örnek olarak bir 2D-Diyagramı Şekil 3.2 'de verilmektedir.



Şekil 3.2 HSPiP programında oluşturulmuş örnek 2D Diyagram

Bu diyagramlar oluşturulurken öncelikle hedef yapının Çözünürlük Parametreleri hesaplanmaktadır. Hesaplamalar en pratik şekilde “SMILES” adı verilen her kimyasal yapı için özgün olan kodlar kullanılarak yapılabilmektedir.

SMILES ve InChI kodlarını kısaca açıklamak gerekirse; SMILES, “Simplified Molecular Input Line Entry Specification” ifadesinin kısaltılmış halidir. Kimyasal Yapıların, Bilgi Değişimi İçin Amerikan Standart Kodlama Sistemi “ASCII” (American Standard Code for Information Interchange) dizileri şeklinde tanımlanabilmesi için geliştirilmiştir.

Temel atomlar; C,N,O,P,S,F,Cl,B,Br,I molekül yapısını tanımlarken doğrudan kullanılabilir ancak diğer atomlar köşeli parantez içerisinde ifade edilirler (Örn: altın [Au] gibi)

Atomlar arası çift bağlar “=”, üçlü bağlar “#” ile gösterilirler (Örn: Propen; C=CC, Asetonitril; CC#N)

Dallanma parantez ile gösterilir. Örneğin; izobütirik asit için SMILES kodu: CC(C)C(=O)O şeklindedir. Burada parantez içindeki karbon, yan metil grubunu, çift bağlı oksijen ise karboksilik asitin çift bağlı oksijen atomunu temsil etmektedir.

Halkalı yapıları göstermek için sayılardan yardım alınır. Örneğin Sikloheksan; C1CCCCC1 şeklinde gösterilir. İlk karbonun yanındaki 1 rakamı; halkanın başlangıcını ve altıncı karbonun yanındaki 1 ise halkanın bitişini ifade etmektedir. Diğer bir örnek için Benzenin kodu; C1=CC=CC=C1 olarak ifade edilir.

Polimerler için tekrarlayan birimler "X" ile gösterilir.

InChI, "International Chemical Identifier" teriminin kısaltılmış halidir ve IUPAC tarafından geliştirilmiştir. Kimyasal yapıların moleküler özellikleri, stereokimyasal özelliklerini metinsel hale getirebilmek için oluşturulmuş kodlama şeklidir. İnternet üzerindeki kaynaklarda arama yapabilmek, programlarda hesaplama yapabilmek amacıyla IUPAC ve NIST tarafından 2000-2005 tarihleri arasında geliştirilmiş bir algoritmalar bütünüdür.

InChI kodlarının en önemli özelliği ve farkı her kimyasal yapı için tek bir InChI kodu olmasıdır. SMILES ve bazı kodlar da her yapı için özgündür fakat bu kod sistemlerinde bir yapının farklı şekillerde gösterim yolu olabilmektedir.

Ancak InChI kodlarının IUPAC tarafından sunulan veri tabanları dışında, bir kimyasal yapıdan yazılabilme oluşturulabilme yolu ve yöntemi yoktur. InChIKey ise aşağı yukarı 28 karakter kullanılmakta ve ilk on dört karakterden sonra tire ile ayrılarak gösterilmektedir.

İlgili kodlama N-vinil-2-pirolidon için;

InChI: 1S/C6H9NO/c1-2-7-5-3-4-6(7)8/h2H,1,3-5H2

InChIKey: WHNWPMSKXPGLAX-UHFFFAOYSA-N olarak verilmektedir[61].

Şekil 3.3 'te Polivinil pirolidon için SMILES kodu kullanılarak elde edilmiş hesaplama sonuçları görülmektedir.

Polivinil pirolidon SMILES: XCC(N1CCCC1=O)X



\_\_\_\_\_ SMILES/InChI kodu \_\_\_\_\_ Toplam ve Alt Çözünürlük Parametre Değerleri \_\_\_\_\_ Diğer Fiziksel Değerler

Şekil 3.3. HSPiP programında, PVP 'nin SMILES kodu kullanılarak, elde edilmiş hesaplama sonuçları

HSPiP programında SMILES kodu kullanılarak hesaplanan Çözünürlük Parametrelerinden sonra, bu değerler için en uygun olabilecek çözücülerin belirlenebilmesi için "Çözücü Optimizasyonu" (Solvent Optimizer) kısmına geçilir. Bu kısımda çok sayıda çözücünün Alt Çözünürlük Parametre değerleri bulunmaktadır ve hesaplanan hedef polimerin değerlerine göre hangi çözücünün ne kadar uygun olduğunu öngörebilmeyi mümkün kılar. Çalışmanın amacına göre listeden istenilen çözücüler belirlenerek karşılaştırma yapılabilir. Hesaplama sonuçlarına göre oluşturulan örnek bir çözücü listesi Şekil 3.4. 'de gösterilmiştir.

| Solvent                      | δD   | δP   | δH   | MVol  | Other Names                 | RER  | Weight | Vol% | RED  | AA    | AB     | AC    |
|------------------------------|------|------|------|-------|-----------------------------|------|--------|------|------|-------|--------|-------|
| From Y-MB                    | 19.2 | 9.5  | 7.7  | 89.5  | -                           | 2.10 | 100    |      | 0.00 | 7.084 | 1771.0 | 184.3 |
| From Y-MB                    | 19.2 | 9.4  | 7.1  | 96.4  | -                           | 2.40 | 100    |      | 0.14 | 7.166 | 1752.9 | 188.2 |
| N-Methyl-2-Pyrrolidone (...) | 18   | 12.3 | 7.2  | 96.6  | NMP                         | 3    | 100    |      | 0.83 | 7.888 | 2204.4 | 238.2 |
| Cyclohexanone                | 17.8 | 8.4  | 5.1  | 104.2 |                             | 29   | 100    |      | 0.88 | 7.313 | 1722.8 | 234   |
| 1,3-Dioxolane                | 18.1 | 6.6  | 9.3  | 69.9  |                             | 500  | 100    |      | 0.88 | 7.117 | 1210   | 229.7 |
| Dimethyl Isosorbide          | 17.6 | 7.1  | 7.5  | 150.1 | DMI                         | 0.01 | 100    |      | 0.89 | 9.405 | 3125   | 259.9 |
| Butyl Benzoate               | 18.3 | 5.6  | 5.5  | 178.1 |                             | 0.3  | 100    |      | 1.07 | 7.596 | 2225.3 | 222   |
| Methylene Chloride           | 17   | 7.3  | 7.1  | 64.4  | Dichloromethane             | 1450 | 100    |      | 1.10 | 7.08  | 1138.9 | 231.5 |
| 1,4-Dioxane (High P)         | 17.1 | 6.8  | 7.8  | 85.7  |                             | 24   | 100    |      | 1.11 | 7.299 | 1485.9 | 235   |
| Benzyl Benzoate              | 20   | 5.1  | 5.2  | 190.3 |                             | 0.1  | 100    |      | 1.18 | 7.499 | 2356.7 | 186.8 |
| Isophorone                   | 17   | 8    | 5    | 150.3 | 3,5,5-Trimethyl-cyclohex... | 2    | 100    |      | 1.19 | 7.469 | 2105.9 | 243.8 |
| Caprolactone (Epsilon)       | 19.7 | 15   | 7.4  | 110.8 | Oxepan-2-one                | 0.1  | 100    |      | 1.24 | 7.831 | 2522   | 268.6 |
| N,N-Dimethyl Acetamide       | 16.8 | 11.5 | 10.2 | 93    | DMA                         | 13.8 | 100    |      | 1.28 | 7.3   | 1704   | 219.5 |
| Tetrahydrofuryl Alcohol      | 17.8 | 8.2  | 12.9 | 97.4  | (Tetrahydro-furan-2-yl)m... | 3    | 100    |      | 1.34 | 8.297 | 2297.3 | 246.1 |
| Tetrahydrofuran (THF)        | 16.8 | 5.7  | 8    | 81.9  | Tetrahydrofuran             | 472  | 100    |      | 1.36 | 6.995 | 1202.3 | 226.3 |
| 1-Nitropropane               | 16.6 | 12.3 | 5.5  | 89.5  |                             | 100  | 100    |      | 1.40 | 7.524 | 1717.7 | 238.8 |
| N,N-Dimethyl Formamid...     | 17.4 | 13.7 | 11.3 | 77.4  | DMF                         | 10   | 100    |      | 1.47 | 7.241 | 1597.9 | 213.5 |
| Propylene Glycol Phenyl...   | 17.4 | 5.3  | 11.5 | 143.2 | Dowanol PPh                 | 0.2  | 100    |      | 1.49 | 7.596 | 2225.3 | 222   |
| Dibasic Esters (DBE)         | 16.2 | 6.5  | 8.4  | 159   | Di-Basic Ester, Dimethyl... | 1    | 100    |      | 1.50 | 7.237 | 1847.8 | 194.2 |
| Methyl Ethyl Ketone (M...    | 16   | 9    | 5.1  | 90.2  | 2-Butanone                  | 380  | 100    |      | 1.54 | 7.063 | 1261.3 | 222   |
| Benzyl Alcohol               | 18.4 | 6.3  | 13.7 | 103.8 |                             | 0.6  | 100    |      | 1.55 | 7.582 | 1904.3 | 200   |
| Methyl Propyl Ketone         | 16   | 7.6  | 4.7  | 107.3 |                             | 240  | 100    |      | 1.63 | 7.354 | 1548.1 | 243.8 |
| Tributyl Phosphate           | 16.3 | 6.3  | 4.3  | 274   |                             | 0.1  | 100    |      | 1.65 | 7.831 | 2522   | 268.6 |
| Diethylene Glycol Mono...    | 16   | 7    | 10.6 | 170.4 | DB; 2-(2-butoxyethoxy)et... | 3    | 100    |      | 1.66 | 8.456 | 2485.5 | 214.8 |
| Acetone                      | 15.5 | 10.4 | 7    | 73.8  |                             | 560  | 100    |      | 1.66 | 7.117 | 1210   | 229.7 |

Şekil 3.4. HSPiP programında, hesaplama sonuçlarına uygun oluşturulmuş örnek çözücü listesi

Çözücüler hedef yapıyla Bağlı Enerji Farkı; “RED” (Relative Energy Difference) değerlerine göre kıyaslanır. Buna göre;

$$\text{Distance}^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

olarak ifade edilmektedir. RED değeri çözücülerin merkeze olan uzaklığını ifade eder. Eşitlikten de anlaşılacağı gibi, polimer ile çözücünün Çözünürlük Parametreleri arasındaki fark ne kadar az ise uzaklık da azalacak ve Kimyasal İlgileri o kadar uyumlu olacaktır.

İlgili program sürekli olarak güncellenmektedir. HSPiP software kullanımı ile ilgili (imzalanan protokol gereği) bu çalışmada güncellenmiş 5.1.08. sürümü kullanılmıştır.

Hesaplama sonuçlarının ayrıntıları ve bu sonuçların ışığında belirlenen çözücülerle oluşturulmuş 3D ve 2D diyagramlar “Sonuçlar ve Tartışma” kısmında ele alınacaktır.

### 3.3.2. Viskozite (Ubbelohde)

HSPiP programlarının hesaplama sonuçlarına göre PVP ve Dekstran için ortak çözücü olarak Su ve DMSO seçilmiştir. Bu çözücüler içerisinde DMSO her iki polimer içerisinde en iyi çözücü olarak görülebilmektedir.

PVP ve Dekstranın su ve DMSO içerisinde çözelti davranışlarını gözleyebilmek için viskozite davranışları incelenmiş ve sabit termostat banyonun sıcaklığı altında her iki polimerin farklı karışma oranlarındaki intrinsik viskozite değerleri bulunmuştur.

Analiz için *Ubbelohde Kapiler Viskozitesi* kullanılmıştır. (*viskozimetri çapı, termostat modeli*)Viskozimetrik çalışmalar 30 °C sabit sıcaklıkta termostat ile  $\pm 0.1$  °C oranında sabitlenmiştir. Her bir ölçüm  $\pm 0.2$  s sapmayla üçer kez tekrarlanarak kronometre kullanılarak kaydedilmiştir.

Eşit molekül ağırlıklı ( $\overline{M}_w \cong 40.000$  g/mol) polimerlerin ayrı ayrı ve 25/75, 50/50 ve 75/25 %w/w karışım oranlarında su ve DMSO çözücülerini içerisinde çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler 0.4 g/dL başlangıç derişiminde, ölçümlerden bir gün önce karıştırılarak hazırlanmıştır. Ölçümden önce deney sıcaklığında dengeye gelmesi için yarım saat beklenerek ölçüme başlanmıştır. Seyreltmeler arası beklenen süreler de eşit tutulmuştur ve 0.4-0.2 g/dL aralığında altışar ölçüm alınmıştır.

### 3.3.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)

UV-Vis Spektrofotometresi kullanılarak, PVP 'nin HSPiP programının hesaplama ve kimyasal ilgi profilleri sonuçlarına uyumlu olacak şekilde seçilen çeşitli çözücüler (1-4 Dioksan, THF, DMA, DMF, Etanol, Metanol, Su, DMSO) içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir.

Daha sonra, PVP-Dekstran çalışması için belirlediğimiz çözücüler; DMSO ve Su ile PVP ve Dekstranın belli oranlarda (75/25, 50/50, 25/75 %w/w) hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis Spektroskopisi analizi yapılmış ve Dekstranın DMSO ve Su içerisinde PVP 'nin UV absorpsiyon davranışına etkisi incelenmiştir.

Çalışmada, Hitachi Double Beam 100-60 Model UV-Vis Spektrofotometresi kullanılmıştır. Çözeltilerin derişimleri 0.03-0.04 g/dL olmak üzere, analiz 340-190 nm dalga boyu aralığında ultraviyole bölgede gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda elde ettiğimiz her bir spektrumda gözlenen pikler için, OriginPro programı 8.5 sürümü kullanılmış, çoklu pik analizi (deconvolution) uygulanmıştır. Çoklu pik analizi sonucunda, görülen ana absorpsiyon piki altında kalan bileşen alt pikler ortaya çıkarılmış ve UV absorpsiyon karakteristikleri detaylı olarak ele alınmıştır.

### **3.3.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)**

PVP ve Dekstranın, çözücü olarak DMSO ve su çözücüleri içerisindeki katı hal davranışlarının incelenmesi amacıyla, PVP 'nin ortalama molekül kütlesi ( $\overline{M}_w = 40.000$  g/mol) sabit tutularak, iki farklı ortalama molekül kütlesindeki ( $\overline{M}_w = 15-25.000$  ve  $40.000$  g/mol) Dekstran, DMSO ve su içerisinde, eşit karışma oranında (%w/w 50/50) karıştırılıp çözücüleri uzaklaştırılmıştır (casting).

Elde edilen katı örnekler, FT-IR Spektroskopisi analizi için pelet haline getirilmiştir. Tüm peletler kantitatif olarak 1:99 (örnek: KBr) oranı ile hazırlanmıştır.

Analizde, Thermo Nicolet iS10 model FT-IR Spektrofotometre cihazı kullanılmış,  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçüm alınmıştır. Ölçümler 64 tarama sayısı ve  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  ayırıcılık ile gerçekleştirilmiştir.

FT-IR spektrumları, OriginPro bilgisayar programı 8.5 sürümü kullanılarak incelenmiş, 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığına çoklu alt pik analizi (deconvolution) çalışmaları yapılmıştır.

### **3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

DSC analizi, saf polimerler ve bu polimerlerin iki farklı çözücü içerisinde ayrı ayrı karıştırılıp çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen katı karışım örneklerinin sahip olduğu bağıl nem, camsı geçiş sıcaklıkları, bozunma sıcaklıkları gibi termal davranışları inceleyebilmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

DSC çalışmasında öncelikle, saf polimerlerin (PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub>) termal davranışı incelenmiştir ve polimer karışımlarının termogramları ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Polimer karışım örnekleri; PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> polimerlerinin eşit karışım oranlarında (%w/w, 50/50), su ve DMSO çözücüleri içerisinde karıştırılarak, ortamdaki çözücünün uzaklaştırılması ile hazırlanmıştır.

DSC analizi, Shimadzu DSC 60 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek  $\cong 3$  mg olarak tartılmış, alüminyum standart hazne kullanılarak, 10 mL/dk akış hızı ile, azot atmosferi altında, 25-350°C sıcaklık aralığında analiz edilmiştir.

### **3.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)**

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), termal çalışmalarımızı desteklemek ve karışım sistemlerinin DSC analizi sonucu elde edilen termogramları DMA ile karşılaştırarak daha detaylı olarak gözlemlemek amacıyla kullanılmıştır. Analiz için, katı örnekler; PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> karışımları, DMSO ve su çözücüleri ile eşit karışım oranlarında (%w/w, 50/50) karıştırılıp, çözücüler uzaklaştırılarak hazırlanmıştır.



DMA, Q800 cihazı kullanılarak, 25-250 °C aralığında, 3°C/dk hızıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm örnekler 0.05 mg olmak üzere eşit miktarda tartılarak, 1:1 oranıyla alümina ile karıştırılarak analize hazırlanmıştır. DMA grafikleri “TA Instruments Universal Analysis 2000” bilgisayar programı kullanılarak oluşturulmuş ve incelenmiştir.

Değerlendirmeler Depolama Modülüs (Storage Modulus) ve Depolama Modülüs Türevi (Derivative Storage Modulus) üzerinden gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

TGA çalışması, polimerlerin ve polimer karışımlarının termal kararlılığı anlamında fikir edinebilmek ve diğer termal çalışmalarımızı desteklemek amacıyla kullanılan diğer bir yöntemdir. Çalışmamızda özellikle üzerinde durduğumuz, kullandığımız polimerlerin ve DMSO çözücüsünün nem çekici özellikte olmaları hususunda TGA yöntemi, diğer bir ilgi çekici yöntem olmuştur.

Saf PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> polimerleri ve bu polimerlerin DMSO ve su çözücüleri kullanılarak eşit karışım oranlarındaki (%w/w, 50/50) PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> katı örneklerinin termogravimetrik analizi, TA Instruments SDT Q600 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TGA grafikleri “TA Instruments Universal Analysis 2000” bilgisayar programı kullanılarak incelenmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. HSPiP Programı ile PVP ve Dekstranın Kimyasal İlgı Profillerinin Oluşturulması

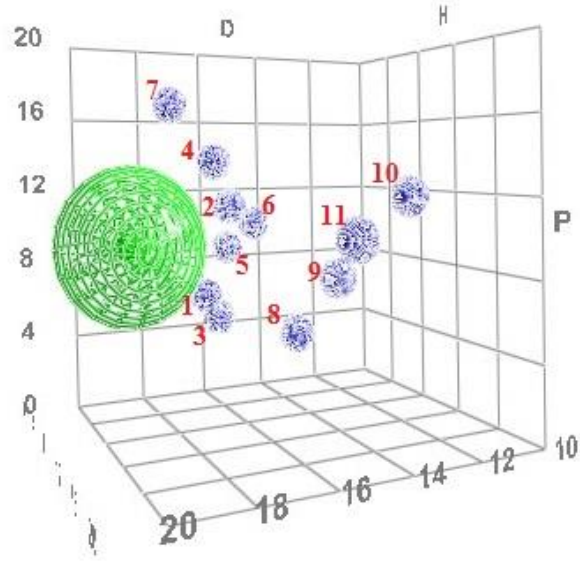
Çalışmada seçilmiş iki polimer; Polivinil pirolidon ve Dekstran için uyumlu çözücülerin kimyasal ilgi profillerinin çıkarılması ve üç-boyutlu (3D) ile iki-boyutlu (2D) diyagramlarının oluşturulması için, çeşitli çözünürlük parametre yaklaşımları temelinde geliştirilmiş HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) bilgisayar programı kullanılmıştır.

Bu kısımda, PVP ve Dekstran için çözünürlük parametrelerinin hesaplanması, söz konusu kimyasal ilgi profillerinin ve diyagramların oluşturulması ve çözücü seçimleri ele alınacaktır.

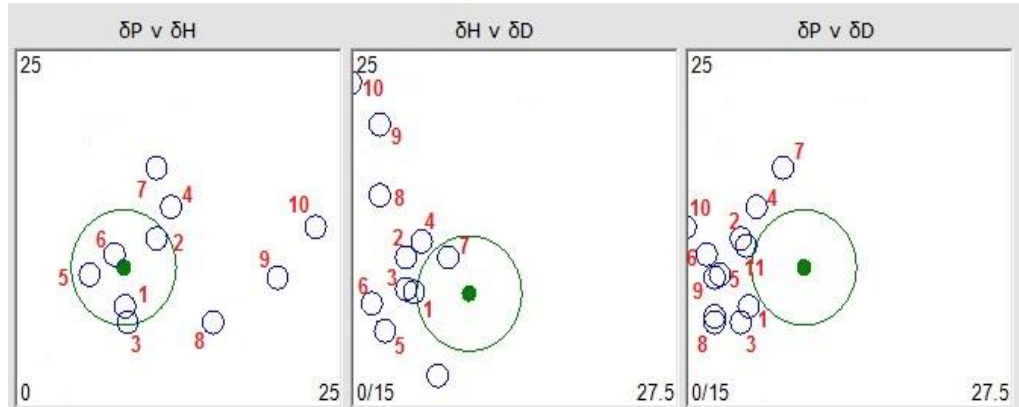
#### 4.1.1. Polivinil pirolidonun (PVP) Çözünürlük Parametre Hesaplamaları ve Kimyasal İlgı Profili

SMILES kodu: XCC(N1CCCC1=O)X olan PVP için, alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri;  $\delta_D= 19.2$ ,  $\delta_P=9.5$ ,  $\delta_H= 7.7$  ve  $\delta_T=22.7$  ( $J/cm^3$ )<sup>1/2</sup> olarak hesaplanmıştır.

SMILES kodu kullanılarak çözünürlük parametreleri hesaplanan PVP polimerinin, kimyasal ilgi profiline göre çözücülerin uygunluğu Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de 3D ve 2D diyagramlarda gösterilmiştir. Diyagramlarda numaralandırılmış çözücülerin adları, alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri ile toplam çözünürlük parametre farkları ( $\delta_{T,PVP}-\delta_{T,\text{çözücü}}=\Delta\delta_T$ ) ve RED (Relative Energy Distance; Bağıl Enerji Farkı) değerleri Çizelge 4.1 'de verilmektedir.



