

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ÇOKLU KATYON ORTAMINDA POLİELEKTROLİT FAZ GEÇİŞ
DİNAMİĞİNİN IŞIK SAÇILIMI YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Gökhan ÖZYAMAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EKİM 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ÇOKLU KATYON ORTAMINDA POLİELEKTROLİT FAZ GEÇİŞ
DİNAMİĞİNİN IŞIK SAÇILIMI YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Gökhan ÖZYAMAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EKİM 2020

ANTALYA

ÖZET

ÇOKLU KATYON ORTAMINDA POLİELEKTROLİT FAZ GEÇİŞ DİNAMİĞİNİN IŞIK SAÇILIMI YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Gökhan ÖZYAMAN

Yüksek Lisans, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

EKİM 2020; 26 sayfa

Polielektrolitler suda iyonlaşarak çözünen polimer yapılarıdır. Tüm yaşam formlarında bulunan, biyoteknoloji, gıda ve ilaç endüstrisinde sıklıkla kullanılan polielektrolitlerin faz durumları, polimer yoğunluğu, çözücü çeşidi, iyon-tuz yoğunluğu ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır. Zincir yapısından dolayı entropik durumları ve ortamdaki elektrostatik Coulomb kuvvetlerden dolayı uzun menzilli etkileşimler, polielektrolitlerin faz yapısını ve faz geçiş dinamiğini karmaşık hale getirmektedir. Bu tezde esnek bir polielektrolitin çoklu katyon ortamında yoğunluğa ve sıcaklığa bağlı olan faz diyagramı ve faz geçiş dinamiği deneysel olarak çalışılmıştır.

Bu çalışmanın ilk bölümünde, suda çözünebilen ve esnek polielektrolit olan sodyum polistiren sülfonat (NaPSS) baryum klorür ($BaCl_2$) tuzuyla oluşturduğu ikili çözelti sisteminin sıcaklığa bağlı faz geçiş diyagramı deneysel olarak ölçülmüş ve faz geçiş dinamikleri farklı polielektrolit yoğunluklarında araştırılmıştır. İkinci bölümde ise, sistemdeki iyon çeşitliliği artırılarak NaPSS, $BaCl_2$ sistemine ek olarak, sodyum klorür (NaCl) tuzu eklenmiş ve oluşan üçlü çözelti sistemin fazları ve faz geçiş dinamiği çalışılmıştır.

Çözeltilerin ışık geçirgenliği ölçülerek faz diyagramı çıkarıldıktan sonra kritik sıcaklık etrafında farklı ani soğutma derecelerinde meydana gelen faz geçiş dinamiği Küçük Açılı Işık Saçılımı deneysel yöntemiyle detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen veriler ve görüntülerin analizi Labview programıyla yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonrasında milimolar düzeyindeki iyon yoğunluğunun faz diyagramını değiştirdiği görülmüştür. Hem ikili ve hem de üçlü sistemde ani soğuma adımlarının faz dinamiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bulgular sonucunda faz geçişlerinin baskın bir yoğunluk popülasyonunun büyümesi ile meydana gelmediği, hem ikili hem de üçlü sistemde bir araya gelen polielektrolitlerin kritik bir büyüklüğe ulaşmadan her ölçekte faz geçişini tamamladığı görülmüştür. Yüksüz polimer sistemlerini açıklayan faz geçiş teorileri, polielektrolit faz geçişini açıklamakta eksik kalmaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Faz geçiş dinamiği, Görüntü analizi, Polielektrolit, Küçük açılı ışık saçılımı

JÜRİ: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Prof. Dr. Rıza ERDEM

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHASE TRANSMISSION DYNAMICS IN MULTIPLE CATION ENVIRONMENT BY LIGHT SCATTER METHOD

Gökhan ÖZYAMAN

M.Sc. DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Deniz KAYA

OCTOBER 2020; 26 pages

Polyelectrolytes are polymers that dissolve in water by ionization. Polyelectrolytes are ubiquitous in all life forms and are frequently used in biotechnology, food and pharmaceutical industries. The phase diagrams of polyelectrolytes depend on concentration of polymer, type of the solvent, salt and ion concentration and temperature. Entropy due to its chain conformation and Coulomb electrostatic forces in the polar solvent environment make the study of the phase structures and phase transition dynamics complicated. In this thesis, phase diagram and phase transition dynamics of flexible polyelectrolyte in a multi-cation environment have been studied experimentally.

In the first part of the study, phase diagram of a system of water soluble flexible polyelectrolyte Sodium PolyStyrene Sulfonate (NaPSS) and divalent salt Barium Chloride (BaCl_2) has been measured and the dynamics of phase transition has been investigated at various polyelectrolyte concentrations. In the second part, Sodium Chloride (NaCl) salt has been added to the dual system. Phase diagram and the dynamics of phase transition of this tertiary system has been studied.

The phase diagram was constructed by measuring the light transmission of the solutions and the dynamics of phase transition at various temperature quenches around the critical temperature has been investigated thoroughly by the Small Angle Light Scattering method. Data and image analysis have been accomplished by codes written in the LabView program.

After the performed experiments salt concentration at millimolar level has been found to change the phase diagram. The effect of temperature quenches on the dynamics of phase diagrams have been studied in both double and tertiary systems. The phase change in both systems do not evolve via the dominant concentration population with a critical size, but the phases grow at each size simultaneously. The current phase transition theories of neutral polymer systems fail to explain this outcome of polyelectrolyte phase transition.

KEYWORDS: Dynamics of Phase Transition, Image Analysis, Polyelectrolytes, Small Angle Light Scattering

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Deniz KAYA

Prof. Dr. Rıza ERDEM

Asst. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL

ÖNSÖZ

Çoklu katyon ortamında polielektrolit faz geçiş dinamiğinin ışık saçılması yöntemiyle incelenmesi başlıklı yüksek lisans tezi araştırmam Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü opto-elektronik laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Çalışmalarım sırasında örnek hazırlama, ölçüm, analiz çalışmaları ve veri yorumlarında bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, sorularımda kendilerine gittiğimde daha çok soru sormamı sağlayacak bilgiyle bilimsel olarak gelişmemi sağlayan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA ve Dr. Öğr. Üyesi Şerafettin YALTKAYA 'ya teşekkür ederim. Ayrıca tezin son haline gelmesinde kıymetli katkılarını esirgemeyen tez jürim Prof. Dr. Rıza ERDEM ve Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL'e teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her anında bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aile fertlerim babam Erdoğan ÖZYAMAN, annem Sevim ÖZYAMAN ve abim Ferdi ÖZYAMAN'a sonsuz sevgi, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	i
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerler	1
1.2 Polielektrolitler	2
1.3 Polistiren	3
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1 Faz Geçişleri	4
2.2 Spinodal Ayrışma	4
2.3 Çekirdeklenme ve Büyüme	5
2.4 Işık Saçılması Yöntemi	5
3. MATERYAL VE METOT	8
3.1 Sarf Malzemeler ve Örnek Hazırlama	8
3.2 Sıcaklığa Bağlı Faz Diyagramının Edilmesi	8
3.3 Küçük Açılı Işık Saçılması	9
3.4 Labview	10
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	11
4.1 BaCl ₂ -NaPSS Çözeltilerinde Sıcaklığa Bağlı Faz Geçiş Eğrisi	11

4.2 NaCl-NaPSS-BaCl ₂ Çözeltilerinde Sıcaklığa Bağlı Faz Geçiş Eğrisi.....	13
4.3 Küçük Açılı Işık Saçılması.....	14
4.4 Işık şiddeti ve Dalga Vektörü Verileri.....	15
5.SONUÇLAR.....	21
6.KAYNAKLAR.....	22
7.EKLER.....	24
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Çoklu Katyon Ortamında Polielektrolit Faz Geçiş Dinamiğinin Işık Saçılımı Yöntemi ile İncelenmesi ” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