Şekil 4.1. PVP 'nin çözücü kimyasal ilgi profilinin 3-D diyagramı



Şekil 4.2 PVP 'in çözücü kimyasal ilgi profilinin 2-D diyagramı

Çizelge 4.1. PVP diyagramlarında görülen çözücülerin alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri, toplam çözünürlük parametre farkları ve RED değerleri

|   | <b>Çözücüler</b> | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_T$ | $ \Delta\delta_T $ | <b>RED</b> |
|---|------------------|------------|------------|------------|------------|--------------------|------------|
| 1 | 1,4-Dioksan      | 17.1       | 6.8        | 7.8        | 19.9       | 2.8                | 1.25       |
| 2 | DMA              | 16.8       | 11.5       | 9.4        | 22.4       | 0.3                | 1.37       |

|    |               |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------|------|------|------|------|------|------|
| 3  | THF           | 16.8 | 5.7  | 8    | 19.5 | 3.2  | 1.53 |
| 4  | DMF           | 17.4 | 13.7 | 11.3 | 24.8 | 2.1  | 1.65 |
| 5  | MEK           | 16   | 9    | 5.1  | 19.1 | 3.6  | 1.73 |
| 6  | Aseton        | 15.5 | 10.4 | 7    | 19.9 | 2.8  | 1.87 |
| 7  | DMSO          | 18.4 | 16.4 | 10.2 | 26.7 | 4    | 1.88 |
| 8  | 2-Bütanol     | 15.8 | 5.7  | 14.5 | 22.2 | 0.5  | 2.59 |
| 9  | Etanol        | 15.8 | 8.8  | 19.4 | 26.5 | 3.8  | 3.39 |
| 10 | Metanol       | 14.7 | 12.3 | 22.3 | 29.4 | 6.7  | 4.34 |
| 11 | Etilen glikol | 17   | 11   | 26   | 32.9 | 10.2 | 4.72 |

#### 4.1.2. Dekstranın Çözünürlük Parametre Hesaplamaları ve Kimyasal İlgili Profili

Dekstran daha önce de bahsedildiği gibi;  $\alpha$ -(1-6) glukoz birimlerinden oluşan zincir ve  $\alpha$ -(1-3) glukoz dallanmaları yapan polisakkarit yapıda bir polimerdir. Dekstranın molekül kütlesi arttıkça dallanma oranı da artmaktadır.

Dallanma, konformasyon farklılığı, yüksek hidrojen bağı yapabilme kapasitesi gibi durumlar arttıkça SMILES kodlarının doğruluğunda sapmalara ve çözünürlük parametrelerindeki hesaplamalar zorluğa sebep olmaktadır.

Dekstranın SMILES kodu;

```
C(C1C(C(C(C(O1)OCC2C(C(C(C(O2)OCC(C(C(C(C=O)O)O)O)O)O)O)O)O)O)O)O)O
```

şeklinde verilmektedir. Ancak Dekstranın polimerik olarak doğrusal bir zincir halinde tekrar etmemesi ve büyük dallanmış gruplara sahip olması gibi sebeplerden verilen bu SMILES kodunun çözünürlük parametre hesaplamalarında kullanılması doğru sonuçlar vermemektedir. Literatürde

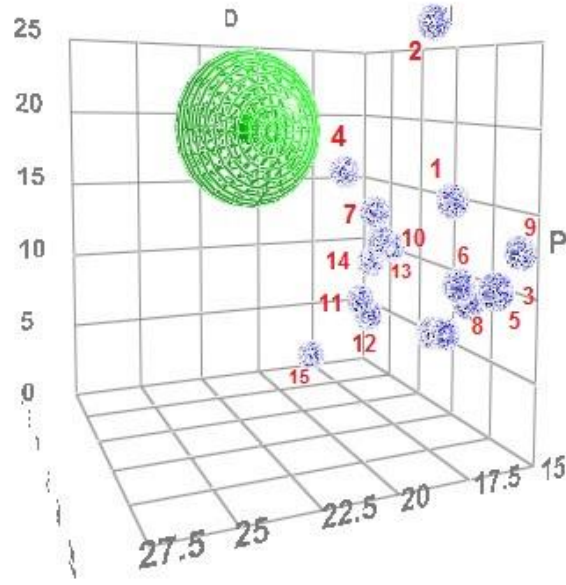
Dekstran için farklı yaklaşımlara göre çeşitli Çözünürlük Parametre değerleri hesaplanmıştır[62,63].

Kullandığımız HSPiP hesaplama programının çeşitli polimerler için çözünürlük parametre değerlerini gösteren veri tabanında, selülozik dekstran “Dekstran C” olarak verilmiştir ve DMSO çözücüsünün literatürdeki çözünürlük özelliklerinin en çok bu değerle tutarlılık gösterdiği görülmüştür. Dekstranın (Dekstran C) HSPiP programına göre toplam ve alt çözünürlük parametreleri aşağıdaki gibidir.

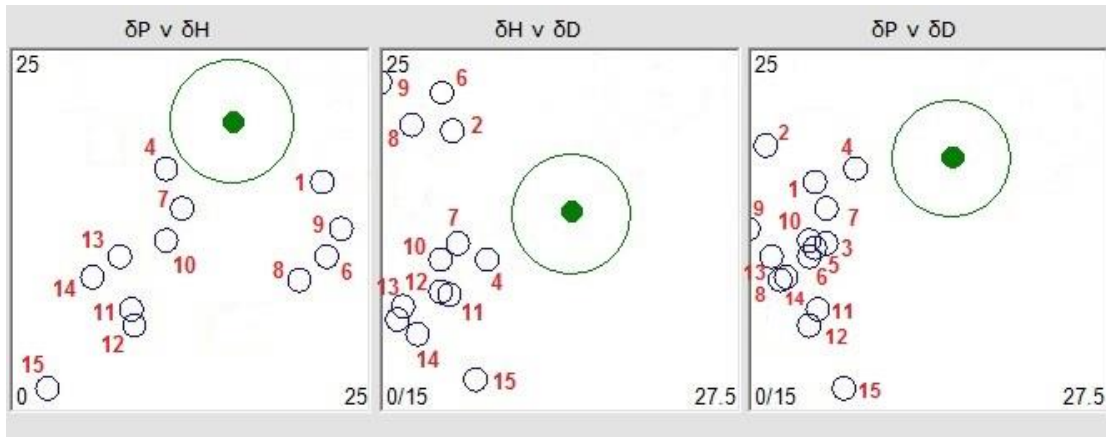
Çizelge 4.2. Dekstranın, HSPiP programına göre alt ve toplam çözünürlük değerleri

| $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ | $\delta_d$ | $\delta_p$ | $\delta_h$ | $\delta_t$ |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Dekstran                | 24.3       | 19.9       | 22.5       | 38.64      |

HSPiP programı kullanılarak elde edilen, Dekstranın çözünürlük parametre değerleri sonucunda, kimyasal ilgi profiline göre çözücülerin uygunluğu Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 'de 3D ve 2D diyagramlarda gösterilmiştir. Diyagramlarda numaralandırılmış çözücülerin adları, alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri ile toplam çözünürlük parametre farkları ( $\delta_{T,\text{Dekstran}} - \delta_{T,\text{Çözücü}} = \Delta\delta_T$ ) ve RED (Relative Energy Distance) değerleri Çizelge 4.3 'de verilmektedir.



Şekil 4.3 Dekstranın çözücü kimyasal ilgi profilinin 3-D diyagramı



Şekil 4.4 Dekstranın çözücü kimyasal ilgi profilinin 2-D diyagramı

Çizelge 4.3. Dekstran diyagramlarında görülen çözücüleri alt ve toplam çözünürlük parametre değerleri, toplam çözünürlük parametre farkları ve RED değerleri

|    | <b>Çözücüler</b> | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_T$ | $ \Delta\delta_T $ | <b>RED</b> |
|----|------------------|------------|------------|------------|------------|--------------------|------------|
| 1  | Etanolamin       | 17         | 15.5       | 21         | 31.2       | 7.44               | 0.83       |
| 2  | Formamit         | 17.2       | 26.2       | 19         | 36.6       | 2.04               | 0.98       |
| 3  | Gliserol         | 17.4       | 11.3       | 27.2       | 34.2       | 4.44               | 1.23       |
| 4  | DMSO             | 18.4       | 16.4       | 10.2       | 26.7       | 11.94              | 1.35       |
| 5  | Etilen glikol    | 17         | 11         | 26         | 32.9       | 5.74               | 1.36       |
| 6  | Propilen glikol  | 16.8       | 10.4       | 21.3       | 29.1       | 9.54               | 1.45       |
| 7  | DMF              | 17.4       | 13.7       | 11.3       | 24.8       | 13.84              | 1.71       |
| 8  | Etanol           | 15.8       | 8.8        | 19.4       | 26.5       | 12.14              | 2.13       |
| 9  | Metanol          | 14.7       | 12.3       | 22.3       | 29.4       | 9.24               | 2.16       |
| 10 | DMA              | 16.8       | 11.5       | 9.4        | 22.4       | 16.24              | 2.40       |
| 11 | 1-4 Dioksan      | 17.1       | 6.8        | 7.8        | 19.9       | 18.74              | 3.10       |
| 12 | THF              | 16.8       | 5.7        | 8          | 19.5       | 19.14              | 3.30       |
| 13 | Aseton           | 15.5       | 10.4       | 7          | 19.9       | 18.74              | 3.31       |
| 14 | MEK              | 16         | 9          | 5.1        | 19.1       | 19.54              | 3.33       |
| 15 | Toluen           | 18         | 1.4        | 2          | 18.2       | 20.44              | 3.60       |

#### 4.1.3. Hansen Çözünürlük Parametre Hesaplamalarında Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Karşılaşılan Sorunlar

Suyun diğer tüm çözücülere göre farklılık gösterdiği kabul edilmektedir. Bu farklılığın nedeni suyun, düşük moleküler hacme sahip olması dolayısıyla hem

kinetik hem de termodinamik davranışları bakımından farklı/istisnai durumlar oluşturmaktadır. Özellikle hidrojen bağı oluşturma yeteneği suya bambaşka özellikler katmaktadır. Bu özellikler nedeniyle su, tüm çözücü teorileri için geliştirilen yaklaşımlarda problem oluşturmaktadır. Suyun sahip olduğu tüm özgün özellikler, çözünürlük parametresinin hesaplamasını zorlaştırarak, diğer bileşenlerle kıyaslanmasını maalesef imkansız hale getirebilmektedir. HSPiP programına göre suyun toplam ve alt çözünürlük parametreleri aşağıda verilmektedir.

Çizelge 4.4. Suyun, HSPiP programına göre alt ve toplam çözünürlük değerleri

|    | $\delta_d$ | $\delta_p$ | $\delta_h$ | $\delta_t$ |
|----|------------|------------|------------|------------|
| Su | 15.5       | 16         | 42.3       | 47.9       |

Bu parametreler diğer tüm çözücü, organik/inorganik tuz, monomer ve polimerlerin ilgili parametrelerinden çok farklı/uzaktır. Bu nedenle, çoğu durumda su, uygulamalarında iyi bir çözücü olarak kullanılmakta olmasına karşın, oluşturulan diyagramlarda (3D ve 2D) en uzak bir konumda, diğer bir ifade ile, en kötü çözücüyü gibi görülebilmektedir.

Düşük yüzdeli su ve bunun yanında yüksek yüzdeye diğer organik çözücüleri içeren çözücü karışımlarında HSPiP programının daha güvenilir sonuçlar verebileceği ifade edilmektedir. Çünkü, düşük fraksiyonlu su içeren çözücü karışımlarında su, kendisiyle yaptığı asosiyasyon sonucunda yüksek hidrojen bağı yapabilme parametresini büyük ölçüde maskeler ve  $\delta_h \approx 16$  civarına düşerken,  $\delta_p$  değerinde kısmen artış davranışı gösterir. Ancak, yüksek saflıktaki sulu çözücü sistemlerinde hesaplamalarda suyu hesaba katmamak gerekmektedir.



#### **4.1.4. Kimyasal İlgı Profillerine Göre PVP ve Dekstranın Çözücü Seçimi**

Sözü edilen tüm açıklamalar doğrultusunda Hansen Çözünürlük Parametre hesaplamalarımızda su, 2D ve 3D diyagram skalalarının oldukça dışında kaldığı için, ilgili diyagramlarda gösterilmemiştir. Ancak, çok iyi bilinmekte ve kullanılmaktadır ki, kullandığımız her iki polimer de; PVP ve Dekstran suda çözünebilir polimerler olarak kabul edilir. Bu nedenle, benzersiz hidrojen bağı özellikleri gösteren su, çalışma konumuz için ilgi çekici davranışlar göstermesi sebebiyle deneysel çalışmalarımızda kullandığımız bir çözücüdür.

PVP ve Dekstran için oluşturulan kimyasal ilgi profilleri birlikte değerlendirildiğinde, iki polimer için “iyi çözücü” grupları ve sıralamaları birbirinden oldukça farklıdır. Ancak DMSO, iki polimerin çözünürlük anlamında kesişimi pozisyonundadır. Özellikle PVP ve Dekstranın 2D diyagramlarına bakıldığında, iki polimer için de DMSO, oldukça uyumlu davranış göstermektedir.

Tıpkı PVP ve Dekstran polimeri gibi, DMSO hidrofilik özellikte olan bir çözücüdür. Bu anlamda, yapısında bağlı su bulunduran polimer için DMSO çözücüsü kullanıldığında ilgi çekici davranışlar gözlenebilmektedir.

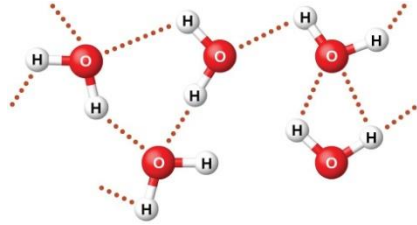
#### **4.1.5. Dimetil sülfoksit ile Su Arasındaki Kimyasal Etkileşimler**

Tez çalışmamızda, PVP ve Dekstran gibi nem absorplayan ve dolayısıyla yapısında su bulunduran (bağlı su) polimerler kullanmış olmamız nedeniyle, dimetil sülfoksit/su ikili çözücü karışımı ile çalışmamış olsak dahi, nem faktörü nedeniyle çözücü olarak dimetil sülfoksit kullandığımız her sistemde dimetil sülfoksit-su kimyasal etkileşimleri de söz konusu olabilmektedir[6,23].

Dimetil Sülfoksit (DMSO); polar, higroskopik bir çözücüdür ve atmosferdeki su moleküllerini hızlıca absorplar [64].

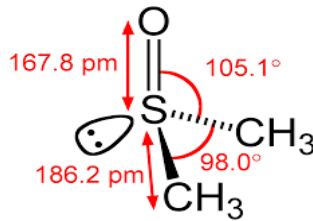
Organik çözücüler ile suyun çözücü karışımları ideallikten sapma göstermektedir. DMSO ve su içeren sistemler için bu sapsmalar, yoğunluk, viskozite, adyabatik ve izotermal gibi birçok özellik için daha dikkat çekicidir[65]. DMSO-Su ikili çözücü karışımı sistemleri uzun yıllardır çalışılan ilgi çekici bir konudur [66,67].

Su molekülleri kendi içerisinde bir hidrojen bağı ağı yapısı oluşturur. Su moleküllerinin intermoleküler hidrojen bağı, oksijen atomu (hidrojen akseptör) ile hidrojen atomları (hidrojen donör) arasında gerçekleşir ve su molekülünün üç atomu da, kendi içerisinde oluşturduğu hidrojen bağı ağına katılır.



Şekil 4.5. Su moleküllerinin kendi içerisinde oluşturduğu hidrojen bağı ağı

DMSO molekülünün metil grupları, (kısmi) hidrojen donör davranışı göstermesi anlamında önem taşır. Su molekülünün oksijen atomu ile DMSO 'in metil gruplarındaki hidrojen atomu arasında gerçekleşen etkileşim daha çok "temas" olarak nitelendirilebilir. Bir çekim olduğu kabul edilir ancak hidrojen bağı etkileşimi denilemeyecek kadar düşük enerjili ve düşük bir olasılık olarak değerlendirilir. Kükürt üzerindeki elektron çifti, metil grupları arasındaki açığı düşürerek birbirine yaklaştırır [65].



Şekil 4.6 Dimetil sülfoksit (DMSO)

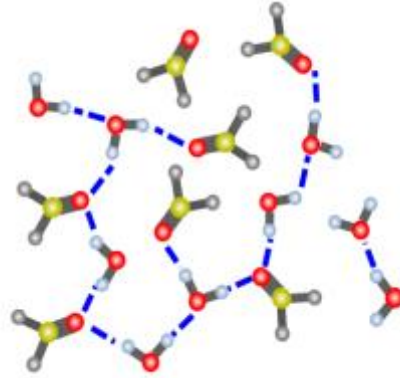
Suyun oksijen atomu üzerindeki elektron çifti ile metil gruplarına yaklaşarak lokalize elektron çifti bulması düşük olasılıkla sonuçlanır. Bu nedenle DMSO temel olarak, H<sub>2</sub>O ile etkileşimini oksijen atomu ile gerçekleştirir.



Şekil 4.7. DMSO-Su etkileşimleri

DMSO molekülünün oksijen atomu ile Su molekülünün hidrojen atomu arasındaki hidrojen bağı diğerlerine göre daha yüksek enerjilidir ve güçlüdür.

Ayrıca bu hidrojen bağı, su moleküllerinin kendi arasında yaptığı (intermoleküler) hidrojen bağından daha kararlı halde olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle, her iki yapı arasında hidrojen bağı oluşumu su moleküllerinin kendi içindeki hidrojen bağı dinamiğini çok ciddi anlamda değiştirir [68].



Şekil 4.8. DMSO molekülünün, su moleküllerinin intermoleküler hidrojen bağı ağını bozması

DMSO-H<sub>2</sub>O arasında oluşacak yeni hidrojen bağı dinamiği çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasının temelini oluşturur.

DMSO düşük toksisiteye sahip olması nedeniyle, biyomedikal olarak birçok kullanım alanı vardır. İlaçların, merhemlerin emilimini arttırıcı olarak kullanılır. DMSO lokal olarak uygulanabilen antienflamatuar ve analjezik özelliğe sahip bir kimyasaldır. Suyun hidrojen bağı ağını bozması özelliği ile, DMSO iltihap ve yanıkların su toplamasını ve şişmesini engelleyici olarak kullanılmaktadır[69].

Kriyoprotektanlar, dokuların dondurularak saklanması sırasında kullanılan maddelerdir. Kriyoprotektan maddeler, suyun hidrojen bağı ağını bozarak, buzlanmayı ve hücrelerin ölmesini engeller. Böylece doku ve organların uzun süre korunmasını sağlarlar. DMSO bu tip maddeler için yardımcı çözücü olarak görev yapar ve biyolojik sistemler için kriyoprotektan özellik gösterir. Bu durum, DMSO ve suyun arasındaki kimyasal etkileşimin ilgi çekiciliği anlamında önemli bir örnektir [70,71].

Bu ilginç davranışın PVP-Dekstran karışımlarında çok ciddi bir davranış sergileyeceği düşünülerek, çalışmamızda bu iki çözücü seçilmiştir. HSPiP programı yardımıyla çözücülerin çözünürlük parametresini, hidrojen donör ve hidrojen akseptör katkıları için de yapılan hesaplamalar bu anlamda farklı bir bakış açısı getirmiştir. Bu katkılar, DMSO için  $\delta_{HD}= 0.8$ ,  $\delta_{HA}=7.1$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak hesaplanmıştır. Açıkça görülebileceği gibi DMSO 'in hidrojen akseptör özelliği, hidrojen donör özelliğine göre oldukça baskındır. Su için ise  $\delta_{HD}= 35.4$  ve  $\delta_{HA}=23.1$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak hesaplanmıştır. Çok açık bir şekilde görülebilmektedir ki, suyun hem hidrojen donör hem de hidrojen akseptör katkıları DMSO 'ya kıyasla çok yüksektir. Daha açık bir ifade ile, çok yüksek, hem donör hem de akseptör niteliğe sahip suyun nem olarak (bağlı su olarak ifade etmeyi tercih ediyoruz) polimerlere yüksek derece ilgi duyması açıklanabilir bir dinamiktir. Suyun toplam çözünürlük parametre değeri  $\delta_t= 47.9$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak bulunmuştur. Bu değer, "suda çözünebilir polimerler" grubu olarak nitelendirilen polimerlerin, toplam çözünürlük parametre değerlerinin çok üzerindedir. Bu

tutarsızlık, “suda çözünebilir polimerler” için su gerçekten bir çözücü olarak seçilebilir mi? tartışmasını da beraberinde getirmektedir.

## 4.2. Viskozimetrik Ölçümler

Çözelti viskozimetri çalışmaları, polimer-polimer ve polimer-çözücü etkileşimleri hakkında bilgi verir[53]. Yöntemin sade ve basitliği, polimerin kimyasal yapısı ile çözücünün sahip olduğu özelliklerin arasındaki ilişkiyi öngörmeye oldukça faydalı bulunmasında ve özellikle biyopolimerlerde, polimer-surfaktant karışımlarında sıkça çalışılmasına etken olmuştur[52,72].

İntrinsik viskozite  $[\eta]$ , belli bir çözücü içerisinde polimerin çözünürlüğünü ifade eden karakteristik bir değerdir. İntrinsik viskozite artan molekül kütlesi ile artar ve polimerin kimyasal yapısına, konformasyonuna, çözücüye, sıcaklığa bağlı olarak değişir. Genel anlamda  $[\eta]$ , polimerin çözücü içerisindeki hidrodinamik hacmine bağlıdır. Basitçe çözücü ne kadar iyiyse polimer yumakları açılır, hidrodinamik hacim artar ve bununla birlikte intrinsik viskozite değeri de artar. Bu durum da her zaman, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, hidrofobik etkileşimler gibi birçok etken sonucu meydana gelmektedir[73].

Çalışmada, birbirine oldukça yakın molekül ağırlıklarına sahip PVP ve Dekstran polimerlerinin, ayrı ayrı ve 25/75, 50/50, 75/25 karışım oranlarında, sabit 30°C sıcaklıkta, 0.4 g/dL derişimde su ve DMSO çözücüleri içerisindeki çözeltilerinin Ubbelohde Kapiler Viskozimetresi kullanılarak Huggins eşitliği ile intrinsik viskozite “[ $\eta$ ]” değerleri elde edilmiştir[74].

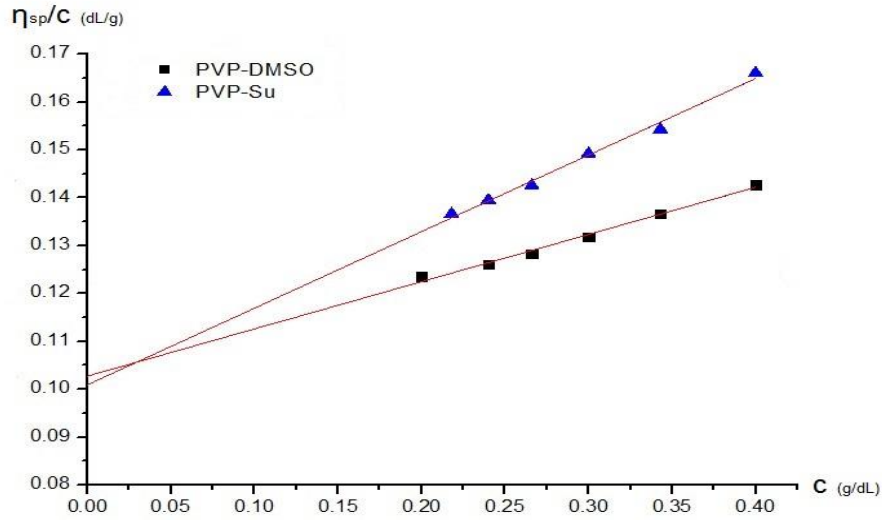
$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

İntrinsik viskozite değeri daha önce de bahsedildiği gibi molekül kütlesi, sıcaklık, çözücü gibi birçok etkene doğrudan bağlı olması nedeniyle, iki polimerin birlikte ve ayrı ayrı, iki farklı çözücü içerisindeki davranışını gözlemlemek için, sabit

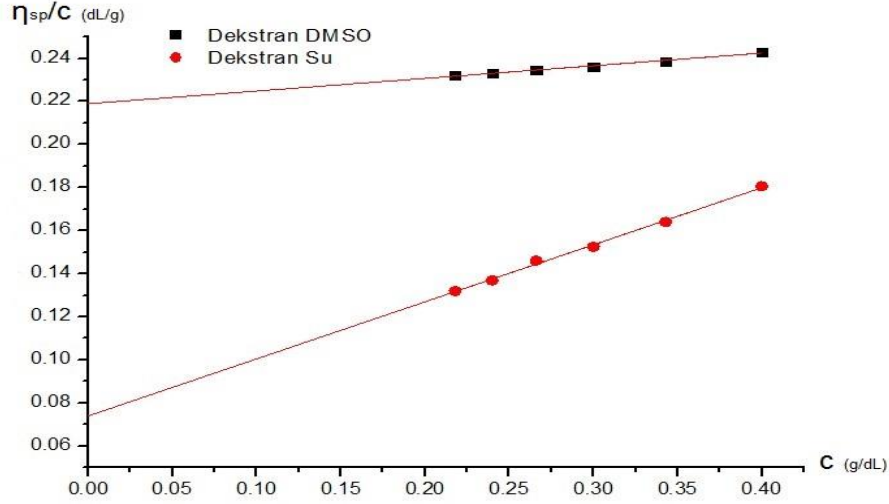
sıcaklıkta ve aynı molekül kütlesinde deneylerimizi gerçekleştirdik. Buradaki temel düşünce, polimer için daha iyi olan çözücünün, polimer yumaklarının hidrodinamik hacmini arttıracak ve daha büyük bir intrinsik viskozite değeri verecek olmasıdır. Bu düşünceden hareketle, belli oranlarda karışımları hazırlanan polimerler çözeltilerinin viskozimetrik davranışları da incelenmiştir.

#### 4.2.1. PVP ve Dekstranın Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları

Saf polimerlerin su ve DMSO içerisindeki çözeltilerinin, viskozimetri çalışması sonucunda elde edilen grafiği Şekil 4.9. ve Şekil 4.10. 'da, grafikte ekstrapole edilerek elde edilen intrinsik viskozite değerleri ve eğrinin doğrusallık korelasyonunun ( $R^2$ ) sonucu Çizelge 4.5 'de verilmektedir.



Şekil 4.9. PVP 'nin DMSO ve su ile çözeltilerinin viskozimetrik grafiği



Şekil 4.10. Dekstranın DMSO ve su ile çözeltisinin viskozimetri grafiği

Çizelge 4.5. PVP ve Dekstranın DMSO ve su ile çözeltilerinin intrinsik viskozite ( $[\eta]$ ) ve grafik korelasyonu ( $R^2$ ) değerleri

|  | PVP <sub>DMSO</sub> | PVP <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | Dekstran <sub>DMSO</sub> | Dekstran <sub>H<sub>2</sub>O</sub> |
|--|---------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Intrinsik viskozite $[\eta]$<br>(dL/g) | 0.10278             | 0.10098                       | 0.21898                  | 0.07399                            |
| $R^2$                                  | 0.98865             | 0.98895                       | 0.98895                  | 0.99594                            |

Şekilde PVP ve Dekstranın, DMSO ve Su çözücülerinde viskozimetrik davranışları görülmektedir. Burada en büyük viskozimetrik farklılığı, intrinsik viskozite  $[\eta]$  esas alındığında, Dekstran-DMSO çözeltisinde görmekteyiz. Dekstranın, DMSO içerisindeki intrinsik viskozite değeri, aynı polimerin sudaki çözeltisinin intrinsik viskozite değerinden oldukça yüksek olduğu davranış açıkça görülebilmektedir.

Bu davranış, DMSO çözücüsünün Dekstran için suya göre çok daha iyi bir çözücü olduğunu göstermesi yanında, HSPiP programına göre bulunan sayısal değerlere göre de DMSO in daha iyi bir çözücü olduğu sonucuyla son derece uyumludur.

Dekstran iki tip eterik oksijene sahiptir; biri tekrarlayan birimlerin arasında diğeri ise halkada bulunmaktadır. Bunun sonucunda Dekstran molekülünde hem molekül içi hidrojen bağı hem de polar çözücülerle hidrojen bağı oluşabilmektedir. Polimer-çözücü etkileşimleri ve polimerin kendi arasındaki etkileşimleri aynı anda gerçekleşir ve birbirleriyle yarış halindedirler. Çözücü ile etkileşimi ne kadar kuvvetli olursa, polimer yumaklarının hidrodinamik hacmi artar ve dolayısıyla viskozitesi o kadar artar.

Dekstran çözücü ile hidrojen bağı, sahip olduğu hidroksil gruplarıyla, halka ya da polimer segmentleri arasındaki köprü oksijeniyle gerçekleştirir. Su moleküllerinin birbiriyle yaptığı hidrojen bağı oldukça güçlü olduğundan, Dekstran sulu çözelti içerisinde kendi içinde etkileşim yapmaya meyillidir. Bunun sonucunda Dekstranın sulu çözeltisinden ziyade, DMSO çözeltisi içerisinde daha güçlü polimer-çözücü etkileşimi göstermektedir ve Dekstran polimer yumakları daha çok genişlemektedir. Dekstran, DMSO içerisinde, sahip olduğu zengin hidroksil gruplarıyla, DMSO çözücüsünün yüksek hidrojen akseptör özellik gösteren oksijeni arasındaki hidrojen bağı ile güçlü etkileşim halindedir. Sonuç olarak çözücü ile etkileşimi, molekül içi hidrojen bağı etkileşiminden baskın hale gelerek yumaklar açılır viskozitesi artar[75,76].

Şekil 4.10. 'da görüldüğü gibi, PVP-DMSO ve PVP-Su çözeltilerinin intrinsik viskozite değerleri neredeyse aynıdır. Fakat PVP-Su çözeltisi yüksek derişimde yüksek viskozite davranışıyla başlayıp, daha fazla bir eğimle azalmıştır.

PVP yüksek oranda nem çekici bir polimerdir. PVP, karbonil grubu etrafında nem katmanlarına sahiptir. Bu nem, ısıyla bir kısmı uzaklaştırılabilir olsa da, tam olarak ortamdan uzaklaştırılamaz. Bu durum PVP 'nin aktif karbonil grubuyla çözücü molekülleri ile etkileşmesi arasında bir bariyer görevi görmesine sebep olur[77]. Bu sebeple hali hazırda su molekülleriyle etkileşim halinde olan PVP, sulu çözelti içerisinde, su molekülleriyle yeniden hidrojen bağı yapmaya çok fazla istekli değildir. Dolayısıyla suda çözünebilir polimerlerden biri olsa da PVP,

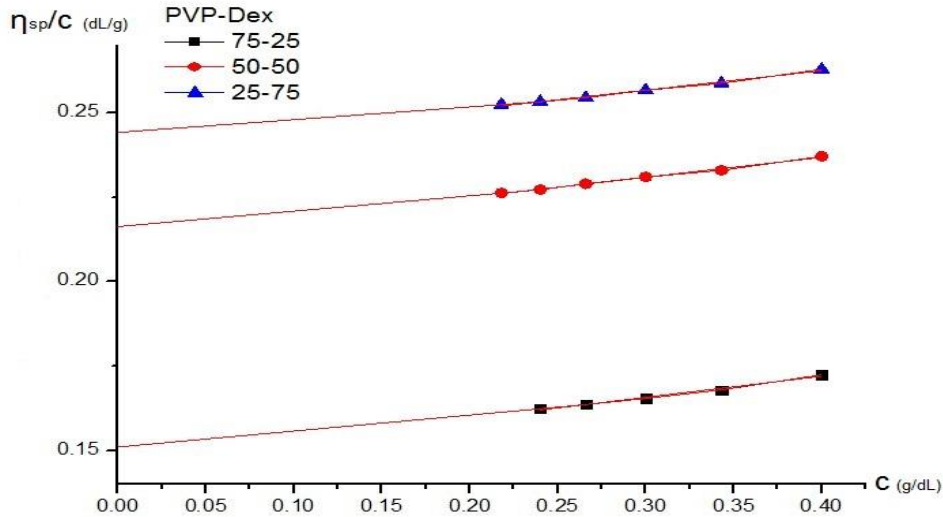


su içerisinde iyi çözünemez, yumakların hidrodinamik hacmi yeterince artmaz ve yüksek viskozite sonucu veremez[78].

PVP, DMSO içerisinde kısmen de olsa daha yüksek viskozite değerine sahiptir. DMSO higroskopik bir çözücüdür ve havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplar. PVP 'nin absorpladığı nem ile ve hidrojen akseptör karboniliyle etkileşim halinde olduğundan DMSO PVP için kısmen daha etkili bir çözücüdür.

#### 4.2.2. PVP-Dekstran<sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> Polimer Karışımlarının Viskozimetrik Ölçüm Sonuçları

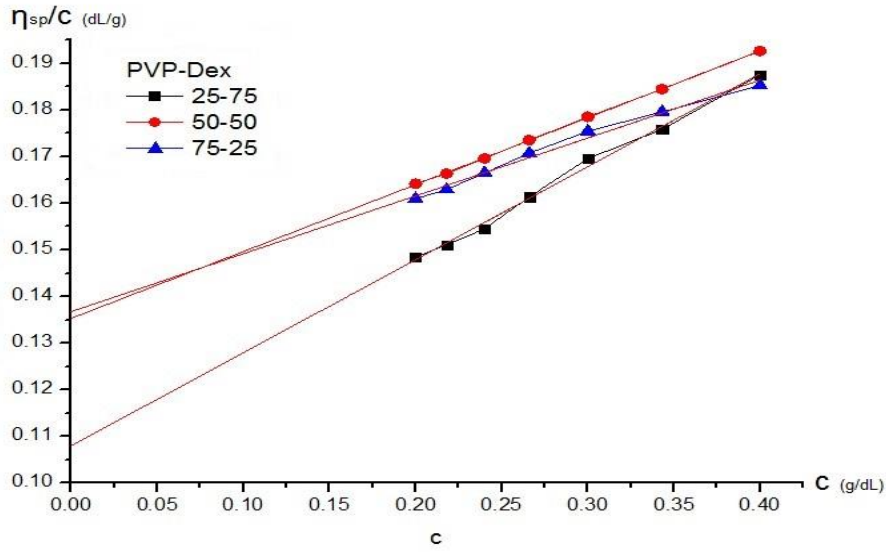
PVP-Dekstran polimer karışımlarının farklı karışım oranlarında DMSO içerisindeki çözeltilerinin viskozimetri grafiği Şekil 4.7.'de, su içerisindeki çözeltilerinin viskozimetri grafiği Şekil 4.11.ve Şekil 4.12. 'de, grafikten elde edilen intrinsik viskozite değerleri ve eğrilerin doğrusallık korelasyonu sonuçları Çizelge 4.6. ve 4.7. 'de verilmiştir.



Şekil 4.11. DMSO içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri grafiği

Çizelge 4.6. DMSO içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri değerleri

| PVP/Dekstran (DMSO)                      | 75/25   | 50/50   | 25/75   |
|--|---------|---------|---------|
| İntrinsik viskozite [ $\eta$ ]<br>(dL/g) | 0.14701 | 0.21324 | 0.23957 |
| R <sup>2</sup>                           | 0.98580 | 0.99415 | 0.98953 |



Şekil 4.12. Su içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri grafiği

Çizelge 4.7. Su içerisinde, farklı karışım oranlarındaki PVP-Dekstran çözeltilerinin viskozimetri değerleri

| PVP/Dekstran (su)                        | 75/25   | 50/50   | 25/75   |
|--|---------|---------|---------|
| İntrinsik viskozite [ $\eta$ ]<br>(dL/g) | 0.13677 | 0.13531 | 0.10803 |
| R <sup>2</sup>                           | 0.98583 | 0.99969 | 0.99437 |

Karışım sistemlerine geçildiğinde, bir başka ifade ile tek bir polimer yerine iki polimerin belli oranlarda karışmasındaki davranış farklılıklar gösterir ve bu farklılıklar karışımların viskozitelerinden de açıkça görülebilmektedir. Tek bir polimerin bir çözücüde etkileşmesi söz konusu iken karışımlarda hem iki ayrı polimerin ortak çözücülerindeki davranışları hem de iki polimerin birbiriyle etkileşmesi söz konusu olabilmektedir. Daha açık bir ifade ile üç ayrı etkileşme dinamiği söz konusu olabilmektedir. Bu dinamikler esas alındığında her iki polimerin su ile etkileşmelerindeki davranış üç farklı karışım oranında birbirlerine yakın bir seyir takip ettiği görülürken, aynı polimerlerin DMSO içerisindeki davranışları daha farklı bir davranış sergilemektedir. Burada gözlenen davranışlar karışımlarda Dekstran yüzdesinin artmasıyla birlikte intrinsik viskozite değerlerinin, saf Dekstranın aynı çözücüdeki intrinsik viskozite değerine yaklaşmasıdır. Tersi bir ifade ile, PVP miktarının çok, Dekstran miktarının az olduğu (PVP/Dekstran: 75/25) karışma yüzdelerindeki davranışın intrinsik viskozite değeri, PVP 'nin DMSO 'daki viskozimetrik davranışına daha yakın seyrettiği görülebilmektedir.

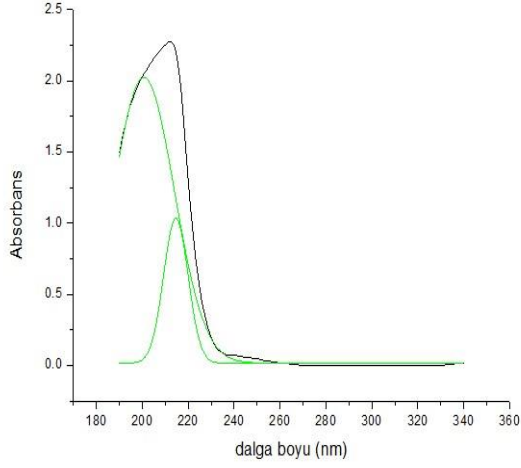
### **4.3. UV-Vis Spektroskopi**

#### **4.3.1. PVP 'nin UV Spektrum Çözelti Davranışları ve Pik Analizi**

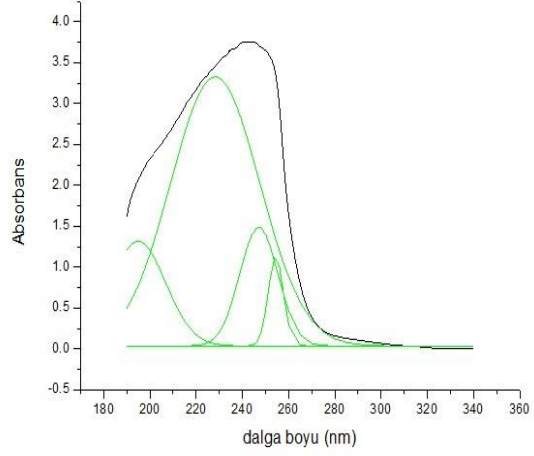
HSPiP programı ile gerçekleştirdiğimiz hesaplama ve kimyasal ilgi profillerine göre belirlediğimiz, PVP için uyumlu kimyasal ilgi özelliği gösteren bazı çözücüler (1-4 Dioksan, THF, DMA, DMF, Etanol, Metanol, Su, DMSO) içerisinde UV-Vis Spektrofotometrisi kullanarak, PVP 'nin absorban karakteristiğini incelenmiştir.

PVP, laktam halkasında bulunan karbonil grubu ile UV absorpsiyon spektroskopisi için aktif kromofor gruba sahiptir. UV-Vis Spektrofotometrisi kullanıldığında, PVP 'nin absorban piki 190-300 nm aralığında gözlemlenmiştir. Çalışmamız da bu nedenle, 190-340 nm aralığı, bir başka ifade ile, ultraviyole bölgede gerçekleştirilmiştir.

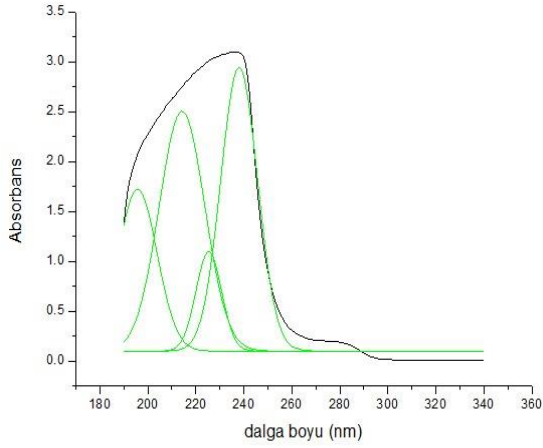
Seçilen çözücülerle hazırlanan, PVP çözeltilerinin tüm UV absorpsiyon spektrumlarında çoklu pik analizi yapılarak alt pikler belirlenmiştir. PVP 'nin seçilen çözücüler içerisindeki ultraviyole bölgedeki ilgili absorpsiyon spektrumları aşağıda gösterilmektedir:



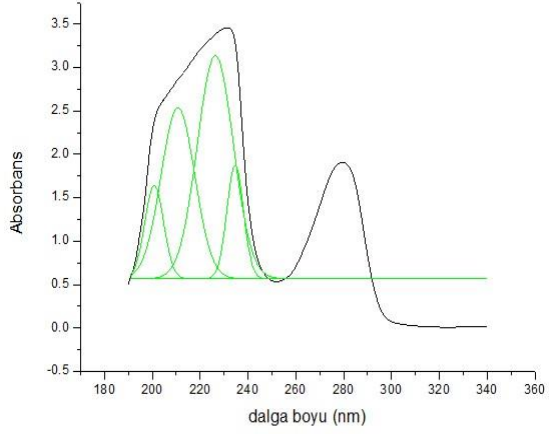
Şekil4.13. PVP-Su UV Spektrumu



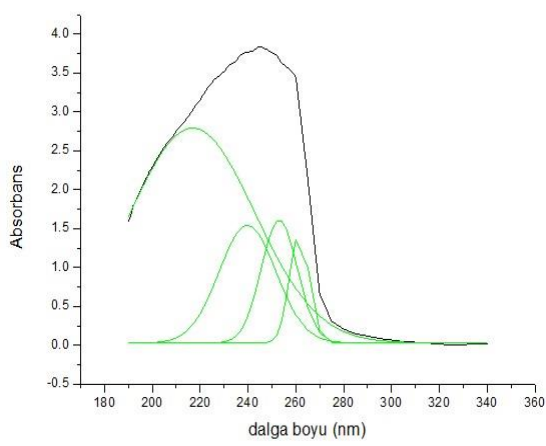
Şekil4.14. PVP-DMSO UV Spektrumu



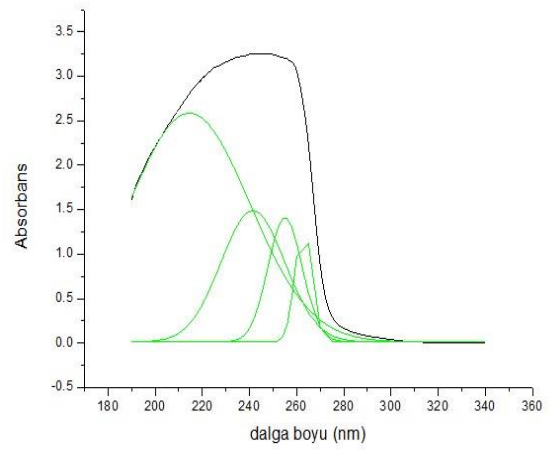
Şekil4.15. PVP-1-4 Dioksan UV Spektrumu



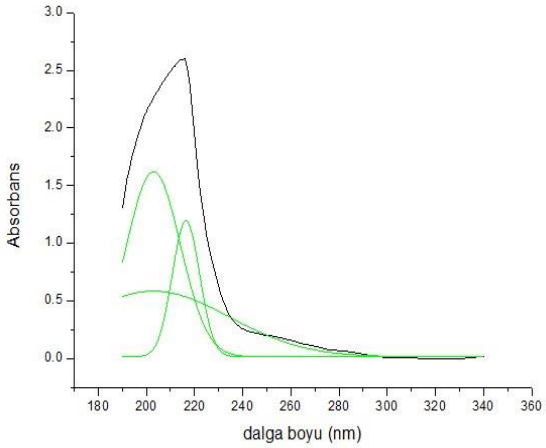
Şekil4.16. PVP-THF UV Spektrumu



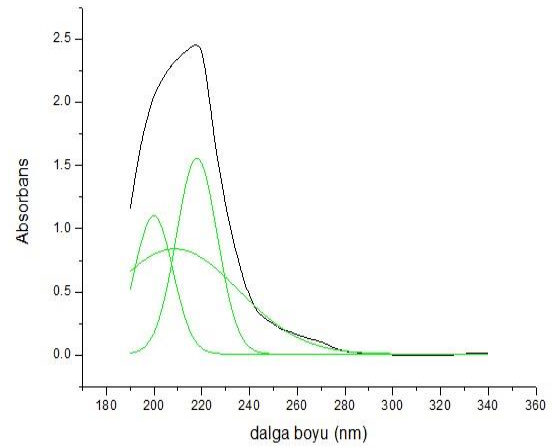
Şekil 4.17. PVP-DMA UV Spektrumu



Şekil 4.18. PVP-DMF UV Spektrumu



Şekil 4.19. PVP-Etanol UV Spektrumu



Şekil 4.20. PVP-Metanol UV Spektrumu

Çizelge 4.8. PVP çözeltilerinin UV Spektrum çoklu pik analizi değerleri

|                 | <b>Dalga Boyu(nm)</b> | <b>Pik Alanı</b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|-----------------|-----------------------|------------------|----------------------|
| <b>PVP-Su</b>   | 200.6                 | 66.67            | 0.99951              |
|                 | 214.6                 | 13.61            |                      |
| <b>PVP-DMSO</b> | 194.8                 | 38.16            | 0.99950              |
|                 | 228.2                 | 158.8            |                      |