02/10/2020

Gökhan ÖZYAMAN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat celsius
$\text{m}\Omega.\text{cm}$	: Miliohm. santimetre
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
g/mol	: Gram/Mol
ml	: Mililitre
M_n	: Sayıca Ortalama Moleküler Ağırlığı
M_w	: Kütlece Ortalama Mol Kütlesi
μl	: Mikrolitre

Kısaltmalar

BaCl_2	: Baryum Klorür
NaCl	: Sodyum Klorür
NaPSS	: Sodyum Polistiren Sülfonat
R_{θ}	: Rayleigh Oranı
r	: Saçılan Işığın İzlediği Uzaklık
I_0	: Gelen Işığın Şiddeti
i_{θ}	: Birim Hacim Başına Işık Şiddeti
n	: Kırılma İndis
N_A	: Avagadro sayısı
n_0	: Çözücünün Kırılma İndisi
λ	: Işığın Dalga Boyu;
n	: Çözeltilinin Kırılma İndisi;
c	: Çözünenin Derişimi
τ	: Bulanıklık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.a Doğrusal zincirin fiziksel tasviri	1
Şekil 1.1.b Dallanmış zincirin fiziksel tasviri	1
Şekil 1.1.c Çapraz bağlı zincirlerin fiziksel tasviri	1
Şekil 1.2.a Polielektrolit olan sodyum polistren sülfonat yapısı şematik gösterim	2
Şekil 1.2.b Çözelti içindeki sodyum polistren sülfonat'ın fiziksel tasviri	2
Şekil 1.3 Polistiren halkasına yapılan sülfolama, lityumlama, açilleme, klorometilasyon, nitrolama ve halojenleme kimyasal tepkimelerinin sırasıyla şematik gösterimi	3
Şekil 2.3 Üst kritik çözelti sıcaklığını veren faz diyagramı	5
Şekil 3.2.a Sıcaklık eğrisine bağlı faz geçiş eğrisin elde edilmesi için deneysel düzenek	8
Şekil 3.2.b Sıcaklık eğrisine bağlı faz geçiş eğrisinin elde edilmesi için deneysel düzeneğin şematik gösterimi	8
Şekil 3.3.1.a Örnek haznesi, 65°C'de bileşim berrak halde	9
Şekil 3.3.1.b Oda sıcaklığına çökelmiş bileşim, bulanık	9
Şekil 3.3.2 Küçük açılı ışık saçılması deney düzeneği	10
Şekil 3.4.a Sıcaklığa eğrisine bağlı faz geçiş eğrisinin elde edilmesinde kullanılan Labview programının ara yüzü	10
Şekil 3.4.b Labview programının blok diyagramı	10
Şekil 4.1.1 1 g/L NaPSS 30 mM BaCl ₂ çözeltisinin sıcaklık-foto dedektör-fiber optik sensörden okunan değerlerin zamana göre değişim grafikleri	11
Şekil 4.1.2 1 g/L NaPSS 30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin sıcaklık-foto dedektör-fiber optik sensörden okunan değerlerin zamana göre değişim grafikleri zaman grafiği	11
Şekil 4.1.3 Fiber optik sensör ve foto diyot detektörden elde edilen verilerin karşılaştırılması	12
Şekil 4.1.4 NaPSS-BaCl ₂ çözeltilerinde sıcaklığa bağlı faz geçiş diyagramı	13

Şekil 4.2 NaPSS-BaCl ₂ çözeltilerinin sıcaklığa bağlı faz geçiş eğrisi mavi renkte, NaCl-NaPSS-BaCl ₂ çözeltilerinin sıcaklığa bağlı faz geçiş eğrisi kırmızı renkte verilmiştir.....	14
Şekil 4.3.1.a Monokromatik olarak yakalanmış saçılma görüntüsü.....	14
Şekil 4.3.1.b Labview programıyla renklendirilmiş saçılma görüntüsü.....	14
Şekil 4.3.2.a Küçük açılı ışık saçılması deneyi başlamadan önce perdedeki görüntü.....	15
Şekil 4.3.2.b Örnek hücresi hazneye koyulduktan 12 saniye sonra oluşan saçılma görüntüsü.....	15
Şekil 4.3.2.c 24. saniyede merkez dışındaki saçılmaların artışı.....	15
Şekil 4.3.2.d 36. saniyede merkez dışındaki saçılmanın artışı.....	15
Şekil 4.3.2.e Faz geçişinden sonra saçılmanın daha geniş bir açıya ulaştığı an.....	15
Şekil 4.4.1.a 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$	16
Şekil 4.4.1.b 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=9^{\circ}\text{C}$	16
Şekil 4.4.1.c 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=18^{\circ}\text{C}$	16
Şekil 4.4.2.a 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$	17
Şekil 4.4.2.b 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=9^{\circ}\text{C}$	17

Şekil 4.4.2.c 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$	17
Şekil 4.4.3.a 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=4\text{ }^{\circ}\text{C}$	18
Şekil 4.4.3.b 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=9\text{ }^{\circ}\text{C}$	18
Şekil 4.4.3.c 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$	18
Şekil 4.4.4.a 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=4\text{ }^{\circ}\text{C}$	19
Şekil 4.4.4.b 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=9\text{ }^{\circ}\text{C}$	19
Şekil 4.4.4.c 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl ₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi $\Delta T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$	19

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 30 mM BaCl ₂ ve 2, 1, 0,5, 0,25 ve 0,125 g/L 'lik NaPSS çözeltilerinin faz geçiş sıcaklıkları.....	12
Çizelge 4.2 5 mM NaCl içerisinde hazırlanmış 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 g/L 'lik NaPSS ve 30 mM BaCl ₂ çözeltilerinin faz geçiş sıcaklıkları.....	13
Çizelge 4.3. Polielektrolit-tuz yoğunluklarının ve bileşimin faz değişim sıcaklığından belirlenmiş aralıklara düşürüldüğü (ΔT) değerlerini içeren farklı deneylerin numaralandırılması.....	15

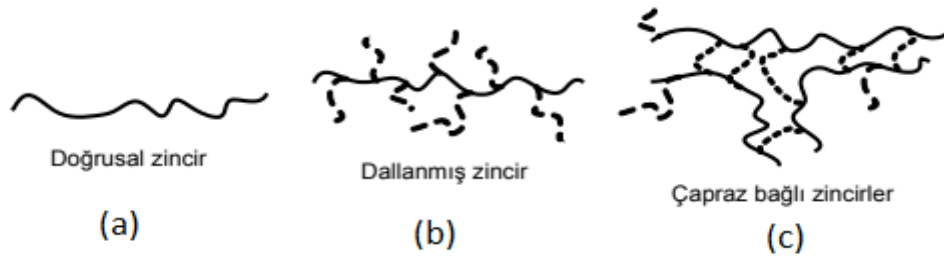
1. GİRİŞ

1.1 Polimer

Eski Yunancada ‘poly’ bir çok ve ‘meros’ parça anlamına gelir. İlk kez polimer kelimesi kimyager Jons Jacob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Daha sonra kovalent bileşikler ve zayıf moleküler kümeler arasındaki farkı belirlemediği için, bu tanıma şüphe ile bakıldı. Çünkü Nobel kimya ödüllü Hermann Staudinger'ın polimer olarak adlandırdığı polikondensasyon ürünleri, elementel bileşim yönünden, başlangıç monomerlerinden farklıdır. Wallace Carothers'ın polimer tanımına göre bir polimer -R-R-R-R- şeklinde tarif edilen bir yapıdır. R'ler bağımsız olarak var olamayan radikalleri gösterir (Beşergil 2008). Çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makro moleküle polimer adı verilir. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle bağ yaparlar ve polimer molekülüne dönüşürler (Saçak 1998).