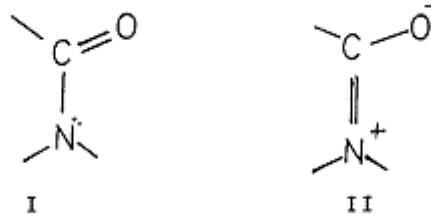
|                            |       |       |         |         |
|----------------------------|-------|-------|---------|---------|
|                            | 247.1 | 30.08 |         |         |
|                            | 254.4 | 8.90  |         |         |
| <b>PVP-1-4<br/>Dioksan</b> | 195.7 | 32.97 |         | 0.99653 |
|                            | 214.2 | 57.18 |         |         |
|                            | 225.4 | 13.31 |         |         |
|                            | 238.1 | 54.55 |         |         |
| <b>PVP-THF</b>             | 200.8 | 10.62 |         | 0.92151 |
|                            | 210.7 | 34.82 |         |         |
|                            | 226.4 | 48.34 |         |         |
|                            | 234.6 | 11.29 |         |         |
| <b>PVP-DMA</b>             | 216.8 | 180.1 | 0.99969 |         |
|                            | 239.8 | 45.06 |         |         |
|                            | 253.1 | 29.80 |         |         |
|                            | 261.5 | 14.48 |         |         |
| <b>PVP-DMF</b>             | 214.5 | 165.1 |         | 0.99939 |
|                            | 241.5 | 50.22 |         |         |
|                            | 255.1 | 25.33 |         |         |
|                            | 262.8 | 11.75 |         |         |
| <b>PVP-Etanol</b>          | 199.7 | 22.27 |         | 0.99866 |
|                            | 206.5 | 63.05 |         |         |
|                            | 216.2 | 11.36 | 0.99918 |         |
| <b>PVP-Metanol</b>         | 199.8 | 22.03 |         |         |
|                            | 208.6 | 55.85 |         |         |
|                            | 217.9 | 33.17 |         |         |

Tabloda alt piklerin pik maksimum dalga boyları, alt pik alanları ve çoklu pik analizinin korelasyon ( $R^2$ ) değerleri gösterilmektedir.

$R^2$  değeri, OriginPro 8.5 sürümü kullanılarak çoklu pik analizi ile pik ayırma işleminin ve elde edilen değerlerin doğruluğunu ifade etmektedir ve 1 değerine yaklaştıkça doğruluğun arttığını gösterir.

PVP 'nin çözelti içerisindeki ultraviyole bölgedeki absorpsiyon davranışlarını tartışacak olursak;

PVP 'nin laktam halkasındaki karbonil grubunun (kromofor grubunun), karbon oksijen arasındaki çift bağları etkisiyle  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi göstermektedir[79]. Bu elektronik geçiş,  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinden daha yüksek enerji gerektirdiğinden daha düşük dalga boylarında gözlenir.  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi, PVP 'nin kromofor karbonil grubunun, oksijen üzerindeki elektron çiftleri etkisiyle gerçekleşir. PVP 'nin laktam halkasındaki karbonil grubunun, oksijen üzerindeki bu elektron çiftleri, PVP 'nin hibrit rezonans davranışı göstermesine neden olmaktadır. PVP 'nin hibrit rezonans davranışı Şekil 4.17. 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. PVP'nin hibrit rezonans davranışı

Hibrit rezonans davranışı nedeniyle PVP, laktam halkasındaki azot kısmi pozitif, karbonil grubunun oksijeni ise kısmi negatif yüklü ve iyonik halde bulunabilmektedir. Bu durum PVP 'nin çözücü içerisindeki  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişini doğrudan etkilemektedir ve farklı çözücülerde bu elektronik geçişin değişkenliğini açıklamaktadır[80].

PVP 'nin ultraviyole absorpsiyon karakteristiği incelendiğinde; farklı çözücüler içerisindeki elektronik geçişleri ile çözücü girişimi (solvent cut-off) davranışlarını da görmekteyiz

Çözücü girişimi; UV-Vis Spektroskopisinde, çözücülerin kendi absorpsiyonunu göstererek neden olduğu girişimdir. UV-Vis Spektrofotometri kullanılarak yapılan moleküler absorpsiyon analizine başlamadan önce, kullanılacak çözücü için baseline alınarak, çözücünün geçirgenliği (T) = %100 için kalibre edilir ve analit çözeltisindeki çözücünün kendi geçirgenliği elimine edilmiş olur. Ancak yine de, her çözücü belli bir dalga boyu civarında kendi absorpsiyonunu göstererek girişime neden olur.

UV absorpsiyon spektroskopisi analizinde kullandığımız bazı çözücülerin girişim gösterdiği dalga boyu, PVP 'nin ultraviyole bölgedeki absorpsiyon piki aralığındadır. Yukarıda verilmiş olan bazı dalga boyları, literatürde verilen belirli çözücülerin, çözücü girişim dalga boyları ile uyumludur [81,82].

Çizelge 4.9. Çalışılan çözücülerin, çözücü girişimi karakteristik dalga boyları

| Çözücüler   | Çözücü Girişimi Karakteristik Dalga Boyları (nm) |
|-------------|--|
| Su          | 190  |
| DMSO        | 268  |
| 1-4 Dioksan | 215  |
| THF         | 212  |



|         |     |
|---------|-----|
| DMA     | 268 |
| DMF     | 268 |
| Etanol  | 205 |
| Metanol | 205 |

Buraya kadar, PVP karbonil grubunun farklı çözücülerdeki elektronik geçişlerinin dalga boyları verilmiştir. Bundan sonraki adımda ise, HSPiP programındaki hesaplamalar sonucunda seçilen iki çözücü; DMSO ve su esas alınarak yapılmış pik analiz çalışma sonuçlarını tartışıyor olacağız.

#### 4.3.2. PVP-Su ve PVP-DMSO UV-Vis Spektrumu Pik Analizi

Çalışmamızda asıl olarak kullandığımız çözücüler DMSO ve Su için, PVP 'nin UV-Vis Spektrofotometri sonuçlarını yakından incelemek adına Çizelge 4.10. 'da çoklu pik analiz verileri, UV absorpsiyon karakteristikleriyle tekrar gösterilmektedir.

Çizelge 4.10. PVP-Su ve PVP-DMSO UV Spektrum Pik Analizi Değerleri

|          | Dalga Boyu(nm) | Pik Alanı | Karakteristik           | R <sup>2</sup> |
|----------|----------------|-----------|-------------------------|----------------|
| PVP-Su   | 200.6          | 66.67     | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 0.99951        |
|          | 214.6          | 13.61     | $n \rightarrow \pi^*$   |                |
| PVP-DMSO | 194.8          | 38.16     | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 0.99950        |
|          | 228.2          | 158.8     | $n \rightarrow \pi^*$   |                |
|          | 247.1          | 30.08     | $n \rightarrow \pi^*$   |                |
|          | 254.4          | 8.90      | $n \rightarrow \pi^*$   |                |

PVP 'nin su çözücüsü içerisindeki Ultraviyole Spektrumuna göre, maksimum absorbansın görüldüğü pik tepe noktası ( $\lambda_{max}$ ) 212 nm olarak gözlenmiştir. UV

Absorbans piki, OriginPro programı 8.5 sürümü kullanılarak çoklu pik analizi uygulandığında, alt piklerin dalga boyları 200 ve 214 nm olarak belirlenmiştir. 200 nm dalga boyundaki alt pik, daha önce söz edildiği gibi; PVP 'nin laktam halkasındaki karbonil grubunun, karbon oksijen arasındaki çift bağları etkisiyle  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişini göstermektedir. 214 nm dalga boyundaki alt pik ise, PVP 'nin kromofor karbonil grubunun, oksijen üzerindeki elektron çiftleri ve hibrit rezonansından kaynaklı  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişini ifade etmektedir[79,80].

Çözücü olarak DMSO kullanılarak hazırlanan PVP çözeltisinde,  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi 194.8 nm dalga boyunda hipsokromik kayma olarak gözlenmiştir.  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi, birden fazla görülmekte ve çok daha yüksek dalga boylarına kaymıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi, karbonil grubundaki oksijen üzerindeki serbest elektron çiftleri bağlı su (nem) katmanları ile çevrilidir ve DMSO atmosferdeki nemi hızlıca absorbe edebilen polar bir çözücüdür. DMSO çözücüsü içerisinde, PVP 'nin karbonil grubu etrafındaki nemin, çözücü ile etkileşime girmesinin sonucu olarak, serbest elektron çiftlerinin çözücü molekülleri ile hidrojen bağı yapabilme yeteneğini arttırmaktadır. Hidrojen bağı dinamiği açısından bakıldığında DMSO kuvvetli bir hidrojen akseptör yapısıdır. Bu durum,  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinin daha düşük enerji ile gerçekleşebilmesini, bir başka ifade ile, daha yüksek dalga boylarına (batokromik kayma) kayması olarak açıklanmaktadır.

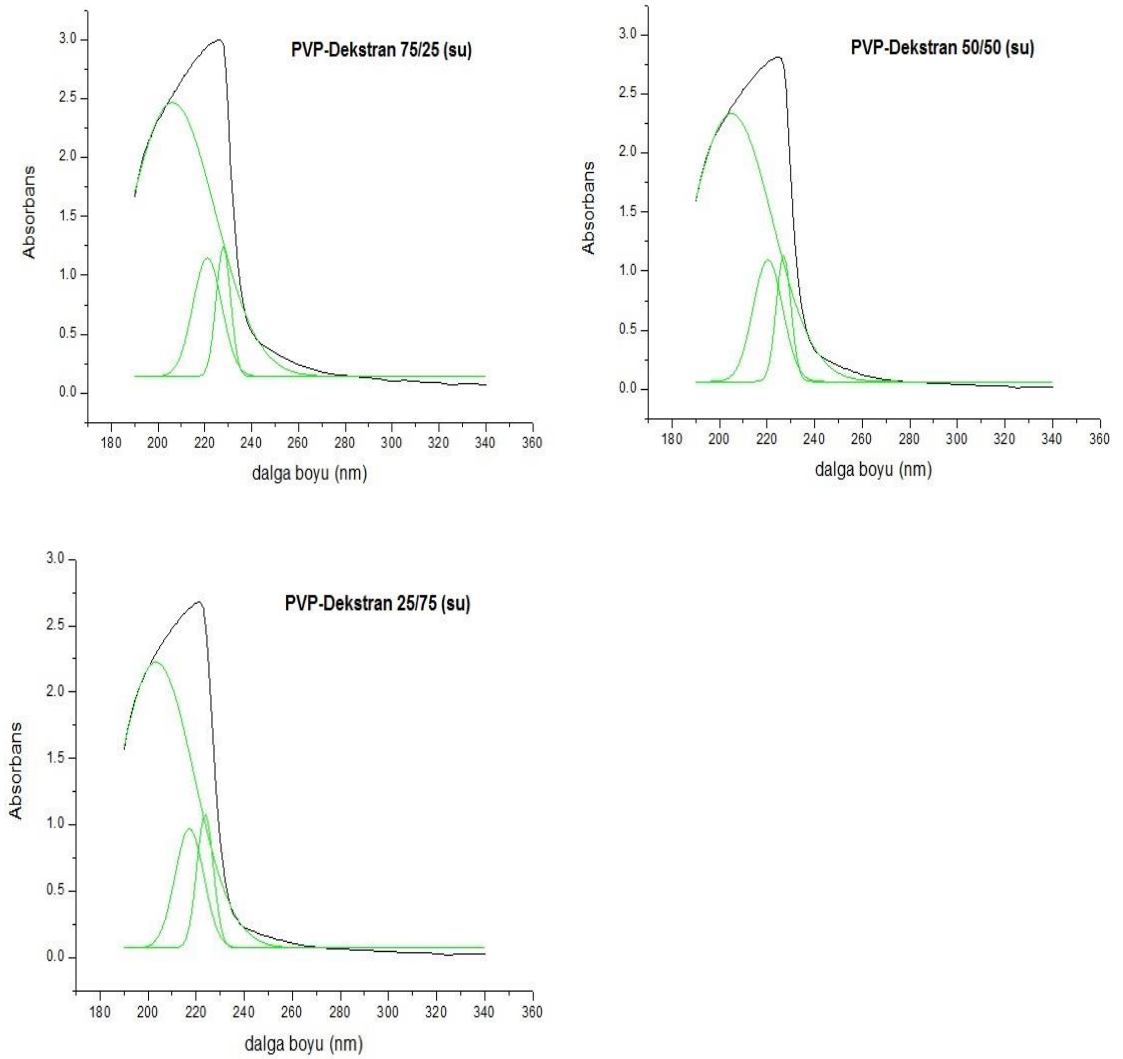
Spektral davranışların değerlendirilmesinde DMSO molekülleri ile, su moleküllerinin (nem kaynaklı) farklı hidrojen bağı dinamiği gösterdiği görülebilmektedir. Bunlar içerisinde pik alanı açısından bakıldığında, 228 nm'de görülen  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi en baskın olanıdır.

#### **4.3.3. PVP/Dekstran-Su ve PVP/Dekstran-DMSO Karışım Çözeltilerin UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi**

PVP, UV-Vis Spektrofotometrisinde 190-320 nm dalga boyu aralığında absorbans piki vermekte iken, Dekstran bu dalga boyu aralığında belirgin bir pik

göstermemektedir. Ancak çalışmamızın asıl amacı olarak, PVP 'nin belirli çözücüler içerisindeki çözelti davranışı ve Dekstran ile arasındaki kimyasal ilgi ve etkileşimlerini incelemek olması nedeniyle, 190-340 nm ultraviyole bölgede çalışmak, Dekstranın PVP üzerindeki ultraviyole karakteristiğine etkisini gözlemlemek adına ilgi çekici olmuştur.

Şekil 4.22. 'de PVP'nin artan Dekstran karışma oranı ile su içerisindeki çoklu pik analizi uygulanmış ultraviyole absorpsiyon spektrumları gösterilmiş, pik analizi sayısal değerleri Çizelge 4.11. değerlendirilmelerimize sunulmuştur.

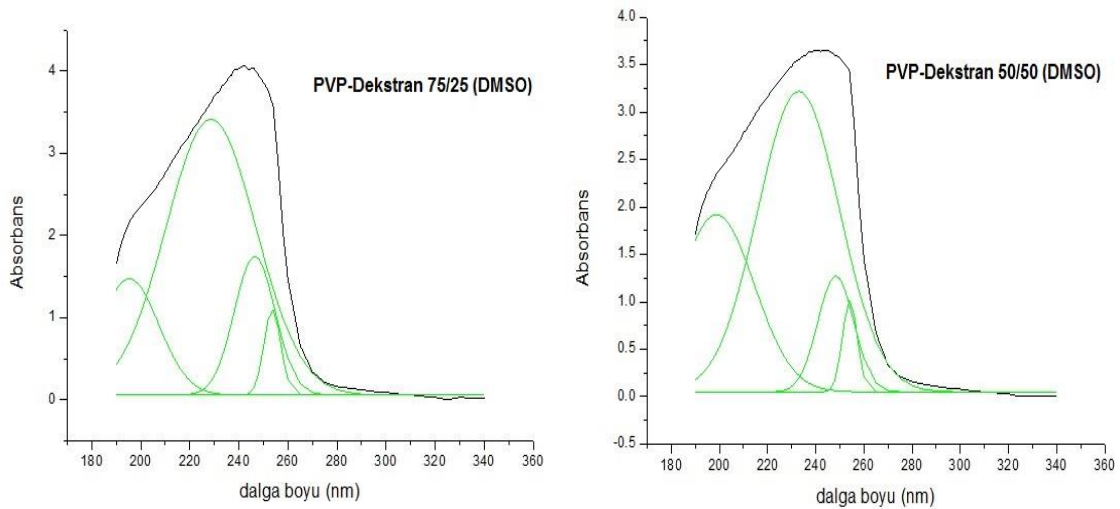


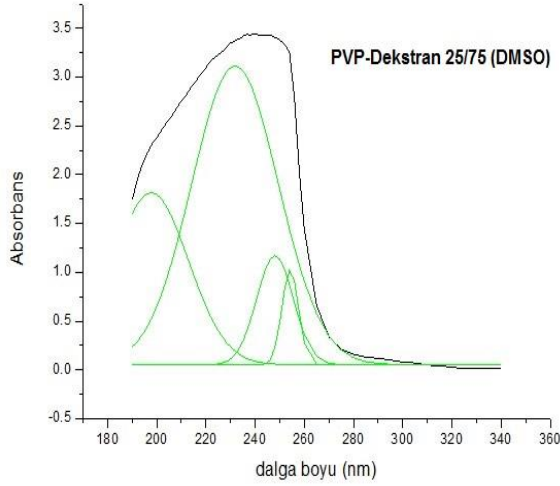
Şekil 4.22. PVP 'nin artan Dekstran karışma oranı (75/25, 50/50, 25/75) ile su içerisindeki çözeltilerinin pik analizi yapılmış UV Spektrumları

Çizelge 4.11. PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> karışımlarının UV Spektrum pik analizi değerleri

| PVP-Dekstran (suda) | Dalga Boyu (nm) | Pik Alanı | R <sup>2</sup> |
|---------------------|-----------------|-----------|----------------|
| 75/25               | 206.2           | 105.5     | 0.99864        |
|                     | 221.1           | 15.51     |                |
|                     | 227.9           | 8.54      |                |
| 50/50               | 205.1           | 97.43     | 0.99915        |
|                     | 220.4           | 16.06     |                |
|                     | 226.9           | 8.26      |                |
| 25/75               | 203.3           | 85.69     | 0.99944        |
|                     | 217.2           | 13.54     |                |
|                     | 223.7           | 8.72      |                |

Şekil 4.23 ' de PVP'nin artan Dekstran karışma oranı ile DMSO içerisindeki çoklu pik analizi uygulanmış ultraviyole absorpsiyon spektrumları gösterilmekte ve Çizelge 4.12. 'de pik analiz sonuçlarının sayısal verileri verilmiştir.





Şekil 4.23. PVP 'nin artan Dekstran karışma oranı (75/25, 50/50, 25/75) ile DMSO içerisindeki çözeltilerinin pik analizi yapılmış UV Spektrumları

Çizelge 4.12. PVP-Dekstran(DMSO) karışımlarının UV Spektrum pik analizi değerleri

| PVP-Dekstran (DMSO) | Dalga Boyu (nm) | Pik Alanı | R <sup>2</sup> |
|---------------------|-----------------|-----------|----------------|
| <b>75/25</b>        | 195.3           | 42.78     | 0.99953        |
|                     | 228.6           | 154.6     |                |
|                     | 246.5           | 35.13     |                |
|                     | 253.6           | 8.85      |                |
| <b>50/50</b>        | 198.8           | 73.46     | 0.99955        |
|                     | 232.9           | 134.6     |                |
|                     | 248.3           | 22.81     |                |
|                     | 254.2           | 7.43      |                |
| <b>25/75</b>        | 197.7           | 67.01     | 0.99961        |
|                     | 231.8           | 135.3     |                |
|                     | 248.1           | 20.9      |                |
|                     | 254.3           | 8.2       |                |

PVP-Su sisteminde 200.6 nm  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi, farklı oranlarda Dekstran içeren, PVP-Dekstran karışımlarında daha yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Daha düşük enerji seviyelerine kayma olarak da nitelendirilecek bu durum, PVP-Dekstran arasındaki hidrojen bağının oluşması olarak ifade edilebilir. Bir başka ifade ile, PVP-Su ve PVP-Dekstran arasındaki hidrojen bağı rekabetinde, Dekstran molekülünde bulunan hidroksil grubu ile, PVP 'nin karbonil grubu arasında oluşacak hidrojen bağları ile yüksek dalga boylarına kayma görülebilmektedir.

Aynı karışımların DMSO varlığında, DMSO molekülleri ile bağlı su (nem) etkileşmesinin sonucu olarak PVP-Su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kaybolarak  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinin 200 nm altına düştüğü açıkça görülmektedir.

PVP ve Dekstranın su çözücüsü içerisinde, 220 nm üzerinde görülen iki  $n \rightarrow \pi^*$  elektron geçişinin, varlığı açıkça görülebilmekte ve bunun yanında çözücü olarak DMSO kullanılan karışım sisteminde, PVP 'nin karbonil grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin çok daha yüksek dalga boylarına (>240 nm) kaydığı açıkça görülebilmektedir. Bunun yanı sıra, artan Dekstran oranıyla  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinin yüksek dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir.

Pik alanları kantitatif anlamda yorumlandığında da, suya kıyasla DMSO varlığında, çözücü anlamında DMSO gücü açısından oldukça belirgin bir şekilde pik alanları artmıştır.

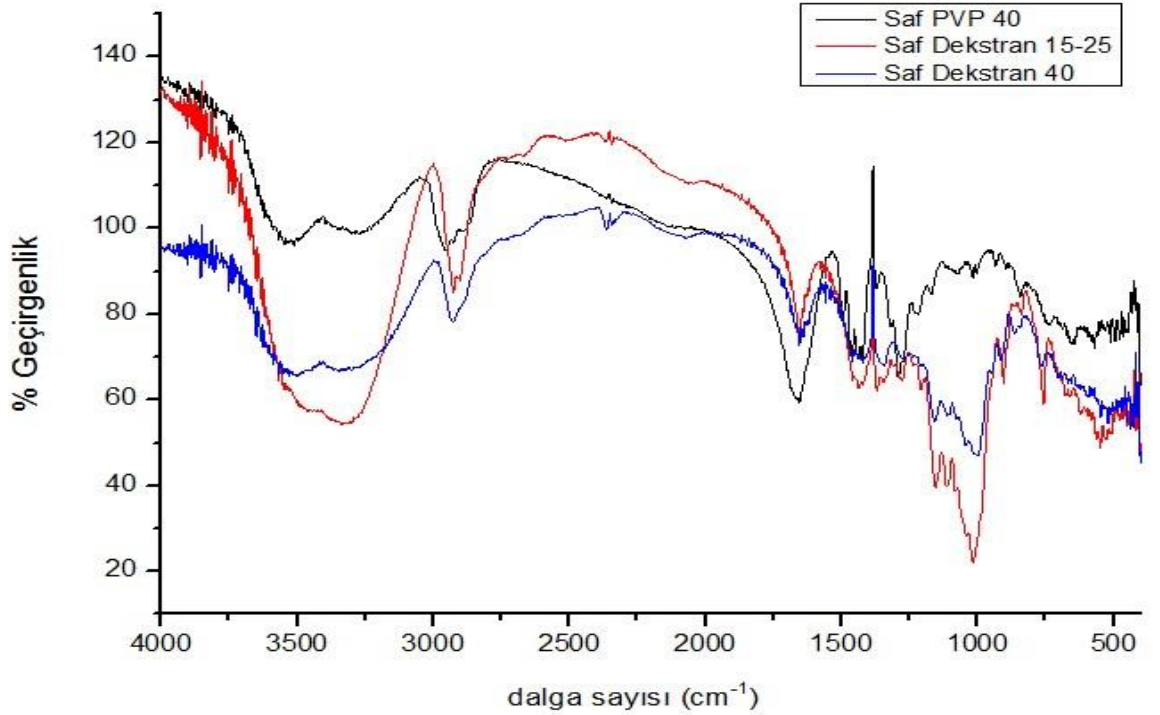
#### **4.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)**

FT-IR Spektroskopik analizi, saf PVP ile PVP-Dekstran polimer karışımlarının, IR bölgedeki spektral davranışlarını detaylı olarak karşılaştırmak adına seçilmiştir. Dekstranın molekül kütlesi etkisini de görebilmek

için/karşılaştırabilme için, PVP 'nin molekül kütlesi sabit tutularak, iki farklı molekül kütlesinde seçilen Dekstran örnekleri, DMSO ve su çözücülerini içerisinde eşit oranda karıştırılmış ve çözücülerin uzaklaştırılmasıyla FT-IR analizi için katı örnekler hazırlanmıştır.

#### 4.4.1. PVP ve Dekstranın FT-IR Spektrumları

Saf PVP<sub>40</sub> ( $\overline{M}_w=40.000$ ), saf Dekstran<sub>15-25</sub> ve saf Dekstran<sub>40</sub> örneklerinin ( $\overline{M}_w=15-25.000$  ve  $40.000$ ) FT-IR Spektrumları Şekil 4.24. 'de ve pik dalga sayıları ile bu değerlere karşılık gelen spektral davranışları Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.14 'de verilmiştir.



Şekil 4.24. PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> için FT-IR Spektrumları

Çizelge 4.13. PVP için, FT-IR Spektrumuna ait spektral davranışları ve pik dalga sayıları

| IR-Spektral Davranış<br>(PVP) | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )<br>(gözlenen) | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )<br>(literatür)[83–86] |
|-------------------------------|--|--|
|                               |  |  |

|                                  |              |                            |
|----------------------------------|--------------|----------------------------|
| O-H gerilme titreşimi            | 3523-3273    | 3434 (merkezli yayvan pik) |
| C-H asimetric gerilme titreşimi  | 2953         | 2955                       |
| C=O gerilme titreşimi            | 1659         | 1661                       |
| CH <sub>2</sub> eğilme titreşimi | 1421         | 1424                       |
| C-N titreşimleri                 | 1290 ve 1017 | 1281 ve 1018               |

Çizelge 4.14. Dekstran için, FT-IR Spektrumuna ait spektral davranışları ve pik dalga sayıları

| IR-Spektral Davranış<br>(Dekstran)                            | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )<br>(gözlenen) | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )<br>(literatür)[60,87] |
|---|--|--|
| O-H gerilme   | 3358   | 3363   |
| Adsorbe su  | 2810   | 2860   |
| H-O-H grubunun O-H eğilme titreşimi                           | 1654   | 1650   |
| O-C-O simetrik gerilme titreşiminden kaynaklı COH deformasyon | 1458   | 1451   |
| C-O-C gerilme titreşimi                                       | 1162-877                                       | 1155-866   |
| Halka C-O gerilme titreşimi                                   | 1017   | 1014   |
| Glikozit biriminin karakteristik absorpsiyonları              | 909, 865, 765                                  | 915, 866, 765  |

Saf PVP 'nin OH gerilme titreşimi oldukça geniş dalga sayısı aralığında (3523-3273 cm<sup>-1</sup>) görülmektedir[83]. Bu polimerin yapısında hidroksil grubu bulunmamasına karşın, bu geniş bant tamamen yapıda bulunan su (nem) kaynaklı olduğu kolaylıkla söylenebilmektedir. Hidroksil gruplarının hidrojen bağına katılmaması ve farklı hidrojen bağı dinamiği (1:1, 1:2 hidrojen Bağı kompleksleri) oluşturmasının sonucu olarak geniş ve yaygın pik gözlenmesi son derece doğaldır.



Hidrojen-akseptör niteliğindeki karbonil grubunun hem bağlı su (nem), hem de Dekstran yapısındaki mevcut hidroksil gruplarıyla etkileşmesinin değerlendirilmesi, bu bandın pik analizleri (deconvolution) gerçekleştirilerek ileride tartışılacaktır.

Saf Dekstran polimerinin, molekül kütlesine bağlı olarak bant yüksekliği ve genişliği dışında dalga sayısı anlamında değişiklik göstermediği görülmektedir. Ancak farklı Dekstranın molekül kütlesi kombinasyonları, PVP ile farklı çözücüler varlığında kendini gösterecektir.

Saf Dekstran örneğinde hem yapıda bulunan hidroksil gruplarının hem de bağlı sudaki hidroksil grubunun OH gerilme titreşimleri  $3358\text{ cm}^{-1}$  'de çok merkezli geniş bir pik olarak görülmektedir [60,87].

$2810\text{ cm}^{-1}$  'de görülen oldukça zayıf pik adsorbe olmuş su olarak nitelendirilmektedir[60]. Bununla birlikte biz değerlendirmelerimizde adsorbe olmuş su yerine "bağlı su" ifadesini kullanmayı tercih etmekteyiz.

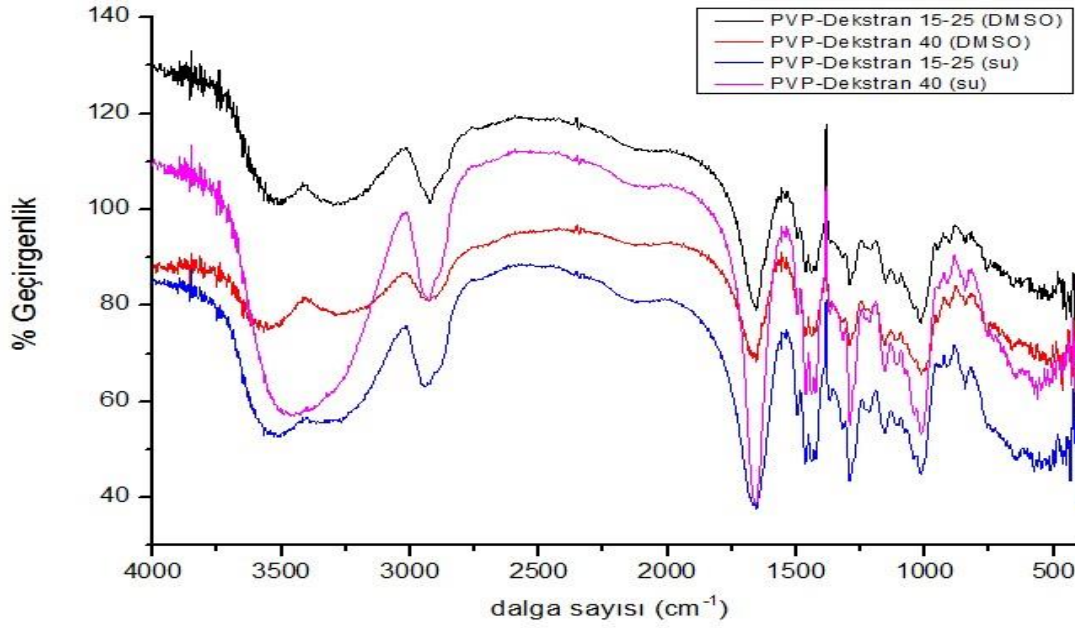
$1654\text{ cm}^{-1}$  'de gördüğümüz bant Dekstranın yapısındaki H-O-H grubunun OH eğilme titreşimi hareketinin bir sonucudur.O-C-O grubunun gerilme titreşim hareketinden kaynaklı C-O-H deformasyonu,  $1458\text{ cm}^{-1}$  'de görülmekte iken C-O-C gerilme titreşimi,  $1162-877\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Halkada bulunan C-O gerilme titreşimi ise  $1017\text{ cm}^{-1}$  olarak ifade edilmektedir [60,87].

Dekstranın glikozit biriminin karakteristik absorpsiyon pikleri sırasıyla, 909, 865 ve  $764\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında kendini göstermektedir[60].

#### **4.4.2. PVP-Dekstran<sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> karışımlarının FT-IR Spektrumları**

Her iki polimerlerin karışımları, eşit karışım oranında (PVP-Dekstran, 50:50), iki farklı çözücüde (DMSO ve Su) ve Dekstranın iki farklı molekül kütlesinde (PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub>) çözeltileri hazırlanıp, çözücülerini tamamen buharlaştırıldıktan sonra katı halde FT-IR Spektroskopisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

PVP-Dekstran karışımlarının FT-IR Spektrumları Şekil 4.25'de verilmiştir



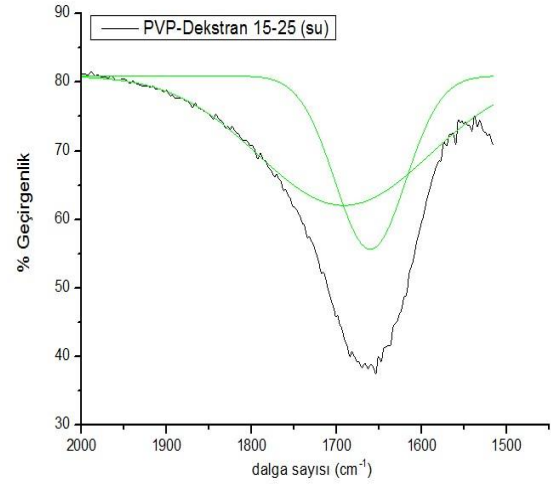
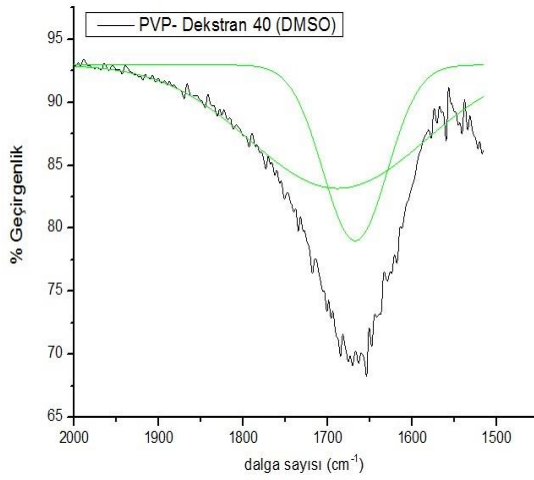
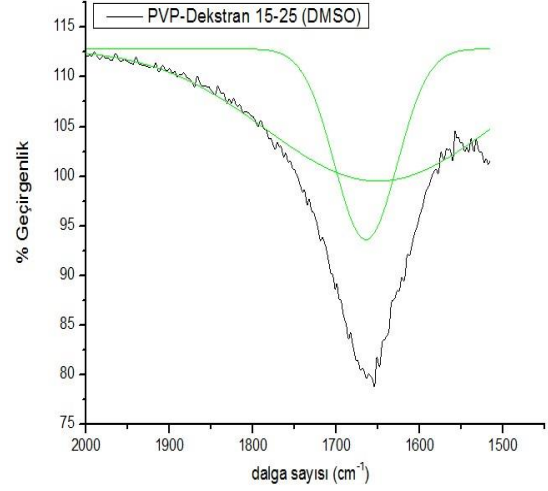
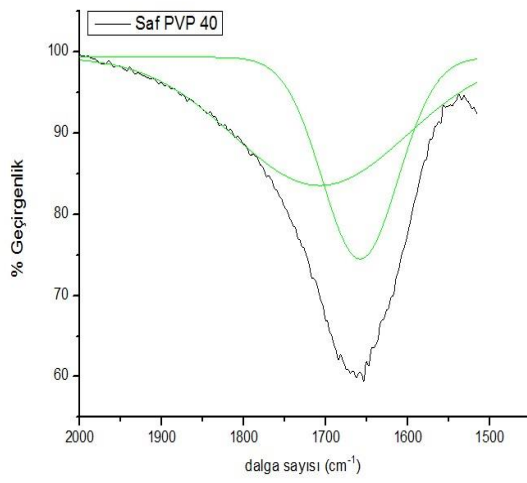
Şekil 4.25. PVP-Dekstran<sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> karışımlarının FT-IR Spektrumu

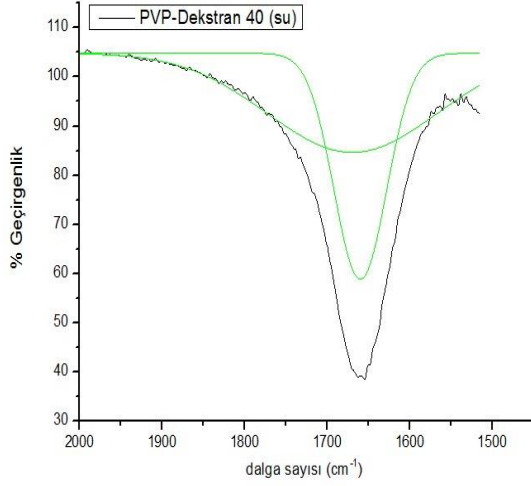
Polimer karışımlarının FT-IR Spektrumlarına bakıldığında, 3500-3200 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki OH gerilme titreşim bantlarının şiddetinin ve yayvanlığının saf polimerlerin FT-IR spektrumuna göre arttığı açıkça görülebilmektedir. Bu durum, hem PVP-Dekstran karışımındaki Dekstranın yapısındaki OH gruplarının hem de PVP ve Dekstran polimerlerinin yapısındaki bağlı su (nem) kaynaklıdır. Özellikle PVP-Dekstran karışımının su içerisinde hazırlanmış örneklerinde, en şiddetli OH gerilme titreşim bandı görülmektedir. Daha önce de vurgulandığı gibi, PVP ve Dekstran polimerlerinin nem çekici özellikte olmaları ve suyun kendi içinde hidrojen bağı yapmaya eğilimli olması burada da karşımıza çıkmaktadır.

#### 4.4.3. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının FT-IR Spektrumlarının Pik Analizi

PVP ve Dekstranın birbirleri üzerindeki FT-IR spektral davranışlarına etkisini daha detaylı inceleyebilmek adına, bu polimerlerin önemli spektral özellikler

gösterdikleri 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasındaki bölgeye, OriginPro 8.5 bilgisayar programı kullanılarak çoklu alt pik analizi (deconvolution) çalışması yapılmıştır. İlgili pik analizi çalışmaları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.





Şekil 4.26. PVP<sub>40</sub>, PVP-Dekstran<sub>15-25</sub>(DMSO), PVP-Dekstran<sub>40</sub>(DMSO), PVP-Dekstran<sub>15-25</sub>(su), PVP-Dekstran<sub>40</sub>(su), 2000-1500cm<sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumunun pik analizi çalışmaları

Çizelge 4.15. PVP<sub>40</sub>, PVP-Dekstran<sub>15-25</sub>(DMSO), PVP-Dekstran<sub>40</sub>(DMSO), PVP-Dekstran<sub>15-25</sub>(su), PVP-Dekstran<sub>40</sub>(su), 2000-1500cm<sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumunun pik analizi sonuçları

|                                      | Alt Pik <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | Alt Pik <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------------------------------------|--|--|----------------|
| PVP                                  | 1707                                     | 1658                                     | 0.99735        |
| PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (DMSO) | 1664                                     | 1649                                     | 0.99380        |
| PVP-Dekstran <sub>40</sub> (DMSO)    | 1688                                     | 1667                                     | 0.98475        |
| PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (su)   | 1691                                     | 1660                                     | 0.99462        |
| PVP-Dekstran <sub>40</sub> (su)      | 1669                                     | 1659                                     | 0.99738        |

Pik analizi çalışmalarında (peak-deconvolution) PVP bünyesinde yer alan laktam karbonili esas alınmıştır. Hidrojen-akseptör özellikteki bu grup hem bağlı su ile etkileşmesi hem de Dekstran yapısındaki hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ile oldukça farklı spektral davranışlar sergileyebilmektedir. Bu sebeple 2000-1500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığı bu anlamda belirleyici sonuçlar almamıza imkan sağlamıştır.

Saf halde PVP 'nin karbonil grubunun gerilme titreşiminin spektral analizi yapıldığında sırasıyla 1707 ve 1658  $\text{cm}^{-1}$  'deki iki simetrik bant (Gaussian dağılım gösteren) görülebilmektedir. 1707  $\text{cm}^{-1}$  'de görülen bant hidrojen bağına katılmamış/serbest karbonil gerilme titreşimi, 1658  $\text{cm}^{-1}$  'de görülen simetrik bant ise, yapıdaki su (nem) ile hidrojen bağına katılmış gerilme titreşimini göstermektedir. Genel anlamda serbest karbonil grubunun 1680  $\text{cm}^{-1}$  civarında, assosiyeye olmamış karbonil grubunun 1680  $\text{cm}^{-1}$  den daha yüksek dalga sayısında görüldüğü ifade edilmektedir [88].

Karbonil grubunun hidrojen bağına katılmamış amid ve hidrojen bağına katılmamış karbonil gerilmeleri ise sırasıyla 1659  $\text{cm}^{-1}$  ve 1759  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirtilmektedir [84].

PVP segmentleri arasındaki karbonil grubunun, dipol-dipol etkileşimlerinin ya da zayıf hidrojen bağı oluşumlarının 1679-1665  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında görüldüğü ifade edilmektedir. Karbonil grubunun kuvvetli hidrojen bağına katılması sonucunda gerilme titreşiminin 1664  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı altına düşmesi beklenmektedir. O=C-N gerilme titreşimi 1490  $\text{cm}^{-1}$  'de kuvvetli bir bant olarak görülmesi beklenmektedir. Amid karbonilinin gerilme titreşiminin hidrojen bağına katılması ile birlikte 1690-1630  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bir bant göstereceği savunulmaktadır[86,88].

Hidrojen bağı dinamiğine karbonil grubunun katkısına bakıldığında, yapının iki su molekülü ile hidrate olması durumunda 1660-1641  $\text{cm}^{-1}$  aralığının gerilme titreşimi spektral davranışına karşılık geleceği ifade edilmektedir. Atmosferik nemin kendisinin 1655  $\text{cm}^{-1}$  'de kendini gösterdiği kabul edilmektedir [86].

Pik analizlerinin yapıp, simetrik pik dağılımlarının görüldüğü dalga sayıları incelendiğinde, saf PVP 'deki hidrojen bağına katılmayan, serbest karbonil gerilme titreşimi 1707  $\text{cm}^{-1}$ , Dekstran<sub>40</sub> ile hazırlanan karışımların suda hazırlanan örneğinde 1669  $\text{cm}^{-1}$  ve DMSO 'de hazırlanan örneğinde 1688  $\text{cm}^{-1}$

'de görülmektedir. Hidrojen bağına katılan karbonil gerilme titreşimleri ise saf polimerde  $1658\text{ cm}^{-1}$  'de görülürken, sudan hazırlanan örnekte  $1659\text{ cm}^{-1}$ , DMSO içerisinde hazırlanan örnekte  $1667\text{ cm}^{-1}$  'de görülmektedir[77].

PVP 'nin, suda Dekstran<sub>40</sub> ile eşit oranda karışımının spektrumuna bakıldığında, serbest karbonil gerilme titreşiminin yaklaşık  $40\text{ cm}^{-1}$  'lik düşük dalga sayısına kaydığı görülmektedir.