Canlı yaşamında önemli bir yer kaplayan polimerler, endüstriyel olarak üretime başladıktan sonra her alanda karşımıza çıkan bir malzeme olmuştur. Doğal polimerlere örnek olarak; proteinler (kollajen, jelatin, elastin, aktin, vb), polisakkaritler (selüloz, nişasta, dekstran, kitin, vb) ve nükleotidler (Deoksiribo Nükleik Asit ve Ribo Nükleik Asit) verilebildiği gibi biyolojik kökenli makro moleküller olan pamuk, yün, doğal kauçuk da listeye eklenebilir. Doğal olarak bulunan polimerler, sentetik olanlara nazaran çok daha karmaşık yapıya sahiptirler. Endüstriyel kullanıma kauçuk, selüloz ve nişasta kullanılarak başlanmıştır. Endüstriyel üretiminden önce doğal kauçuğun Güney Amerika yerlileri tarafından kullanıldığı bilinmekteydi. Kauçuk kükürt ile işlenip daha kullanışlı hale getirilerek su geçirmez ayakkabılara ve lastiklere dönüştü. Selüloz; suni ipek, barut ve fotoğraf filmi yapımında kullanıldı. Selüloz asetat, polivinil klorür, polimetil metakrilat ve polistiren 1920 ve 1930 yılları arasında endüstriyel üretimine başlanan sentetik polimerlerdir. Polimerler bilim ve mühendislik alanlarında oldukça popüler olarak araştırılan malzemelerdir. Kimya, biyoloji, fizik, tıp, biyofizik, biyokimya, moleküler biyoloji, malzeme bilimi, uzay teknolojisi ve tarımsal araştırmalarda da polimerlerin faz durumları ve faz durum kararlılığı çok önemlidir.

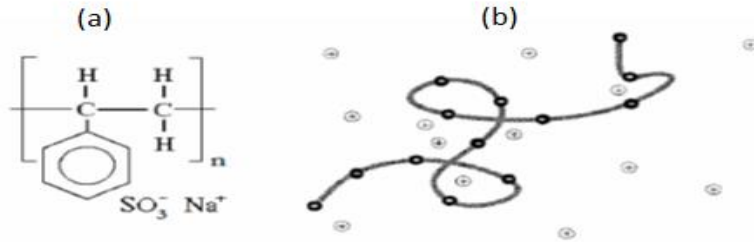
Polimerlerin kaynağına, termal özelliklerine, sentez yöntemlerine, kimyasal yapılarına ve zincir şekillerine göre birçok farklı sınıflandırılması mevcuttur. Polimerler zincirlerin şekillerine göre yapısal sınıflandırması; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak yapılmaktadır (Basan 2001; Baysal 1994; Saçak 1998; Beşergil 2009)(Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Polimer zincirleri a) Doğrusal zincir; b) Dallanmış zincir; c) Çapraz bağlı zincirlerin fiziksel tasviri (Beşergil 2009)

1.2. Polielektrolitler

Polielektrolitler, iyonlaşabilen gruplara sahip polimer zincirlerinden oluşur. Su gibi polar çözeltilerde polimer ve karşıt iyonlar iyonlaşıp ayrışırlar (Barrat and Joanny, 1996). Polielektrolit çözeltilerinin termodinamik ve dinamik özellikleri çoklu korelasyonlar içerdiği için karışıktır (Radeva 2001; Forster 1990, Muthukumar 2002, 2004, 2017)

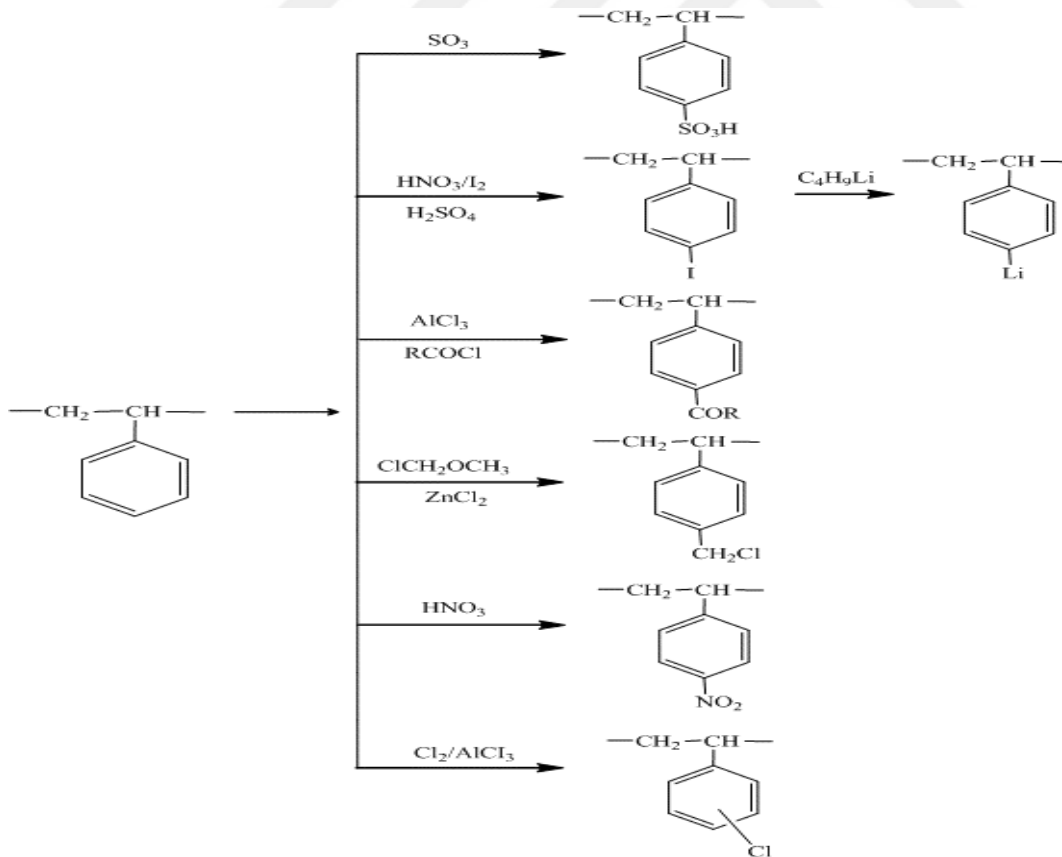


Şekil 1.2 Polielektrolit olan sodyum polistren sülfonat yapısı; **a)** şematik gösterim; **b)** Çözelti içindeki fiziksel tasviri (Radeva 2001)

Buna karşılık, polielektrolit sistemler çok farklı ortamlarda faz kararlılığı içinde bulunurlar. Sentetik polimerler, DNA, RNA, proteinler ve virüsler bu kararlılığa örnek olarak verilebilir (Barrat vd. 1996; Narh vd. 1993, Desai vd. 1997; Ferrari vd. 1992; Forman vd. 2004; Friedhoff vd. 1998; Kusumoto vd. 1998; Rivas vd. 2000; Fulmer vd. 1981; Mukherjee vd. 1993) Örnek olarak verilen polielektrolit sistemlerin, özel etkileşimlerini incelemekten önce, genellenebilir özelliklerini incelemek problemin karmaşıklığını anlamak için önemlidir. Genellenebilir özelliklerin başında, zincir bağları ve Coulomb (elektrostatik) etkileşiminden doğan uzun menzilli korelasyonların varlığı gelmektedir (Muthukumar 2017, 2004, 2002; Liu vd. 2003; Takahashi vd. 2001). Ferrari vd. (1992); Kusumoto vd. (1998); Fulmer vd. (1981); Jing vd. (1998) sert, silindirik ve küresel olarak tanımlanabilen DNA, FtS protein, F-actin protein vb. biyolojik makromoleküllerin faz sistemlerini detaylıca çalışmışlardır. Çalışmalarında esnek ve çubuksu polielektrolitlerde elektrostatik etkileşimlerin sistem üzerinde daha az etkisi olduğunu bulmuşlardır. Esnek polielektrolitlerin, özellikle polielektrolit ve tuz sistemlerinin faz geçiş dinamiğinin araştırma sayısı, yüksüz polimer sistemlerde çalışılan faz geçişlerine göre çok azdır (Sedlak 1992, 1996, 1999; Prabhu vd. 2001; Kanai vd. 2007). Bu çalışmalarda yüksek derişimli tuz ve polielektrolit çözeltilerinde elektrostatik etkileşimin kısa menzilli olduğu anlaşılmıştır. Bu tez çalışması, polielektrolitlerin ortamda bulunan karşıt iyonlar dolaylı meydana gelen uzun menzilli korelasyonların faz durumunu nasıl etkilediğini anlamaya yöneliktir.