Daha önce de ifade edildiği gibi, DMSO, su ile kuvvetli etkileşmeye girebilmektedir. PVP hidrojen akseptör olarak aktif karbonili etrafında nem nedeniyle bağlı su bulundurur. Üstelik su molekülleri, farklı PVP moleküllerinin karbonili ile etkileşerek çapraz bağlayıcı gibi davranabilmektedir. DMSO, PVP 'nin karbonili etrafında bulundurduğu bağlı suyu (nem) tutarak, Dekstran ile etkileşmesini kolaylaştırdığı ve bunun sonucu olarak, saf PVP 'de  $1707\text{ cm}^{-1}$  'de görülen karbonil gerilmesinin, yaklaşık  $20\text{ cm}^{-1}$  'lik düşük dalga sayısına kaydırıldığı görülmektedir. Bir başka ifade ile karbonil grubunun, Dekstranın hidroksil gruplarıyla da etkileşebildiği ancak bunun yanında bağlı suyun (nemin) karbonil ile etkileşmesinin çok daha kuvvetli olduğu söylenebilir.

Benzer davranış, karbonilin gerilme titreşiminin hidrojen bağına katılmasıyla gözlenen  $1658\text{ cm}^{-1}$  'deki bandın, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> ile hazırlanan karışımların suda hazırlanan örneğinde hemen hemen aynı ve sırasıyla  $1660$  ve  $1659\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenebilmektedir. Bu durum, PVP 'nin karbonil etrafındaki bağlı suyun bariyer görevi gördüğünü ve Dekstran ile etkileşmesine engel olduğunu kanıtlayarak, hidrojen bağına katılmış karbonilinin dalga sayısı değerinde neredeyse değişiklik göstermemesiyle sonuçlanmıştır.

Aynı karışımın DMSO ile hazırlanan örneğinde, hidrojen bağına katılmış karbonilin C=O gerilme titreşimi  $1667\text{ cm}^{-1}$  'de görülmüştür. Yukarıda yapılan tespit ve değerlendirme burada da geçerlidir. PVP 'nin karbonili, Dekstranın

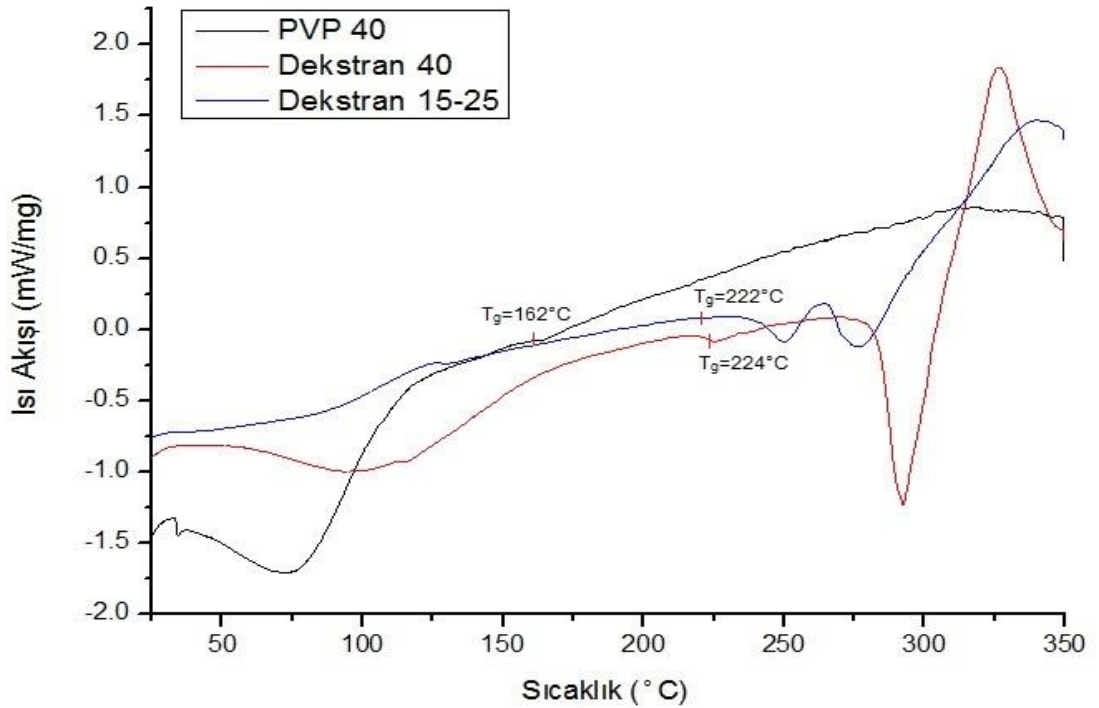
hidroksil gruplarıyla etkileşebilmek, sudaki örneğine kıyasla dalga sayısında  $8 \text{ cm}^{-1}$  'lik farklılık meydana getirmektedir.

Dekstranın molekül kütlesi etkisi değerlendirildiğinde ise yüksek molekül ağırlıklı (Dekstran<sub>40</sub>) örneğinde  $1667 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen bağlı karbonil gerilmesinin, düşük molekül ağırlıklı örneğinde (Dekstran<sub>15-25</sub>)  $1649 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına düştüğü görülmektedir. Bir başka ifade ile yaklaşık  $20 \text{ cm}^{-1}$  'lik küçük dalga sayısına (düşük enerjiye) kayma görülmektedir. Bu kayma Dekstran hidroksil gruplarıyla karbonil etkileşmesi olarak değerlendirilir.

#### 4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

##### 4.5.1. PVP ve Dekstranın DSC Termogramları

Termal analiz çalışmalarımızda ilk olarak, saf PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> polimerlerinin DSC analizleri ile termogramları elde edilerek termal davranışları incelenmiş,  $T_g$  değerleri belirlenmiştir. İlgili DSC termogramı Şekil 4.27. 'de verilmektedir.



Şekil 4.27. PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub>, Dekstran<sub>40</sub> için DSC termogramı

PVP 'nin DSC Termogramına göre, 25-125 °C sıcaklık aralığında görülen geniş endotermik pik, hidrojen bağılı grupların sözde-erime (pseudo-melting of hydrogen-bonded fragments) piki olarak kendini göstermektedir[89]. Polimerin çektiği nem sebebiyle bu aralıkta dehidrasyon olayı gerçekleşmektedir. Sözde-erime pikinin alan büyüklüğü ve pik genişliği, tuttuğu nem (bağıl su) ile orantılıdır.

Bu sıcaklık aralığından sonra, 162 °C de gözlemlenen endotermik pik, PVP 'nin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) olarak belirlenmiştir ve bu değer literatür ile uyum göstermektedir [57,90].

Bozunmaya dair net bir aralık 350 °C sıcaklığına kadar gözlenmemektedir.

PVP gibi nem çeken diğer bir polimer olan Dekstran 'ın DSC Termogramına bakıldığında, molekül kütlesine de bağılı olarak oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (<50->150°C) sözde-erime pikleri görülebilmektedir.

Dekstran<sub>15-25</sub> örneğinde, camsı geçiş sıcaklığı  $T_g=222^\circ\text{C}$  olarak görülmüştür. Dekstran<sub>40</sub> örneğinde ise, camsı geçiş sıcaklığı 224°C de görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda polimerin bozunmaları başlamaktadır. Dekstran<sub>15-25</sub>, bozunma sıcaklıkları 250 ve 275°C, Dekstran<sub>40</sub> örneğinde ise 292°C 'de görülmektedir.

Dekstranın termal davranışları araştırıldığında, literatürde Dekstranın 40.000 molekül ağırlıklı ( $\overline{M_w}=40.000$ ) örneğinde camsı geçiş sıcaklığı olarak 227°C olduğu ifade edilmektedir [91]. Bunun yanında, 270°C civarında bozunma piklerinin görüldüğü ifade edilmektedir [60]. Bu değerlendirmeler, elde ettiğimiz sonuçlar ile son derece uyumludur.

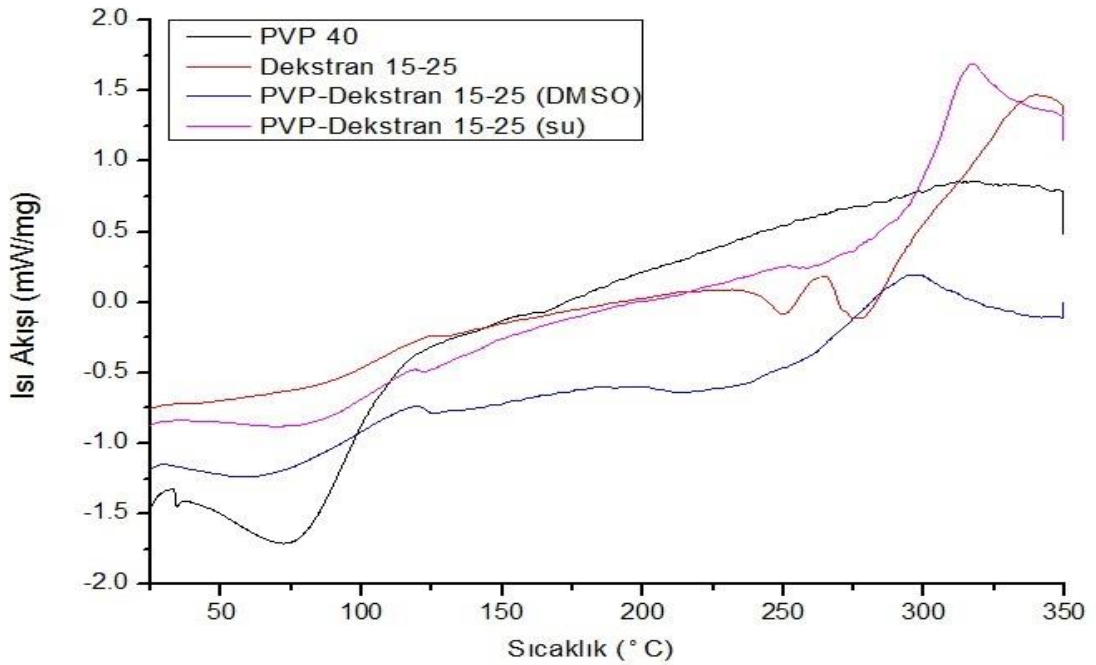


Yüksek camsı geçiş sıcaklık değerlerinin gözleniyor olması, Dekstranın moleküller-arası hidrojen bağı oluşturması nedeniyle gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak ifade edilebilir.

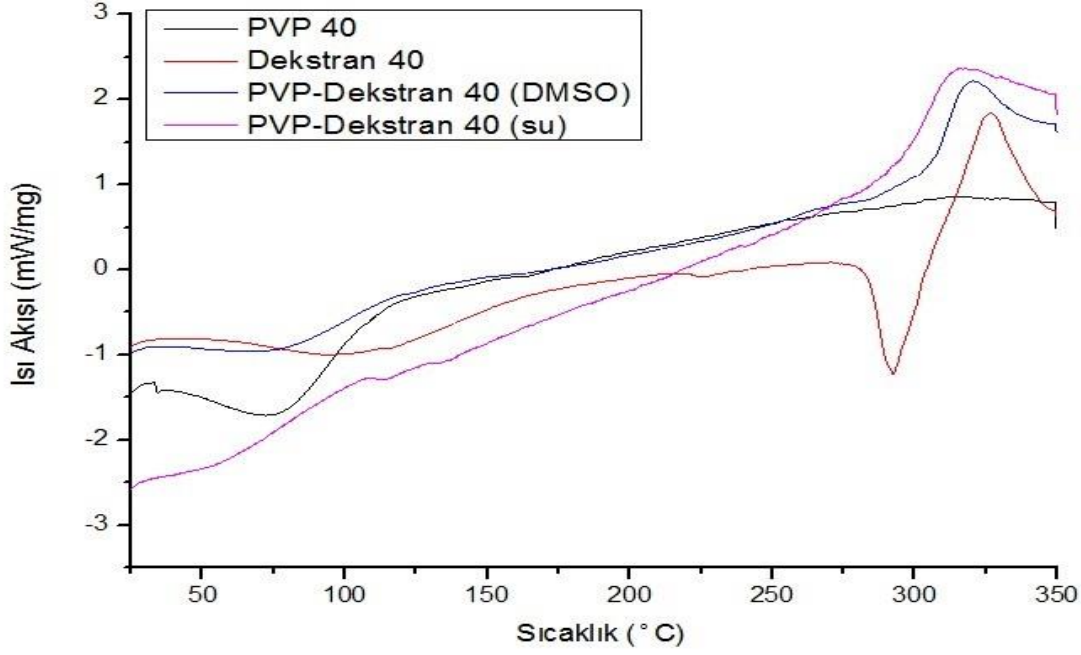
Dekstranın molekül kütlesi arttıkça nem çekme kapasitesinin arttığı bilinmektedir [92]. Her iki Dekstran örneğinin termogramlarına bakıldığında daha yüksek molekül kütlesindeki Dekstran örneğinin, sözde-erime pik alanının diğer Dekstran örneğine kıyasla da büyük olduğu da açıkça görülebilmektedir.

#### 4.5.2. PVP-Dekstran<sub>(DMSO)</sub> ve PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> karışımlarının DSC Termogramları

PVP ile Dekstranın, DMSO ve su çözücüleri ile hazırlanan katı karışım örneklerinin Şekil 4.28. ve Şekil 4.29 'da verilmiş termogramlarında birden çok küçük endotermik geçiş pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.28. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> karışımının DMSO ve su ile hazırlanan örneklerinin DSC termogramı



Şekil 4.29. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> karışımının DMSO ve su ile hazırlanan örneklerinin DSC termogramı

Polimerlerin çektiği nem oranının artması  $T_g$  değerinin sola, daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır.

Bozunma piklerinin ise daha dar piklere dönüşerek, daha yüksek sıcaklıklara (>300°C) kaydığı görülmektedir. Bu durum karışım sistemlerinde, PVP ve Dekstranın arasında kimyasal etkileşimlerin olduğunun ve yapının bozunmasının daha yüksek enerji gerektirecek güçte olduğunun bir ifadesidir.

PVP-Dekstran karışımının DMSO çözücüsü içerisindeki davranışı iki farklı molekül kütledeki Dekstrana göre incelendiğinde, PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> karışım sisteminde  $T_g$  değeri 208°C olarak gözlenmiştir. Bu camsı geçiş sıcaklık değeri, PVP ve Dekstranın camsı geçiş sıcaklıkları arasında kalmakta, bu davranış, polimer karışım sistemleri için beklenen termal bir davranıştır[93]. Camsı geçiş sıcaklığı olarak belirlenen değer üzerinde, PVP-Dekstran segmentleri arasında hidrojen bağ oluşumlarının bir sonucu olarak oldukça yaygın, çoklu endotermik davranışların olduğu gözlenebilmektedir. Bu davranış, Dekstran<sub>40</sub>

kullanılan karışımın termogramında da, aynı çoklu endotermik geçişler olarak ve daha yüksek sıcaklıklarda kendini göstermektedir.

Çözücü olarak suyun kullanıldığı karışım sistemlerinin, DSC termogramları incelendiğinde PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> sisteminin camsı geçiş sıcaklığı 205°C olarak görülürken, PVP-Dekstran<sub>40</sub> karışımında camsı geçiş sıcaklığını tam olarak gözlemleyemediğimizi de bir not olarak düşmek isteriz.

Karışım sistemlerinde termal davranışlar anlamında genel fikirler elde edebilmiş olsak da, birçok küçük endotermik pikler ve geçişler görüldüğünden, bu karışım sistemlerini daha detaylı gözlemleyebilmek adına, bir sonraki adımımızda Dinamik Mekanik Analiz (DMA) analizleri ile incelemiş bulunmaktayız.

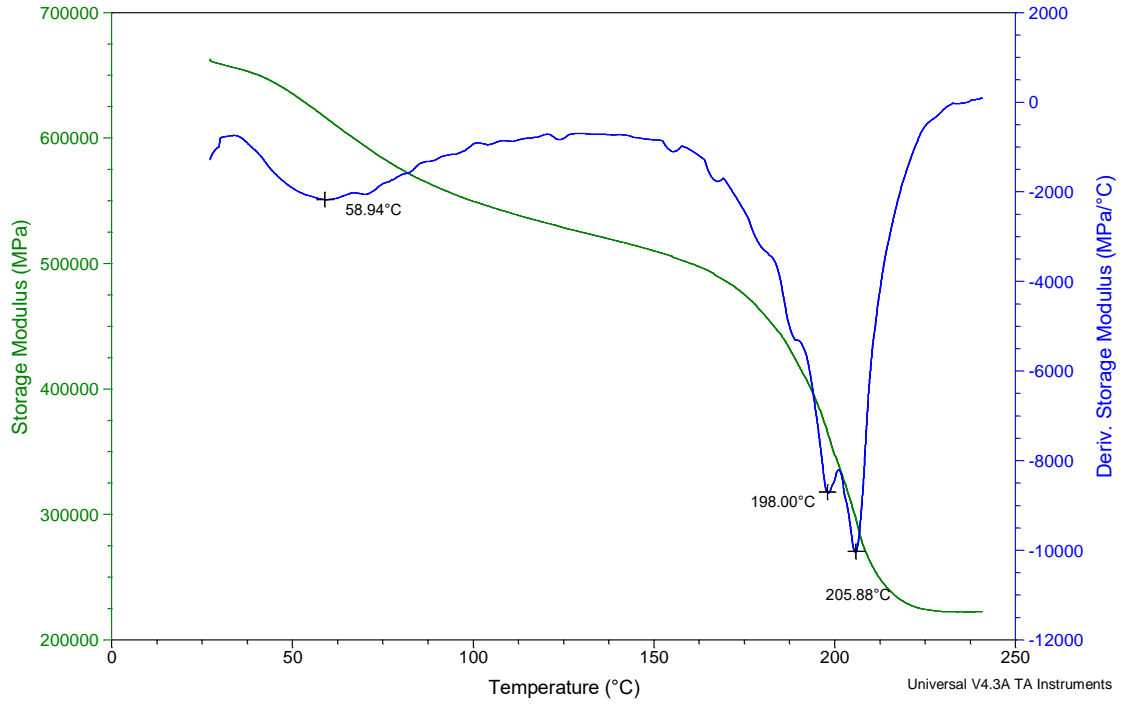
#### **4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)**

PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> polimer karışımlarının DMSO ve su çözücüleri ile eşit karışım oranında (50/50) karıştırılıp, çözücüler uzaklaştırılarak hazırlanan karışım sistemlerinin katı örnekleri, DSC analizi ile elde edilen termogramlarda yorumlanmış ancak T<sub>g</sub> sıcaklıklarının belirlenmesi hususunda, küçük birçok endotermik geçiş piklerinin gözlenmesi nedeniyle açıkça saptanamamıştır. Bu nedenle polimerlerin karışım sistemleri için ilgili örnekler bir de DMA yöntemi ile analiz edildiğini burada yinelemek isteriz.

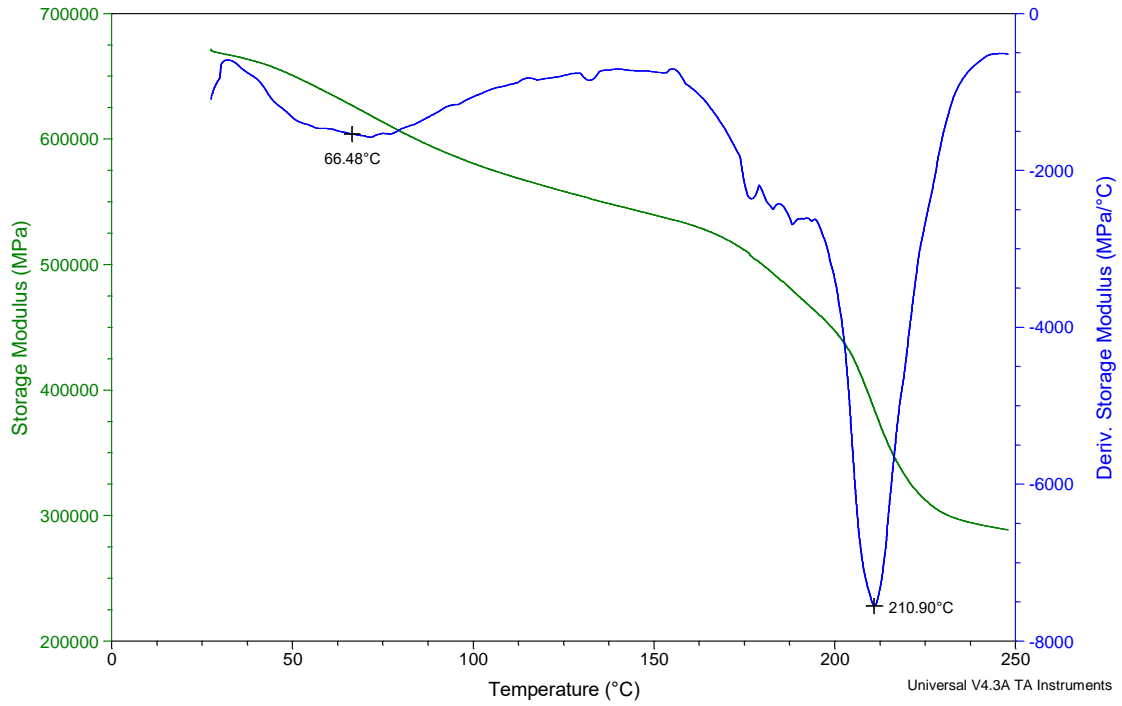
PVP-Dekstran karışım sistemlerinin DMA sonuçlarını, T<sub>g</sub> değerlerinin daha açık şekilde görülebildiği Depolama Modülü-Sıcaklık ve Depolama Modülü Türevi-Sıcaklık grafiği olarak göstermekteyiz.

##### **4.6.1. PVP-Dekstran<sub>(su)</sub> Karışımlarının DMA Termogramları**

PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP-Dekstran<sub>40</sub> polimer karışımlarının çözücü olarak su kullanılarak hazırlanan katı örneklerinin DMA grafikleri Şekil 4.30. ve Şekil 4.31. 'de verilmiştir.



Şekil 4.30. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> (su) karışımının DMA grafiği



Şekil 4.31. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub>(su) karışımının DMA grafiği

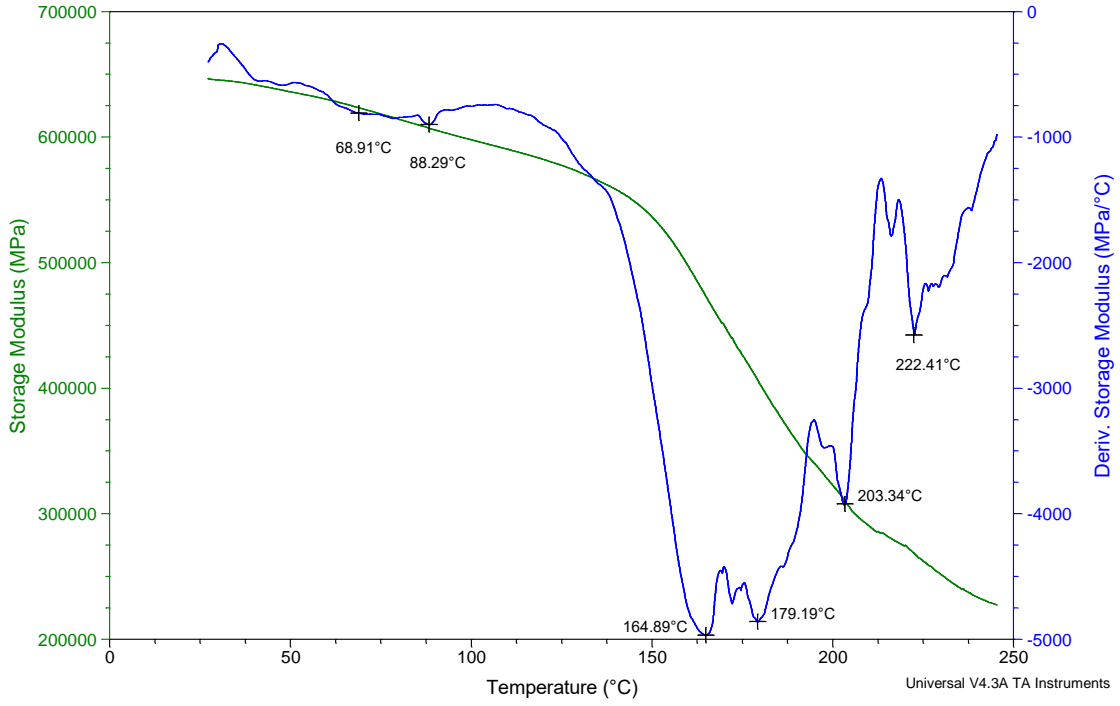
DMA sonuçlarına bakıldığında, tıpkı DSC sonuçlarında gözlemlendiği gibi 100 °C 'ye kadar sözde-erime pikleri açıkça görülmektedir.

PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> örneği için, 198 ve 205°C sıcaklıklarındaki belirgin iki pik, karışım sistemlerinde polimerlerin sahip olduğu T<sub>g</sub> değerlerinin arasında (162 ve 222°C) kalarak, polimer karışımları için beklenen bir davranıştır. İlaveten 205°C 'de görülen pik, DSC analizi ile elde edilen termogramda da küçük endotermik geçiş piki olarak gözlemlenmiş olup, DMA sonucuyla bu gözlemimizi doğrulamış bulunmaktayız. Tek bir pik yerine birden çok pik görülmesi, ortamda karışıma katılmayan, polimer-polimer etkileşimi yerine polimer-çözücü etkileşiminin daha öne çıktığı kısımların varlığını göstermektedir[94].

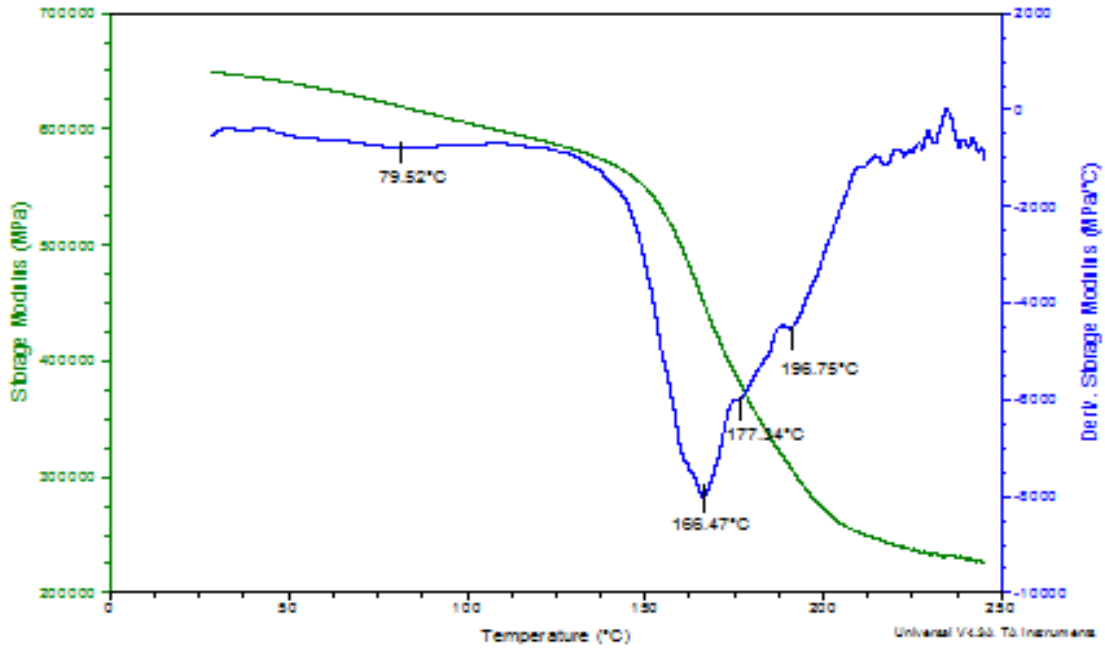
PVP-Dekstran<sub>40</sub> örneğinde ise, bileşen polimerlerin T<sub>g</sub> değeri aralığındaki benzer davranış 210°C 'de belirgin tek pik olarak görülmektedir. Bu durum, çözücü olarak su kullanılan iki örnekten PVP-Dekstran<sub>40</sub> için, nispeten daha iyi, dinamik mekanik kararlılık ve karışma davranışı göstermesi olarak yorumlanabilmektedir.

#### **4.6.2. PVP-Dekstran<sub>(DMSO)</sub> Karışımlarının DMA Termogramları**

PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> ve PVP-Dekstran<sub>40</sub> polimer karışımlarının çözücü olarak DMSO kullanılarak hazırlanan katı örneklerinin DMA grafikleri Şekil 4.32. ve Şekil 4.33 'de verilmiştir.



Şekil 4.32 PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> (DMSO) karışımının DMA grafiği



Şekil 4.33. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> (DMSO) karışımının DMA grafiği

Çözücü olarak DMSO kullanılan polimer karışımlarının DMA sonuçlarına bakıldığında, 100°C 'ye kadar olan sözde-erime pik büyüklüğünün, çözücü su

kullanılarak hazırlanan örneklerinkinden oldukça azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum daha önce birçok defa sözü edilen DMSO-Su arasındaki özgün etkileşim ve DMSO çözücüsünün nem çeken özelliği ifadelerinin bir kez daha karşımıza çıkmasının diğer bir sonucudur.

PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> karışım örneğinin DMSO varlığındaki DSC termogramında 125-200°C aralığında birçok endotermik geçiş piki görülmüş olması ile birlikte, 208°C 'de kısmen daha belirgin bir başka endotermik pik gözlemlenmiştir. DMA analizi sonucunda ise sırasıyla; 165, 179, 203 ve 222 °C sıcaklıklarındaki pikler göze çarpmaktadır. 165°C ve 222°C sıcaklığındaki iki pik, ortamda karışıma katılmadan kalan PVP ve Dekstran nedeniyle görülebileceği düşünülmektedir ( $T_g$ ;PVP<sub>40</sub>: 162°C ve  $T_g$ ;Dekstran<sub>15-25</sub>: 222°C). Polimer-polimer etkileşimi ile oluşan karışımın dinamik mekanik davranışı 179 ve 203°C sıcaklığında gözlemlenmektedir ve DSC termogramında gözlemlenmiş olan 208°C 'deki endotermik pik ile son derece tutarlıdır.

PVP-Dekstran<sub>40</sub> örneğinin DMA grafiğinde, tepe noktası 166°C olan yayvan pik, 177 ve 195°C pik omuzları görülmektedir. Genel anlamda PVP-Dekstran<sub>15-25</sub> örneğine nazaran, PVP-Dekstran<sub>40</sub> örneği, DMSO varlığında daha uyumlu karışma eğilimi göstermektedir.

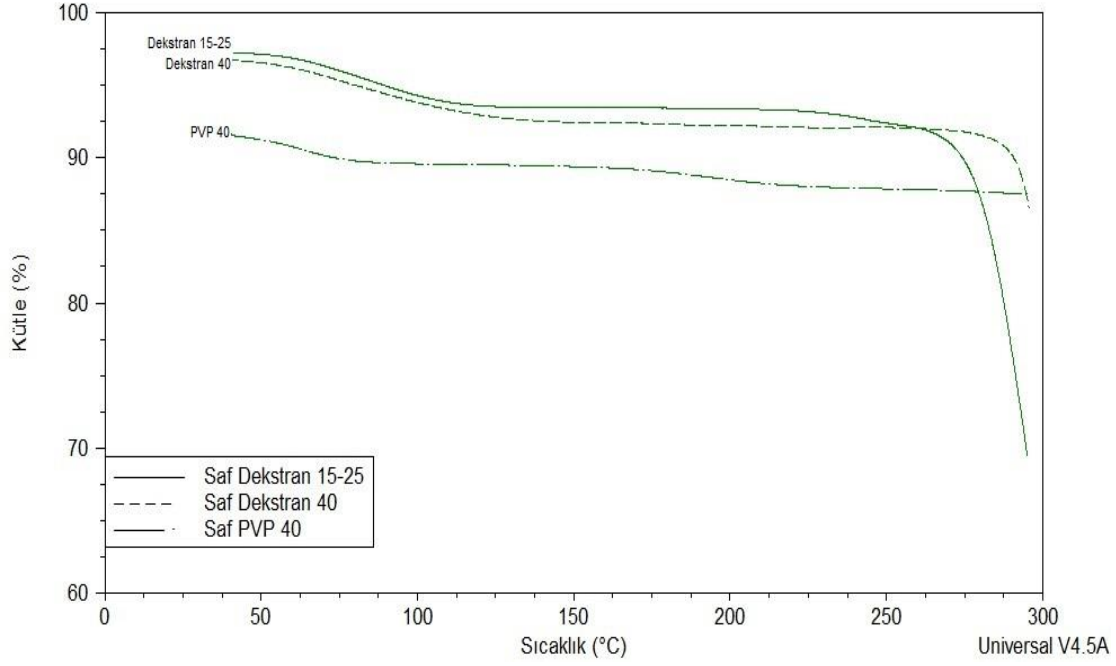
Genel olarak PVP ve Dekstran polimer karışımlarının endotermik geçiş pikleri DMA analizi ile çok daha açık şekilde gözlemlenebildiği ve karışımların ilgili piklerinin, polimerlerin kendi  $T_g$  değerleri arasında kalarak, polimerler arasında belli bir karışma davranışının olduğu açıkça söylenebilmektedir[93].

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları birbirine yakın olan örneklerde (PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40(su)</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40(DMSO)</sub>) piklerin tepe noktası daha belirginleşmiş ve geçiş sıcaklıkları birbirine yaklaşmıştır. Çözücü olarak DMSO kullanılan örneklerde (PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25 (DMSO)</sub> ve PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40 (DMSO)</sub>), birden çok pik görülmesi polimer-polimer, polimer-DMSO, DMSO-nem gibi birçok etkileşim faktörünün gerçekleşmesi nedeniyle sonuçlanmıştır.

## 4.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

### 4.7.1. PVP ve Dekstranın TGA Termogramları

PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> saf polimerlerinin termogravimetrik analiz termogramları Şekil 4.34. 'de verilmiştir.



Şekil 4.34. PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub>, Dekstran<sub>40</sub> için TGA termogramı

Termogravimetrik termogramları görülen polimerlerin, artan sıcaklık ile %kütle kayıpları Çizelge 4.16. 'da detaylı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.16. PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub>, Dekstran<sub>40</sub> için TGA termogram değerleri

| T(°C)/Kayıp (%) | PVP <sub>40</sub> | Dekstran <sub>15-25</sub> | Dekstran <sub>40</sub> |
|-----------------|-------------------|---------------------------|------------------------|
| 50              | 8.754             | 2.86                      | 3.45                   |
| 100             | 10.408            | 5.7                       | 6.18                   |
| 150             | 10.604            | 6.55                      | 7.56                   |
| 200             | 11.515            | 6.61                      | 7.78                   |



|     |        |     |     |
|-----|--------|-----|-----|
| 250 | 12.136 | 7.6 | 7.9 |
|-----|--------|-----|-----|

Saf PVP 'nin küttelece termal kayıp eğrisi incelendiğinde, ortalama 100 °C sıcaklığa kadar hızlıca meydana gelen kütle kaybı açıkça görülebilmektedir. Bu durum diğer termal analiz çalışmalarımızda da kendini gösteren, polimerin nem çekmesi sonucu yapısında bulundurduğu bağıl su moleküllerinin dehidrasyonunu ifade etmektedir.

PVP 'nin DSC termogramı daha önce de belirtildiği gibi,  $T_g$  değeri 162°C olarak bulunmuştur. TGA termogramında sıcaklık, 85-160°C aralığına kadar, düzenli ancak daha az eğimli bir davranış sergilemekte ve kuşkusuz oldukça az bir kütle kaybı gözlenmektedir. Ancak,  $T_g$  değerinin üstündeki sıcaklıktan itibaren, tekrar belirgin bir kütle kaybı açıkça görülebilmektedir. Bu durumu,  $T_g$  değeri aşıldığı anda polimerin kauçukumsu hale geçişinin başladığı ve bozunmasının kolaylaşması olarak ifade edebilmekteyiz.

Dekstranın TGA termogramı incelendiğinde, 100°C sıcaklığına kadar hızla kütle kaybı görülmektedir. Bunun nedeni, Dekstranın PVP 'de olduğu gibi nem çeken yapısındaki bağıl suyun yapıdan uzaklaşmasıdır. Bu sıcaklıktan  $\cong 275^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar kütle kaybının neredeyse yok denebilecek şekilde sabit seyrettiği gözlemlenebilmektedir. Dekstranın yapısındaki hidroksil grupları ile eterik oksijeni arasındaki molekül-içi ve moleküller-arası hidrojen bağı ile kütle kaybı için daha yüksek sıcaklık gerektirmesi bu duruma neden olmaktadır.

Daha yüksek molekül kütlesindeki Dekstranın daha fazla nem kaybettiğini (daha önce de ifade edildiği gibi) burada da açıkça görebilmekteyiz. Bu davranış (literatürde belirtildiği gibi) hidrofilik polimerlerin molekül kütlesi arttıkça yapısında daha fazla bağıl su bulundurması ifadesiyle son derece tutarlıdır[78].

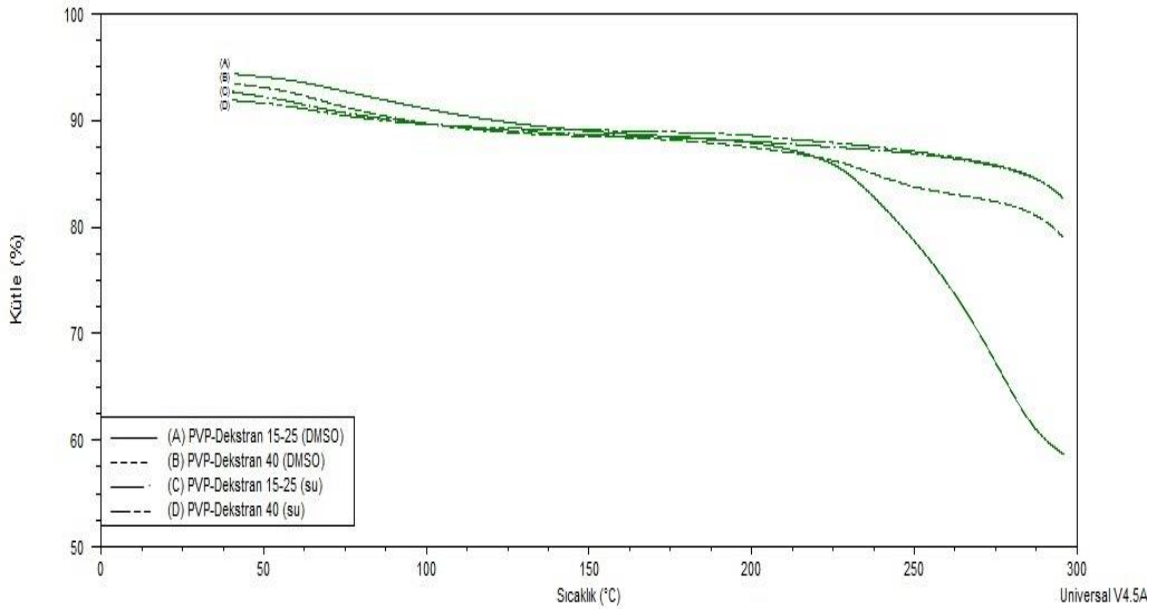
Saf PVP için TGA termogramına bakıldığında 300°C 'ye kadar bozunma görülmezken, Dekstran termogramlarında 250°C 'den sonra belirgin bir

bozunma açıkça görülmektedir. PVP bünyesinde yer alan nemin polimer segmentleri arasında kuvvetli hidrojen bağı yapmasıyla, polimerin termal kararlılığının arttığı çok açık olarak görülebilmektedir.

Saf polimerler ile belli çözücülerdeki polimer karışımlarının TGA grafiklerindeki farklılıklar açıkça görülebilmektedir. Polimer karışımlarının termal davranışlarının polimerlerden farklı olduğu ve karışımı hazırlamada kullanılan çözücüye de bağlı olduğu söylenebilir.

#### 4.7.2. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının TGA Termogramları

PVP ile Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> olmak üzere iki farklı molekül kütlesindeki Dekstranın, DMSO ve su çözücülerini içerisindeki polimer karışımlarının termogravimetrik davranışları Şekil 4.35. 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.35. PVP-Dekstran(DMSO) ve PVP-Dekstran(su) karışımlarının TGA termogramları

Termogravimetrik termogramları görülen polimer karışımlarının, artan sıcaklık ile %kütle kayıpları Çizelge 4.17. ve Çizelge 4.18. 'de detaylı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> polimerlerinin DMSO ve su içerisindeki karışımlarının TGA termogram değerleri

| T(°C)/Kayıp (%) | PVP <sub>40</sub> | Dekstran <sub>40</sub> | PVP-Dekstran <sub>40</sub> (suda) | PVP-Dekstran <sub>40</sub> (DMSO) |
|-----------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 50              | 8.754             | 3.45                   | 8.384                             | 6.9                               |
| 100             | 10.408            | 6.18                   | 10.36                             | 10.29                             |
| 150             | 10.604            | 7.56                   | 10.903                            | 11.48                             |
| 200             | 11.515            | 7.78                   | 11.426                            | 12.52                             |
| 250             | 12.136            | 7.9                    | 12.906                            | <u>16.22</u>                      |

Çizelge 4.18. PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> polimerlerinin DMSO ve su içerisindeki karışımlarının TGA termogram değerleri

| T(°C)/Kayıp (%) | PVP <sub>40</sub> | Dekstran <sub>15-25</sub> | PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (suda) | PVP-Dekstran <sub>15-25</sub> (DMSO) |
|-----------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 50              | 8.754             | 2.86                      | 7.77                                 | 5.92                                 |
| 100             | 10.408            | 5.7                       | 10.29                                | 8.9                                  |
| 150             | 10.604            | 6.55                      | 11.33                                | 10.99                                |
| 200             | 11.515            | 6.61                      | 11.96                                | 12.11                                |
| 250             | 12.136            | 7.6                       | 13.1                                 | <u>21.32</u>                         |

PVP-Dekstranın %w/w 50/50 oranında hazırlanan polimer karışımı sistemlerinde, suda hazırlanan katı örneklerde birbirine oldukça yakın termogravimetrik davranış gösterdiği açıkça görülebilmektedir. Bununla birlikte,

aynı karışım oranlarındaki örneklerin, DMSO çözücüsü ile hazırlanmış katı örneklerindeki termogravimetrik davranışlarındaki farklılıklar dikkat çekmektedir.

Dekstran<sub>15-25</sub> içeren karışımlarda, 250°C altında çok ciddi kütle kayıpları gerçekleşirken, Dekstran<sub>40</sub> kullanılan karışımların yüzde olarak kütle kaybı, diğerine kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Özellikle bu durum, polimerin karışımlarında bileşen polimerlerin, molekül ağırlıklarının birbirine ne kadar yakın olursa, polimerlerin karışabilirliklerinin artması ifadesiyle son derece paralel bir davranış göstermektedir [93].

## 5. YORUM

HSPiP programı yardımıyla, PVP 'nin SMILES kodu ile çözünürlük parametreleri ve 3D, 2D diyagramları oluşturulmuş ve RED değerleri kullanılarak kimyasal ilgi profili çözücülere göre belirlenmiştir. Bu polimer için bulunan çözünürlük parametre değerleri sırasıyla;  $\delta_D= 19.2$ ,  $\delta_P=9.5$ ,  $\delta_H= 7.7$  ve  $\delta_T=22.7$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak hesaplanmıştır.

Aynı program yardımıyla, Dekstran için de belirlenen parametre değerleri  $\delta_D= 24.3$ ,  $\delta_P= 19.9$ ,  $\delta_H= 22.5$  ve  $\delta_T=38.64$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olarak bulunmuştur.

Hesaplama sonuçları ve kimyasal ilgi profillerine göre oluşturulan 3D ve 2D diyagram sonuçlarına göre, PVP ile Dekstranın çözelti davranışlarını ve birbirleriyle karışabilirliklerini incelediğimiz bu çalışmada, çözücü olarak DMSO ve su çözücülerini seçilmiştir. DMSO ve su, PVP ve Dekstran çalışmalarında, özellikle medikal alanda yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. Bu çözücülerin, PVP ve Dekstran polimerleri ile kimyasal ilgi uyumunu teorik anlamda açıklamış bulunmaktayız.