1.3. Polistiren

Polistiren, bir eczacı olan Eduad Simon tarafından Berlin'de 1839 yılında keşfedilmiştir. Simon, sığla ağacı (*liquidambar orientalis*) reçinesini damıtarak elde ettiği yağa, stirol adını verdi. Günler sonra stirol monomerinin muhtemelen oksitlenmeye bağlı olarak sertleştiğini ve yine kendisinin stirol oksit adını verdiği bir jele dönüştüğünü gözlemledi. Polistiren renksiz, suya dayanıklı ve yüksek dielektrik özelliğine sahip olan doğrusal bir polimerdir. Polistiren stirenin polimerleşmesinden elde edilir ve işleniş şekline göre; antişok (HIPS), kristal (GPPS), köpük (EPS) olarak sınıflandırılır. Polistiren yapısındaki benzen halkası sayesinde aromatik bir polimerdir ve bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir. Polistiren asitlere ve bazlara karşı birçok polimerden daha dayanıklıdır. Yüksek dielektrik özelliği, polistirenlerin optik camlar ve optik cihazlar yapımında kullanılmasına olanak tanır. Isı ile kolay şekil alabilen termoplastik oluşu tek kullanımlık kaşık, çatal, bıçak, bardak, tabak, yoğurt ve ayran kaplarında kullanımını yaygınlaştırmıştır. Petri kapları, pipetler, test tüpleri gibi birçok laboratuvar malzemesi olarak kullanılması, UV ışınlarına karşı dirençli oluşu kolay sterilizasyon olanağı sunar. Ucuz maliyeti nedeniyle beyaz eşya ve elektronik ürünlerin hem ambalajında hem de aksamında kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe ise beton güçlendiricisi olarak kullanılır. Sülfonasyon işleminden geçen polistiren hiperkalemi hastalığı (kalsiyum fazlalığı) tedavisinde ve potasyum tutucu olarak tıpta kullanılmaktadır. Polistirenin aromatik halkasına yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından sülfolama, lityumlama, açilleme, klorometilasyon, nitrolama ve halojenleme (klorlama) sırasıyla Şekil 1.3'de verilmiştir. Aromatik halkaya sülfolama reaksiyonu ile yüksüz polimer olan polistiren, suda çok iyi çözünebilen sodyumpolistirensülfat polielektrolitine dönüşür.



Şekil 1.3 Polistiren halkasına yapılan sülfolama, lityumlama, açilleme, klorometilasyon, nitrolama ve halojenleme kimyasal tepkimelerinin sırasıyla şematik gösterimi

2.KAYNAK TARAMASI

2.1.Faz geçişleri

Moleküllerin karşılıklı düzeninde ve maddenin termodinamik özelliklerinde bir değişme meydana getiren değişimlere faz geçişi denir. Birinci dereceden faz geçişleri iç enerji (E) ve özgül hacim (V) değişimlerinde kesiklikler olan geçişlerdir. Bu geçişler, ısı oluşmasını veya soğurulmasını gerektiren geçişlerdir. Bunlar, erime, buharlaşma, süblimleşme ve bir kristal halin diğerine dönüşmesini kapsar. Dengede, fazların molar ve özgül termodinamik potansiyelleri eşittir. Bu nedenle, birinci dereceden geçişler sırasında termodinamik potansiyel sürekli bir şekilde değişir ama onların türevleri yani

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T, -\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_P, \quad (2.1)$$

bir sıçrama yapar. Denklemden $\bar{G}$ Gibbs serbest enerjisini, P basıncı, T sıcaklığı, V hacmi, S entropiyi ifade etmektedir. Entropinin sıçrama yaptığı sıcaklıkta, entropinin değişimi ΔS , geçiş ısının mutlak sıcaklığa oranına yani Entalpideki değişimin sıcaklığa oranına, $\Delta H/T$ eşittir. İkinci dereceden faz geçişleri iç enerjinin ve özgül hacmin düzgün bir şekilde değiştiği geçişlerdir. Bu geçişte ısı çıkmaz veya soğurulmaz fakat iç enerjinin ve hacmin birinci türevleri yani ısı kapasitesi $(\partial H/\partial T)_V$ ve sıkıştırılabilirlik $(\partial V/\partial P)_T$ geçiş noktasında sıçrama şeklinde değişir. Başka bir deyişle, ikinci dereceden geçiş noktasında sadece termodinamik potansiyel sürekli değil aynı zamanda onların birinci türevleri $(\partial \bar{G}/\partial P)_T$ ve $(\partial \bar{G}/\partial T)_P$ de süreklidir. Bununla beraber onların ikinci türevleri,

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T; \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P; \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} = \frac{\bar{C}_P}{T}, \quad (2.2)$$

bir sıçrama gösterir, yukarıdaki formülde C_p sabit sıcaklıktaki ısı sığası temsil etmektedir (Stanley 1971). Yüksek sıcaklıklarda karışmış olan çözeltiler, soğutulunca spinodal ayrışma, çekirdeklenme ve büyüme olarak iki ayrı faza ayrışabilirler. Bu iki tip faz geçiş sınıfını belirleyen faktörler çözelti yoğunluğuna ve soğuma adımının büyüklüğüdür.