PVP 'nin çözelti davranışlarını ve PVP 'nin Dekstran ile karışabilirliğini incelemek ve PVP 'nin viskozimetrik, spektral, termal ve dinamik mekanik anlamda karakteristik davranışlarının Dekstran ile nasıl değiştiğini Viskozimetri, UV-Vis ve FT-IR Spektroskopi, DSC, DMA ve TGA çalışmaları ile analizleri ile incelemiş bulunuyoruz.

Eşit ortalama molekül kütlesine ( $\overline{M}_w \cong 40.000$ ) sahip, PVP ve Dekstran örnekleri saf halde ayrı ayrı ve farklı karışım oranlarında (75/25, 50/50, 25/75), DMSO ve su içerisindeki çözeltileri, Ubbelohde Viskozimetri ve UV-Vis Spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır.

Viskozimetri sonuçlarına göre intrinsik viskozite değerleri, PVP<sub>DMSO</sub>; 0.10278 dL/g ve PVP<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 0.10098 dL/g iken; Dekstran<sub>DMSO</sub>; 0.21898 dL/g ve Dekstran<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 0.07399 dL/g olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, çözücü olarak DMSO ya da su kullanıldığında, PVP 'nin viskozite özelliği için çok küçük bir değişim görülürken, Dekstran için belirgin bir viskozimetrik fark olduğu açıkça ifade edilebilmektedir. Karışımın çözelti örneklerinde, DMSO içerisinde PVP/Dekstran

karışım örnekleri, 75/25; 0.14701, 50/50; 0.21324 ve 25/75; 0.23957 iken, su içerisinde, 75/25; 0.13677, 50/50; 0.13531, 25/75; 0.10803 dL/g olarak bulunmuştur. Bu durum DMSO çözücüsünün Dekstran polimer yumak hacmini büyüterek etkin bir çözücü özelliği göstermesi ve DMSO içerisinde artan Dekstran karışım oranıyla instrinsik viskozitenin artması olarak açıklanabilirken, çözücü olarak su kullanıldığında tersinir durumun görülebildiği şeklinde yorumlanmıştır.

Aynı polimer karışım çözelti sistemi, UV-Vis Spektroskopi ile incelendiğinde, ilk olarak HSPiP hesaplamalarına uygun bir takım çözücüler içerisinde PVP 'nin çözeltilerinin UV Spektrumları elde edilmiş ve çoklu pik analizi (deconvolution) uygulanmıştır. PVP 'nin çözelti davranışları, pik analizi ile elde edilen alt pik dalga boyları ve pik alanları ile tartışılmıştır. Daha sonra pik analizi, PVP ve Dekstran karışımının DMSO ve su içerisinde farklı karışma oranları içeren örneklerinin UV Spektrumları için uygulanarak pik karakteristikleri, alt pik dalga boyları, kayma değerleri ve pik alan değişimleri incelenmiştir.

Katı örnekler, saf PVP<sub>40</sub>, Dekstran<sub>15-25</sub> ve Dekstran<sub>40</sub> ile PVP ve Dekstran polimerlerinin DMSO ve su çözücülerinde eşit karışım oranlarında (50/50) karıştırılarak, çözücülerin uzaklaştırılması ile elde edilmiştir. Katı örnekler FT-IR Spektroskopisi, DSC, DMA ve TGA yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

FT-IR Spektroskopisi çalışmasında, saf örneklerin IR Spektrumu ile spektral davranışları belirlenmiştir. Daha sonra PVP-Dekstran karışımlarının DMSO ve su ile hazırlanan katı örneklerinin IR spektrumu ile karşılaştırılmış, polimer karışım sisteminin meydana getirdiği spektral değişimler incelenmiştir. IR spektrumuna, PVP ve Dekstran'ın önemli spektral karakteristik davranışlar gösterdiği, 2000-1500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığına, pik analizi çalışmaları yapılarak pik karakteristik değişimleri daha ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

Termal analiz çalışmalarında, ilk olarak kullanılan saf PVP ve Dekstran'ın DSC termogramları incelenerek, T<sub>g</sub> değerleri; PVP<sub>40</sub>: 162 °C, Dekstran<sub>15-25</sub>: 222°C ve Dekstran<sub>40</sub>: 224°C olarak bulunmuştur. Nem çekici özellikteki bu polimerlerin, beklendiği üzere 100°C 'ye kadar sözde-erime pikleri oldukça belirgin olarak görülebilmektedir. PVP-Dekstran karışımlarının DMSO ve su kullanılan katı örneklerinde ise, bozunma piklerinin küçülerek, daha yüksek sıcaklıklara

kaydığı açıkça söylenebilmektedir. Bu durum, PVP ve Dekstran karışımlarının, saf halden daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Karışımların  $T_g$  değerleri, ilgili bölgelerde birçok küçük endotermik geçiş piki görölmesi nedeniyle yanıltıcı olabileceği düşünölerek, karışımlarında DMA yöntemi kullanılarak da incelenmiştir.

DMA çalışmaları, su içerisindeki PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> örneğinde 198 ve 205°C olmak üzere çift pik görölürken PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> örneğinde 210°C 'de tek bir pik görölmektedir. Bu durum 198°C görölen pikin ortamda tam olarak karışıma katılmayan bölgelerden kaynaklı göröldüğü, 205 ve 210°C de görölen piklerin karışıma katılan kısımların  $T_g$  değerine ait olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Benzer pikler DSC termogramlarında küçük endotermik geçişler olarak gözlenmekte ve DMA çalışmasıyla daha açıkça ifade edilebilmektedir. DMSO içerisindeki karışımlarında yayvan ve çoklu pikler görölmekte, PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>15-25</sub> örneğinde 164, 179, 203 ve 222°C iken, PVP<sub>40</sub>-Dekstran<sub>40</sub> örneğinde 166, 177, 196°C sıcaklıklarında olduğu şeklindedir. 164 ve 166 °C 'deki piklerin karışıma katılmayan PVP ve 222°C 'deki pikin ise karışıma katılmayan Dekstran<sub>15-25</sub> kaynaklı olduğunu, daha önce belirlenen  $T_g$  değerleri sayesinde söylenebilmektedir.

TGA çalışmaları, üzerinde özellikle durduğumuz bir konu olan, PVP ve Dekstran polimerlerinin nem çekici özellik göstermeleri anlamında belirleyici olmuştur. 100°C 'ye kadar hızlıca azalan kütle, daha sonra 275°C 'ye kadar belirgin bir kütle kaybı göstermemektedir. PVP-Dekstran karışımlarının TGA termogramlarına göre, DMSO ile hazırlanan karışımlarında, 200°C 'den sonra hızlıca artan kütle kaybı görölmektedir. Bu durum yapıda kalan yüksek kaynama noktalı DMSO çözücüsünün ortamdaki uzaklaştığını göstermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] X. Lu, J. Zhao, X. Yang, P. Xiao, Morphology and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with different viscosity ratio, *Polym. Test.* 60 (2017) 58–67.
- [2] M. Barsbay, A. Güner, Miscibility of dextran and poly(ethylene glycol) in solid state: Effect of the solvent choice, *Carbohydr. Polym.* 69 (2007) 214–223.
- [3] S. Krause, Polymer-polymer miscibility, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1553–1560.
- [4] O. Olabisi, Interpretations of polymer-polymer miscibility, (1981).
- [5] J. Yang, X. Qi, N. Zhang, T. Huang, Y. Wang, Carbon nanotubes toughened immiscible polymer blends, *Compos. Commun.* 7 (2018) 51–64.
- [6] M.Y. Kariduraganavar, A.A. Kittur, R.R. Kamble, *Polymer Synthesis and Processing*, 1st ed., Elsevier Inc., 2014.
- [7] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses, *Polym. J.* 17 (1985) 143.
- [8] F. Fischer, S. Bauer, Polyvinylpyrrolidon. Ein tausendsassa in der chemie, *Chemie Unserer Zeit.* 43 (2009) 376–383.
- [9] V. Bühler, *Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone and copovidone*, Springer Science & Business Media, 2005.
- [10] H.A. Ravin, A.M. Seligman, J. Fine, Polyvinyl pyrrolidone as a plasma expander: Studies on its excretion, distribution and metabolism, *N. Engl. J. Med.* 247 (1952) 921–929.
- [11] X. Liu, Y. Xu, Z. Wu, H. Chen, Poly (N-vinylpyrrolidone)-modified surfaces for biomedical applications, *Macromol. Biosci.* 13 (2013) 147–154.
- [12] G. Song, Y. Lin, Z. Zhu, H. Zheng, J. Qiao, C. He, H. Wang, Strong



- Fluorescence of Poly (N-vinylpyrrolidone) and Its Oxidized Hydrolyzate, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 278–285.
- [13] TemaNord, Food additives in Europe 2000; Status of safety assessments of food additives presently permitted in the EU, *TemaNord.* 560 (2002) 159–162.
- [14] D. Wöhrle, Macromolecular metal complexes: materials for various applications, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 7500–7502.
- [15] R. Selvakumar, S. Kavitha, M. Sathishkumar, K. Swaminathan, Arsenic adsorption by polyvinyl pyrrolidone K25 coated cassava peel carbon from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 67–74.
- [16] S.K. Das, S.K. Saha, A. Das, A.K. Halder, S.N. Banerjee, M. Chakraborty, A study of comparison of efficacy and safety of talc and povidone iodine for pleurodesis of malignant pleural effusions., *J. Indian Med. Assoc.* 106 (2008) 589–590.
- [17] H. Nilsson, A. Fogden, Inkjet print quality on model paper coatings, *Appita J. J. Tech. Assoc. Aust. New Zeal. Pulp Pap. Ind.* 61 (2008) 120.
- [18] Ž. Petronijević, S. Ristić, D. Pešić, A. Šmelcerović, Immobilization of dextransucrase on regenerated benzoyl cellulose carriers, *Enzyme Microb. Technol.* 40 (2007) 763–768.
- [19] E. Antoniou, M. Tsianou, Solution Properties of Dextran in Water and in Formamide, (2012).
- [20] A. Güner, Unperturbed dimensions and the theta temperature of dextran in aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 72 (1999) 871–876.
- [21] A.N. de Belder, *Dextran Handbook*, 2003.
- [22] J.F. Robyt, S.-H. Yoon, R. Mukerjea, Dextransucrase and the mechanism for dextran biosynthesis, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 3039–3048.
- [23] M.G. Fakes, M. V Dali, T.A. Haby, K.R. Morris, S.A. Varia, A.T.M. Serajuddin, Moisture sorption behavior of selected bulking agents used in lyophilized products, *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* 54 (2000) 144–149.
- [24] E. Dickinson, G. Iveson, S. Tanai, Competitive Adsorption in Protein-

- stabilized Emulsions Containing, *Food Colloids Polym. Stab. Mech. Prop.* 113 (1993) 312.
- [25] J.E. Glass, *Polymers in aqueous media: performance through association*, ACS Publications, 1989.
- [26] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Polymer properties*, Elsevier, 1990.
- [27] G. Scatchard, *Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components.*, *Chem. Rev.* 8 (1931) 321–333.
- [28] A.F.M. Barton, *Calculated cohesion parameters*, *CRC Handb. Solubility Parameters Other Cohes. Parameters.* (1991) 183–190.
- [29] C.M. Hansen, *50 Years with solubility parameters—past and future*, *Prog. Org. Coatings.* 51 (2004) 77–84.
- [30] M. Dunkel, *Zeitschr. phys, Chem.* 138 (1928) 42.
- [31] R.F. Fedors, *A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154.
- [32] A.E. Rheineck, K.F. Lin, *Solubility parameter calculations based on group contributions*, *J. Paint Technol.* 40 (1968) 611.
- [33] C.W. Bunn, *The melting points of chain polymers*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 799–819.
- [34] A. Bondi, *Packing density of polymer melts near the glass transition temperature*, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 2 (1964) 3159–3167.
- [35] A.T. DiBenedetto, *Molecular properties of amorphous high polymers. II. An interpretation of gaseous diffusion through polymers*, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 1 (1963) 3477–3487.
- [36] R.A. Hayes, *Relationship of Cohesive Energy Density to Glass Transition Temperatures*, *Appl. Polym. Sci.* 5 (1961) 318.
- [37] P.J. Hoftyzer, D.W. Van Krevelen, *Paper (No. IIIa-15) presented at the International Symposium on Macromolecules of IUPAC*, (1970).
- [38] P.A. Small, *1. appl.*, (1953).

- [39] J.H. Hildebrand, SOLUBILITY., J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 1452–1473.
- [40] C.M. Hansen, The universality of the solubility parameter, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 8 (1969) 2–11.
- [41] H. Burrell, Official Digest, (1955).
- [42] A. Beerbower, L.A. Kaye, D.A. Pattison, Chem. Eng., (1967).
- [43] J.D. Crowley, G.S. Teague Jr, J.W. Lowe Jr, A three-dimensional approach to solubility, J. Paint Technol. 38 (1966) 269–280.
- [44] C.M. Hansen, A. Beerbower, Solubility parameters, Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 2 (1971) 889–910.
- [45] E.B. Bagley, T.P. Nelson, J.M. Scigliano, Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents, J. Paint Technol. 43 (1971) 35–42.
- [46] S. Chen, Polymer miscibility in organic solvents and in plasticizers—a two-dimensional approach, J. Appl. Polym. Sci. 15 (1971) 1247–1266.
- [47] L.F. Henry, Prediction and evaluation of the susceptibilities of glassy thermoplastics to environmental stress cracking, Polym. Eng. Sci. 14 (1974) 167–176.
- [48] D. Hoernschemeyer, The influence of solvent type on the viscosity of concentrated polymer solutions, J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 61–75.
- [49] D.W. van Krevelen, P.J. Hoftyzer, Properties of Polymers: Their Estimation and Correlations with Chemical Structure, Elsevier, 1976.
- [50] K.L. Hoy, Tables of Solubility Parameters, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, (1985).
- [51] K.L. Hoy, New values of the solubility parameters from vapor pressure data, J. Paint Technol. 42 (1970) 76–118.
- [52] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, 1953.
- [53] Z. Sun, W. Wang, Z. Feng, Criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry, Eur. Polym. J. 28 (1992) 1259–1261.

- [54] D. Calloway, Beer-lambert law, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 744.
- [55] R.K. Wanchoo, P.K. Sharma, Viscometric study on the compatibility of some water-soluble polymer–polymer mixtures, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1481–1490.
- [56] J.A. Baird, L.S. Taylor, Evaluation of amorphous solid dispersion properties using thermal analysis techniques, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 396–421.
- [57] N. Gatica, L. Soto, C. Moraga, L. Vergara, Blends of poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) and Dihydric phenols: Thermal and infrared spectroscopic studies. part iv, *J. Chil. Chem. Soc.* 58 (2013) 2048–2052.
- [58] M. Yang, P. Wang, H. Suwardie, C. Gogos, Determination of acetaminophen's solubility in poly (ethylene oxide) by rheological, thermal and microscopic methods, *Int. J. Pharm.* 403 (2011) 83–89.
- [59] M.G. Abiad, O.H. Campanella, M.T. Carvajal, Assessment of thermal transitions by dynamic mechanical analysis (DMA) using a novel disposable powder holder, *Pharmaceutics*. 2 (2010) 78–90.
- [60] H.K. Can, S. Kavlak, S. ParviziKhosroshahi, A. Güner, Preparation, characterization and dynamical mechanical properties of dextran-coated iron oxide nanoparticles (DIONPs), *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* 46 (2018) 421–431.
- [61] S. Abbott, C.M. Hansen, H. Yamamoto, Hansen solubility parameters in practice complete with eBook , software and data, 2013.
- [62] 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.
- [63] E. Antoniou, E. Themistou, B. Sarkar, M. Tsianou, P. Alexandridis, Structure and dynamics of dextran in binary mixtures of a good and a bad solvent, *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 1301–1312.
- [64] R. Ellson, R. Stearns, M. Mutz, C. Brown, B. Browning, D. Harris, S. Qureshi, J. Shieh, D. Wold, In situ DMSO hydration measurements of HTS compound libraries, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 8

- (2005) 489–498.
- [65] B. Kirchner, M. Reiher, The Secret of Dimethyl Sulfoxide– Water Mixtures. A Quantum Chemical Study of 1DMSO– n Water Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6206–6215.
- [66] J. Kiefer, K. Noack, B. Kirchner, Hydrogen bonding in mixtures of dimethyl sulfoxide and cosolvents, *Curr. Phys. Chem.* 1 (2011) 340–351.
- [67] V.M. Wallace, N.R. Dhumal, F.M. Zehentbauer, H.J. Kim, J. Kiefer, Revisiting the aqueous solutions of dimethyl sulfoxide by spectroscopy in the mid-and near-infrared: experiments and Car–Parrinello simulations, *J. Phys. Chem. B.* 119 (2015) 14780–14789.
- [68] K. Rajesh, K.-I. Oh, C. Baiz, Understanding DMSO/Water Interactions, *Res. Week.* (2017).
- [69] B.N. Swanson, Medical use of dimethyl sulfoxide (DMSO)., *Rev. Clin. Basic Pharm.* 5 (1985) 1–33.
- [70] L.E. McGann, M.L. Walterson, Cryoprotection by dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone, *Cryobiology.* 24 (1987) 11–16.
- [71] B.P. Best, Cryoprotectant toxicity: facts, issues, and questions, *Rejuvenation Res.* 18 (2015) 422–436.
- [72] J. Lee, A. Tripathi, Intrinsic viscosity of polymers and biopolymers measured by microchip, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7137–7147.
- [73] H. Mazi, B. Zümreoğlu-Karan, A. Güner, Dextran–rare earth ion interactions. I. Dynamics in aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 323–329.
- [74] L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, 2005.
- [75] A.M. Basedow, K.H. Ebert, W. Feigenbutz, Polymer-solvent interactions: Dextrans in water and DMSO, *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.* 181 (1980) 1071–1080.
- [76] A. Güner, Effects of denaturing agents on the molecular association of dextran. I. Aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 56 (1995) 1561–1565.

- [77] H. Muta, K. Ishida, E. Tamaki, M. Satoh, An IR study on ion-specific and solvent-specific swelling of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel, *Polymer (Guildf)*. 43 (2001) 103–110.
- [78] Y. Luan, G. Xu, G. Dai, Z. Sun, H. Liang, The interaction between poly(vinylpyrrolidone) and reversed micelles of water/AOT/n-heptane, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2003) 110–118.
- [79] P. Tavlarakis, J.J. Urban, N. Snow, Determination of total polyvinylpyrrolidone (PVP) in ophthalmic solutions by size exclusion chromatography with ultraviolet-visible detection, *J. Chromatogr. Sci.* 49 (2011) 457–462.
- [80] L. Türker, A. Güner, F. Yigit, O. Güven, Spectrophotometric behavior of polyvinylpyrrolidone in aqueous and nonaqueous media (I), *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990) 337–344.
- [81] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, *CRC handbook of basic tables for chemical analysis*, CRC press, 2010.
- [82] J. Muzikár, T. Van De Goor, B. Gaš, E. Kenndler, Extension of the application range of UV-absorbing organic solvents in capillary electrophoresis by the use of a contactless conductivity detector, *J. Chromatogr. A.* 924 (2001) 147–154.
- [83] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, P. Pvp, R.S. Chem-, Polyvinylpyrrolidone ( PVP ) in nanoparticle synthesis To cite this version : HAL Id : hal-01217114, *R. Soc. Chem.* 44 (2015) 17883–17905.
- [84] K. Sivaiah, H. Rudramadevi, S. Buddhudu, G.B. Kumar, A. Varadarajulu, Structural, thermal and optical properties of Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>: PVP polymer films, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 48 (2010) 658–662.
- [85] B. Van Eerdenbrugh, L.S. Taylor, Molecular weight effects on the miscibility behavior of dextran and maltodextrin with poly (vinylpyrrolidone), *Pharm. Res.* 29 (2012) 2754–2765.
- [86] E.M.M. Abdelrazek, A.M. Abdelghany, S.I. Badr, M.A. Morsi, Structural, optical, morphological and thermal properties of PEO/PVP blend

- containing different concentrations of biosynthesized Au nanoparticles, *J. Mater. Res. Technol.* 7 (2017) 419–431.
- [87] R.P. Chauhan, R. Mathur, G. Singh, A. Kaul, N. Bag, S. Singh, H. Kumar, M. Patra, A.K. Mishra, Evaluation of folate conjugated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for scintigraphic/magnetic resonance imaging, *J. Biomed. Nanotechnol.* 9 (2013) 323–334.
- [88] H. Muta, K. Ishida, E. Tamaki, M. Satoh, An IR study on ion-specific and solvent-specific swelling of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel, *Polymer (Guildf)*. 43 (2001) 103–110.
- [89] B. Li, M. Wen, W. Li, M. He, X. Yang, S. Li, Preparation and characterization of baicalin-poly-vinylpyrrolidone coprecipitate, *Int. J. Pharm.* 408 (2011) 91–96.
- [90] S.Y. Chan, Y.Y. Chung, X.Z. Cheah, E.Y.L. Tan, J. Quah, The characterization and dissolution performances of spray dried solid dispersion of ketoprofen in hydrophilic carriers, *Asian J. Pharm. Sci.* 10 (2015) 372–385.
- [91] E. Fathi, N. Atyabi, M. Imani, Z. Alinejad, Physically crosslinked polyvinyl alcohol-dextran blend xerogels: Morphology and thermal behavior, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 145–152.
- [92] K. Imamura, A. Fukushima, K. Sakaura, T. Sugita, T. Sakiyama, K. Nakanishi, Water sorption and glass transition behaviors of freeze-dried sucrose-dextran mixtures, *J. Pharm. Sci.* 91 (2002) 2175–2181.
- [93] M. Jakić, Miscibility of Poly(Vinyl Chloride) with Poly(Ethylene Oxide) of Different Molecular Weights, *Chem. Biochem. Eng. Q. J.* 30 (2016) 61–71.
- [94] L.A. Utracki, Glass transition temperature in polymer blends, *Adv. Polym. Technol. J. Polym. Process. Inst.* 5 (1985) 33–39.