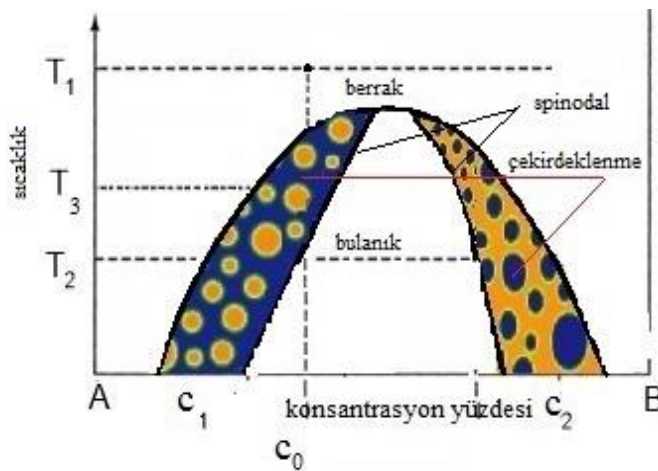
2.2.Spinodal Ayrışma

Spinodal ayrışma, yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bileşimin, anlık sıcaklık düşüşü sonrası kararlılığını kaybetmesiyle ortaya çıkar. Bu ayrışma, ayrışma sonucu ortaya çıkan fazların daha düşük enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Ayrışma sonucu meydana gelen homojen dağılım göstermiş iki farklı fazın bir arada bulunma durumudur. Bir fazın kararsız olması, yoğunluk dalgalanmalarının daha düşük enerjili fazlar ortaya çıkarmasına sebep olur. Bu ayrışma sistemin enerjisini düşürdüğü için kendiliğinden ilerlemeye devam eder. Yüksüz polimerlerin faz değişim ve geçiş dinamikleri uzun yıllar çalışılmıştır. Faz diyagramının en üst seviyesinde bulunan kritik sıcaklık değerinde yapılan faz geçişleri spinodal ayrışma eğilimi gösterir (Strobl 1997; Gunton 1983). T_1 sıcaklığındaki ve C_0 yoğunluğundaki bileşim T_2 sıcaklığına ani soğutulduğunda sistem dengesiz bir hal alır (Şekil 2.3). Tek fazlı homojen karışım tek bir fazdan iki fazlı homojen karışıma ayrılma eğimindedir. Spinodal ayrışmanın erken evrelerinde, yoğunlukta meydana gelen büyük dalga boyu dalgalanmaları üstel olarak büyür, bu arada küçük dalga boyu dalgalanmaları ise sönümlenir. Sistemin baskın ayrışma büyüklüğünü belirleyen baskın saçılma dalga vektörü $q_{\max}$, sıcaklık düşüş büyüklüğüne, ΔT 'ye

bağlıdır. Son evrelerde ise, oluşan heterojen yapılar, hidrodinamik kuvvetlerin etkisiyle birleşirler.

2.3.Çekirdeklenme ve Büyüme

Spinodal ayrışmanın tersine, eğer sistem kararlı durumdan yarı kararlı duruma geçerse, çekirdeklenme ve büyüme olayı gerçekleşir. Çekirdeklenme ve büyümede kararlı bir faz oluşması için, kritik büyüklüğün geçilmesi gerekir. Sistem bu kritik büyüklüğe ulaşana kadar faz ayrışması gözlemlenmez ve bu zaman aralığına çekirdeklenme zamanı denir. Çekirdeklenme zamanı, $e^{1/\Delta T^2}$ ile orantılıdır. Şekil 2.3'deki C_0 yoğunluğuna sahip bileşim T_1 sıcaklığından T_3 sıcaklığına soğutulduğunda sistem yarı kararlıdır ve bu durum çekirdeklenme ve büyümeye bir örnektir. Çekirdeklenme ve büyümenin son evreleri, spinodal ayrışmanın son evreleri gibidir.



Şekil 2.3 Üst kritik çözelti sıcaklığını veren faz diyagramı

2.4. Işık Saçılması Yöntemi

Işık, maddeyle etkileşime girdiğinde, ışığın doğrultusunda sapma meydana gelebilir. Bu olaya saçılma denir. Madde veya molekül tarafından saçılan ışığın dalga boyu (λ), madde üzerine gelen ışıkla aynı dalga boyuna sahipse elastik saçılma, farklı ise elastik olmayan saçılma adı verilir. Işığın saçılma yönleri gönderilen maddenin boyutuna bağlıdır (D). Çok küçük boyutlarda saçılma her yönedir ve bu saçılmaya Rayleigh Saçılmasıdır ($\lambda > D$). Maddenin boyutu büyüdükçe saçılan ışığın yönü ışığın geliş yönüyle aynı olur ve Mie Saçılması olarak adlandırılır ($\lambda \sim D$). Işık, madde veya molekül tarafından soğurulabildiği gibi hem soğurulma ve hem saçılma aynı anda meydana gelebilir. Gaz fazında tüm moleküller birbirinden diğer fazlara nazaran daha fazla uzaklıklarda bulunurlar. Bu yüzden, her molekül ışık kaynağı gibi davranır. Düşük basınçlardaki gazların ışık saçılma özelliğini inceleyen John William Strutt Rayleigh 1871 yılında Θ açısında yansıyan ışığın kesri

$$R_{\theta} = \frac{i_{\theta} r^2}{I_{\theta}}, \quad (2.3)$$

şeklinde dir. I_0 , gelen ışığın şiddeti; i_0 , gelen ışık doğrultusundan Θ açısıyla saçılan ışığın sistemin birim hacmi başına şiddeti ve r , sistemin merkezine göre saçılan ışığın izlediği (dedektör) uzaklığıdır. Ancak sıvı halde moleküller gaz haline kıyasla daha düzenli halde bulunurlar. Aynı düzende bulunan moleküller aynı fazda titreşim yaparlar. Bu da saçılan ışık

dalgaları arasında bir girişime neden olur. Bundan dolayı sıvılarda gaz fazına kıyasla saçılan ışığın şiddetinde düşme görülür. Işık saçılması yöntemiyle polimerin ortalama molekül kütlesi (M_w) bulunabilir. Yöntem aynı zamanda polimer zincirlerinin çözeltideki boylarının hesaplanmasına yönelik bilgiler de verir. Çözeltilerde, sıvılardaki gibi benzer durum bulunsa da çözeltinin derişimi önemlidir. Bu çözücünün kırılma indisi ve polimerin diferansiyel kırılma indisi, yani derişimle kırılma indisi değişiminin (dn/dc) bilinmesi gerekir. Peter Debye çözeltilerin ışık saçma özelliğini 1944 yılında incelemiş ve gelen ışığın dalga boyundan daha küçük moleküllerin bulunduğu bir çözeltide Rayleigh oranını aşağıdaki gibi bulmuştur:

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 (n - n_0)^2 \frac{RT}{c \left(\frac{d\pi}{dc} \right)_T} (1 + \cos^2 \theta), \quad (2.4)$$

n , sistemin kırılma indisi; N_A , Avagadro sayısı; n_0 , çözücünün kırılma indisi; λ ışığın dalga boyu; n , çözeltinin kırılma indisi; c , çözünenin birim hacim başına kütlece derişimi. Gönderilen ışığın şiddeti, çözeltiden geçtikten sonra saçılma nedeniyle azalır. Işığın şiddetindeki azalmanın derecesi bulanıklığa (τ , türbidite) ve sistem içerisindeki aldığı yola (x) bağlıdır. Aşağıdaki Lambert-Beer yasasıyla verilmiştir.

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\tau x} \text{ veya } \tau = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_1}, \quad (2.5)$$

Eğer saçılmaya neden olan taneciklerin boyutları, gelen ışığın dalga boyundan küçükse bulanıklık;

$$\tau = \frac{16}{3} \pi R_{\theta} \quad (\lambda > D), \quad (2.6)$$

saçılma sabitine bağlanır. Çizgisel Cahn Hilliard teorisi, yoğunluk değişimine bağlı ışık şiddeti değişimini açıklayarak yüksüz polimer sistemlerindeki faz geçişinin erken evrelerinin araştırılmasında kullanılmıştır (Cahn vd. 1958; Cook 1970; Gunton 1983). Burada dalga vektörüne ve zamana bağlı ışık saçılımı

$$I(q, t) = I_s(q) + [I(q, 0) - I_s(q)] \exp [2R(q)t], \quad (2.7)$$

$I_s(q)$ stabil sistemin saçılma ışık şiddeti, $R(q)$ büyüme oranıdır ve

$$R(q) = -Mq^2 \left(\frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2} + 2q^2 \right), \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. M moleküllerin akışkanlık sabiti, f_m karışımın ortalama alan serbest enerji değeri. Saçılma vektörü ise;

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin(\frac{\theta}{2})}, \quad (2.9)$$

λ gelen ışığın dalgaboyu, θ saçılma açısıdır. Görünen Difüzyon sabiti, D_{app} , şu formülle hesaplanabilir;

$$D_{app} = -M \frac{\partial^2 f_m}{\partial \phi^2}, \quad (2.10)$$

DeGennes ortalama alan teorisinden de görünen difüzyon sabiti şu şekillerde yazılabilir.

$$D_{app} = \frac{R(q)}{q^2} \Big|_{q=0} = D_c \frac{\partial^2 f_m}{\partial \Phi^2} = D_c \left(\frac{\chi - \chi_s}{\chi_s} \right). \quad (2.11)$$

D_c öz-difüzyon sabiti, χ etkileşim parametresi, χ_s ise spinodal sıcaklıktaki χ değeridir. Bu denklemlerden anlaşılacağı gibi öz-difüzyon sabiti, moleküllerin akışkanlık sabiti değerine eşittir; $D_c = -M$. Denklem 2.3'in saçılma dalga vektörüne göre türevi, sistemin saçılma vektör değerini, q_{max} , ve bu değere denk gelen saçılma şiddeti değerini verir.

$$\Lambda = \frac{1}{q_{max}}, \quad (2.12)$$

$$q_{max}(t = 0) = \sqrt{\frac{D_{app}}{4Mk}} = \sqrt{\frac{\chi - \chi_s}{4k\chi_s}}, \quad (2.13)$$

Bu denklemde anlaşıldığı gibi, q_{max}, χ değerine bağlıdır, χ değeri ise sıcaklığa bağlıdır, q_{max} değerinin ölçülmesi ile χ değerleri bulunabilir.

Erken evredeki faz değişimleri şimdiye kadar olan denklemlerden bulunabilir. Spinodal ayrışma faz geçişinin son evreleri, doğrusal olmayan faz değişimi ile açıklanabilir. Bu evrede, saçılma halesinin çapı küçülmeye başlar ve farklı fazlar birbirlerine ulaşarak birleşip büyürler. Bu prosedür belli kurallar eşliğinde açıklanabilir. Baskın saçılma vektörü ve saçılma ışık şiddeti zamana bağlıdır (Hashimoto vd. 1986) ve faz geçiş esnasında saçılmada meydana gelen hale yapısı, çökelen baskın bir uzunluk ölçeğini işaret etmekte olup, spinodal faz geçişinin bir özelliğidir.

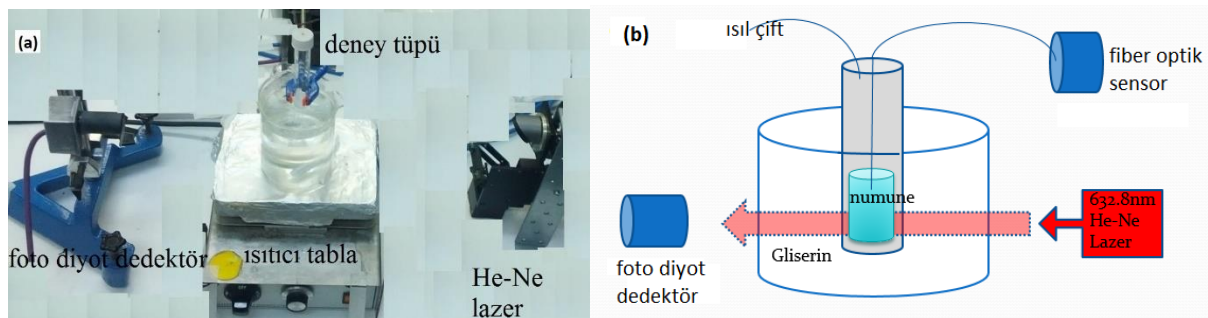
3.MATERYAL VE METOT

3.1.Sarf Malzemeler ve Örnek Hazırlama

Deneylerde kullanılan polielektrolit sodyum polistiren sülfonat (NaPSS) olup sayıca ortalama moleküler ağırlığı (M_n) 108200 kütlece ortama molekül kütlesi (M_w) 126700 ve polidispersite indeksi 1,17'dir. %99,99 saflıkta kullanılan ve molar kütlesi 244,26 gram/mol (g/mol) olan dihidrat Baryum Klorür ($BaCl_2(H_2O)_2$) bir tuzdur. Molar kütlesi 58,44 g/mol sodyum klorür (NaCl) deneyde kullanılan ikinci tuzdur ve saflığı %99,9'dur. Birinci aşamadaki faz geçişinin tespiti için deney ortamının ortalama 65°C'den oda sıcaklığı olan 25°C'ye kontrollü ve adım adım düşüşünü sağlamak için kaynama noktası 290°C olan gliserin tercih edilmiştir. Deneylerde kullanılan deiyonize suyun direnci 18 megaohm.cm ($M\Omega.cm$)'dir. Cam malzemelerin temizliği için kromik asit kullanılmıştır. Kullanılan her cam malzeme ortama 12 saat kromik asitte bekletilip önce etil alkol, ardından deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuştur. Oda sıcaklığında 16 gram/litre (g/L) yoğunlukta NaPSS, 30 milimolar (mM) yoğunluklu $BaCl_2$, 5 mM yoğunluklu NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. 16 g/L yoğunluktaki NaPSS çözeltisi deiyonize suyla seyreltilerek 8, 4, 2, 1, 0,5 ve 0,25 g/L'lik yoğunluklar elde edilmiştir.

3.2.Sıcaklığa Bağlı Faz Diyagramının Elde Edilmesi

250 mililitre (mL) beher içindeki gliserine daldırılarak sabitlenmiş 10 mL cam tüpe çözelti yerleştirilmiştir. Gliserinin sıcaklığı, ısı tablalı manyetik karıştırıcı üzerinde 65°C'ye çıkarılmış, sıcaklığın düzgün dağılımı için manyetik balık kullanılmıştır. Isıtılan gliserinin 25°C'ye düşüşündeki soğuma eğrisine bakıldığında üstel bir eğri gözlemlenmiştir. Burada bileşimin Newton'un soğuma eğrisi yasasına uyduğu anlaşılmaktadır. 65°C'lik havuzlarda NaPSS çözeltileri ve 30 mM'lık $BaCl_2$ çözeltileri kısa bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra gliserin havuzu içerisinde sabitlenip faz geçişinin gözlemlenmesi için soğumaya bırakılmıştır. Faz geçişinin tespiti için deney tüpüne 20 miliwatt (mW) gücünde 632,3 nanometre (nm) dalga boyuna sahip polarize Helyum-Neon (He-Ne) lazer ışık demeti gönderilmiştir. Örnek içerisine gelen ışık demetine 90°'lik bir açı yapacak şekilde konumlandırılan fiber optik sensör ışığın saçılma miktarını incelerken, lazerin karşısında bulunan foto diyot dedektör örnek içerisinden geçen ışığın şiddetini ölçmektedir. Örneğin sıcaklığı K tipi ısıl çiftle ölçülmüştür. Böylelikle Şekil 3.2.a'da görüldüğü gibi deney düzeneği kurulmuştur ve Şekil 3.2.b'de de şematik olarak gösterilmiştir. Deney verileri 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 g/L'lik NaPSS çözeltilerinin ayrı ayrı 30 mM $BaCl_2$ ile karıştırılarak elde edilmiştir. Fiber optik sensör, foto diyot dedektör ve ısıl çiftten alınan tüm veriler eşzamanlı olarak Labview programı kurulu olan bilgisayar tarafından kaydedilmiştir.



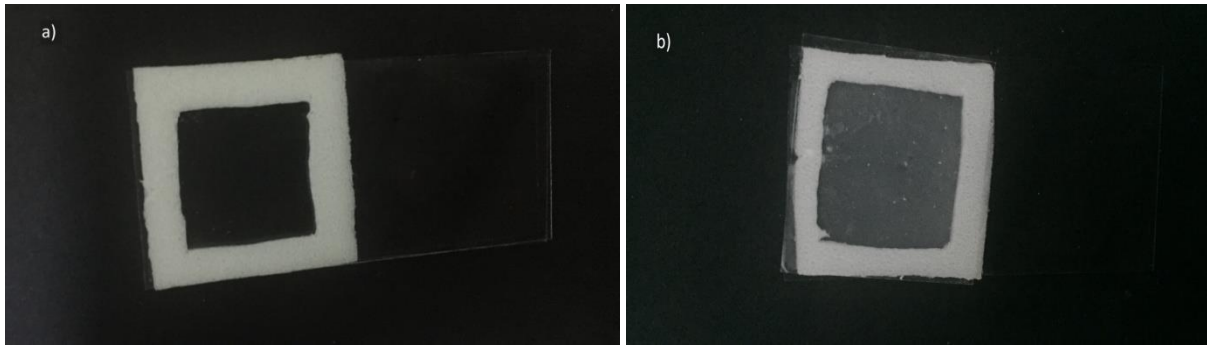
Şekil 3.2 Sıcaklık eğrisine bağlı faz geçiş eğrisin elde edilmesi için deneysel düzeneği; **a)** **b)** Sıcaklık eğrisine bağlı faz geçiş eğrisinin elde edilmesi deney düzeneğinin şematik gösterimi

Deneyin ikinci kısmı için örnek içerisindeki iyon miktarının ve çeşitliliğinin faz geçişindeki etkisini incelemek için NaCl kullanılmıştır. 5 mM NaCl çözeltisinde 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25 ve 0,125 g/L'lik NaPSS bileşikler elde edilmiştir. 65°C'deki bileşikler 30 mM BaCl₂ ile karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakılarak üçlü sistem incelenmiştir. Bunun dışında sistem aynen uygulanmış her adım tekrar bir önceki ikili sistem gibi tekrar edilmiştir.

3.3.Küçük Açılı Işık Saçılması

Deney elemanları He-Ne lazer, ısıtma ve soğutmalı sirkülatör, sirkülatöre bağlı alüminyum blok, perde, monokrom kamera, ısı çift, foto diyot dedektör, optik ray, Labview programı kurulu bilgisayardan oluşmaktadır.

Deney için hazırlanan 2, 1, 0,5, 0,25 ve 0,125 g/L NaPSS ve 30 mM BaCl₂ çözeltileri ısıl tabla üzerinde ayrı ayrı 65°C'ye çıkarılmış sonrasında 2 mL'lik tek kullanımlık plastik tüplerde santrifüj edilmiştir. Sıcaklığı ayarlanabilir su döngüsüne bağlı alüminyum blok içerisine yerleştirmek üzere temizlenmiş lam ve lameller ısıya dayanıklı çift taraflı köpük bantla birbirine yapıştırılarak örnek hazneleri hazırlanmıştır (Şekil 3.3.1.a Şekil 3.3.1.b). Hazne 2 mikrolitre (µl) örnek alacak şekilde tasarlanmıştır. Isı tablası üzerinde lamın bir yüzeyine bant yapıştırıldıktan sonra örnek içine şırınga ile enjekte edilip lamel üzerine kapatılmıştır. Optik ray üzerine yerleştirilen He-Ne lazerden çıkan ışık demeti alüminyum bloğun içerinden geçerken örnek ile etkileşime girerek saçılmakta ve perde üzerine saçılma görüntüsü oluşturmaktadır. Oluşan görüntüyü yakalamak üzere kamera perdenin arkasında konumlandırılmıştır. Sıcaklık kontrolü sağlanan döngü suyu, alüminyum blok içerisinden geçerek örneğin istenilen sıcaklığa düşürülmesi sağlanmıştır. Örnek içinden geçerek saçılan ışık demetinin orta noktası yine bir lam sayesinde foto diyot dedektöre yönlendirilmiş ve fazın geçtiği sıcaklık ışığın şiddetindeki değişimden kontrol edilmiştir. Böylelikle küçük açılı ışık saçılması deney düzeneği kurulmuştur (Şekil 3.3.2).



Şekil 3.3.1 Örnek haznesi **a)** 65°C'de bileşim berrak halde; **b)** Oda sıcaklığına çökelmiş bileşim, bulanık halde görülmektedir

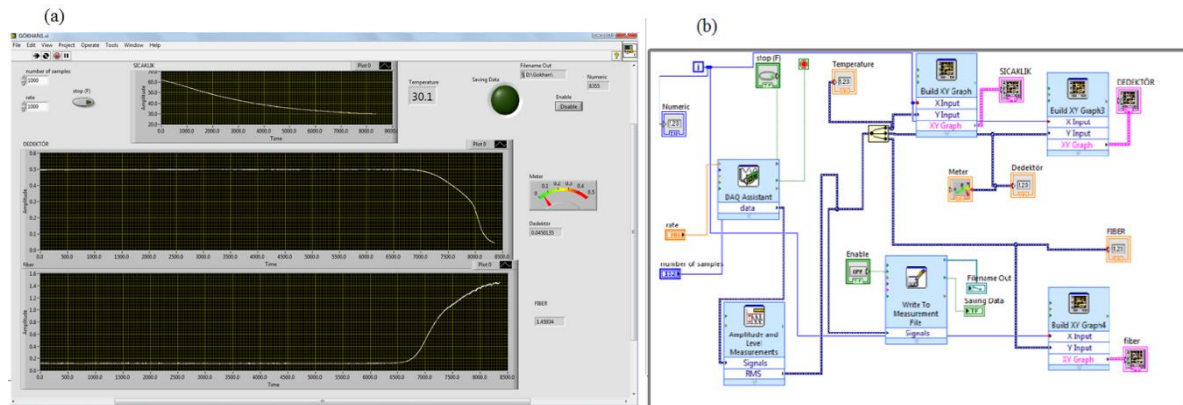


Şekil 3.3.2 Küçük açılı ışık saçılması deney düzeneği

Sıcaklığa bağlı faz geçiş diyagramının elde edilmesi deneyinin ikinci kısmında olduğu gibi 5 mM NaCl çözeltisiyle elde edilen 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25 ve 0,125 g/L NaPSS bileşimiyle 30 mM BaCl₂ 65°C’de karıştırıldıktan sonra örnek haznesine aktarılmıştır. Örneklerin istenilen sıcaklıklara düşürülmesiyle küçük açılı ışık saçılması metodunda foto diyot dedektörün elde ettiği ışık şiddetindeki değişim, kamerayla perdeye yansıyan görüntülerin 3 saniyede bir yakalanan fotoğrafları ve ısı çiftin hazne üzerindeki sıcaklık değerini okuduğu veriler Labview programıyla eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

3.4.Labview

Amerikan National Instruments firmasının geliştirmiş olduğu yazılım programı sinyal işleme konularında sıklıkla kullanılan bir programlama dilidir. Program sayesinde sıcaklığa bağlı faz diyagramının elde edilmesi deneyinde foto diyot dedektörden, fiber optik sensörden ve ısı çiftten alınan verilerin zamana bağlı değişimleri kaydedilmiştir. Şekil 3.4.a ve Şekil 3.4.b’de deney için kullanılan programın ara yüzleri ve program yazılım bloğundan bir kesit verilmiştir. Tezde kullanılan veri yakalama alma ve görüntü analizi programları detaylı halde, tezin Ek bölümünde bulunmaktadır. Labview küçük açılı ışık saçılması deneylerinde, foto diyot dedektöre gelen ışık şiddetindeki değişimi, ısı çiftten alınan sıcaklık ölçümlerini ve perdeye düşen saçılma görüntülerini tek bir tuşla, istenilen sıklıkta ve ayarlanan süre aralığında kaydetmesi için programlanmıştır.

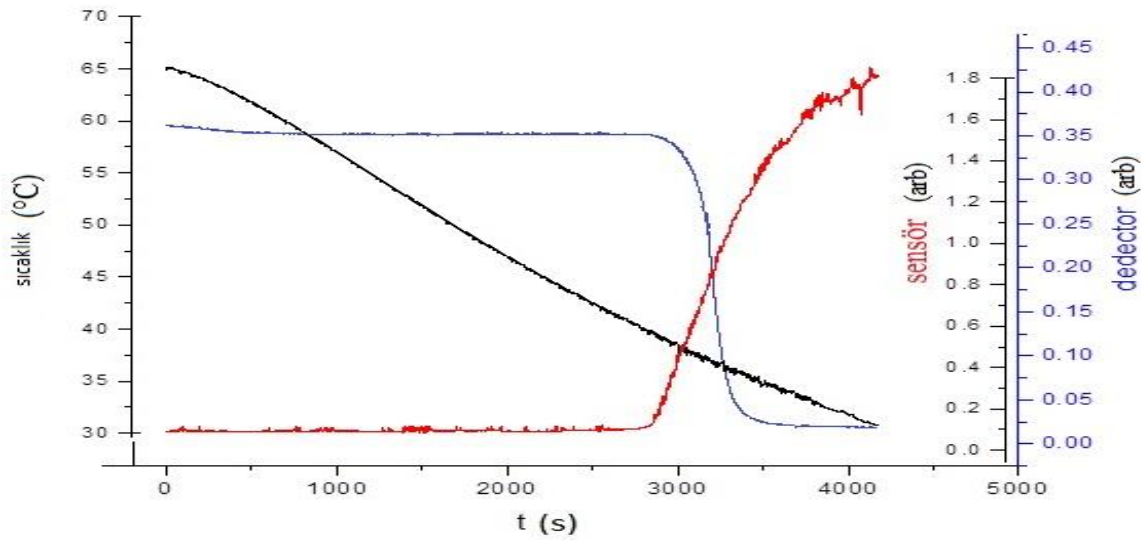


Şekil 3.4 Labview a) Sıcaklığa bağlı faz geçiş eğrisinin elde edilmesinde kullanılan Labview programının ara yüzü; b) Labview programının blok diyagramı

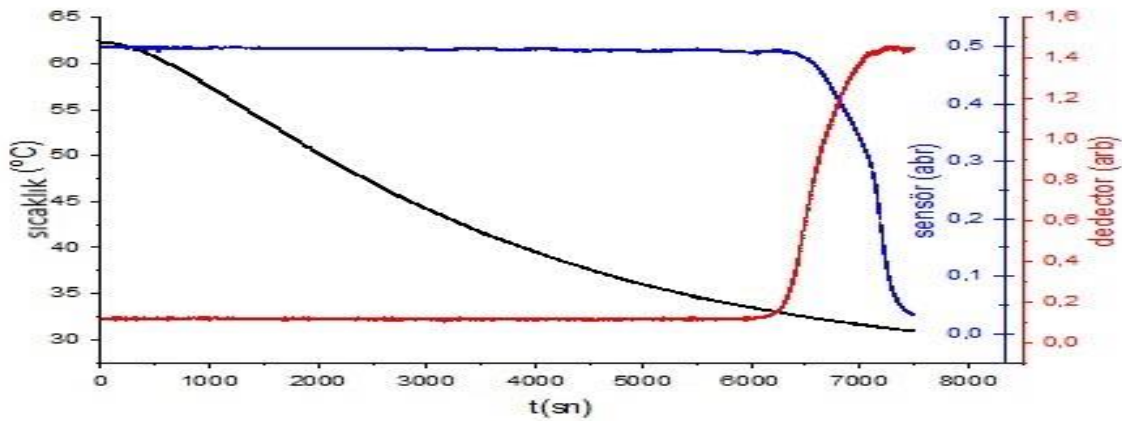
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BaCl₂-NaPSS Çözeltilerinde Sıcaklığa Bağlı Faz Geçiş Eğrisi

65°C'lik gliserin dolu beher içerisindeki NaPSS ve 30 mM'lık BaCl₂ çözeltisinin oda sıcaklığına düşmesi ortalama 3 saati bulmaktadır. Şekil 4.1'de 1 g/L NaPSS 30 mM BaCl₂ çözeltisinin Labview programı verileri Origin Lab programıyla grafik haline getirilip örnek olarak verilmiştir. Grafikte yatay eksen zamanı saniye (s), soldaki dikey eksen ise örneğin sıcaklığını derece santigrat celsius (°C) cinsinden vermektedir. Sağdaki siyah dikey eksen fiber optik sensörden ve kırmızı dikey eksen de foto diyot detektörden gelen verilerinin ölçeklerini göstermekte, ve grafik bu üç verinin zamana bağlı değişimlerini içermektedir. Kırmızı renkteki veriler fiber optik sensöre gelen ışık saçılması miktarı, mavi renkteki veriler foto diyot detektördeki ışık şiddetini ve siyah renkteki veriler de sıcaklığı göstermektedirler.

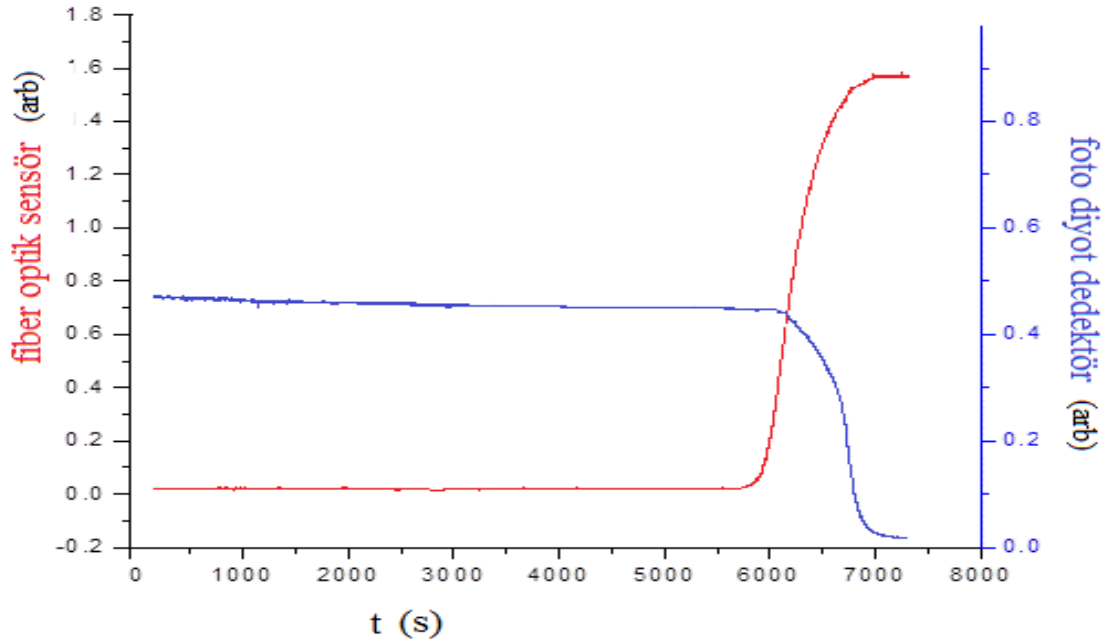


Şekil 4.1.1 1 g/L NaPSS 30 mM BaCl₂ çözeltisinin sıcaklık-foto dedektör-fiber optik sensörden okunan değerlerin zamana göre değişim grafikleri



Şekil 4.1.2 1 g/L NaPSS 30 mM BaCl₂ 5 mM NaCl çözeltisinin sıcaklık-foto dedektör-fiber optik sensörden okunan değerlerin zamana göre değişim grafikleri zaman grafiği

Verilerin karşılaştırılması sonucu fiber optik sensörün ve dedektörün uyum içerisinde sonuç verdiği anlaşılmıştır olup fiber optik sensör verilerinin daha hassas olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.1.3).



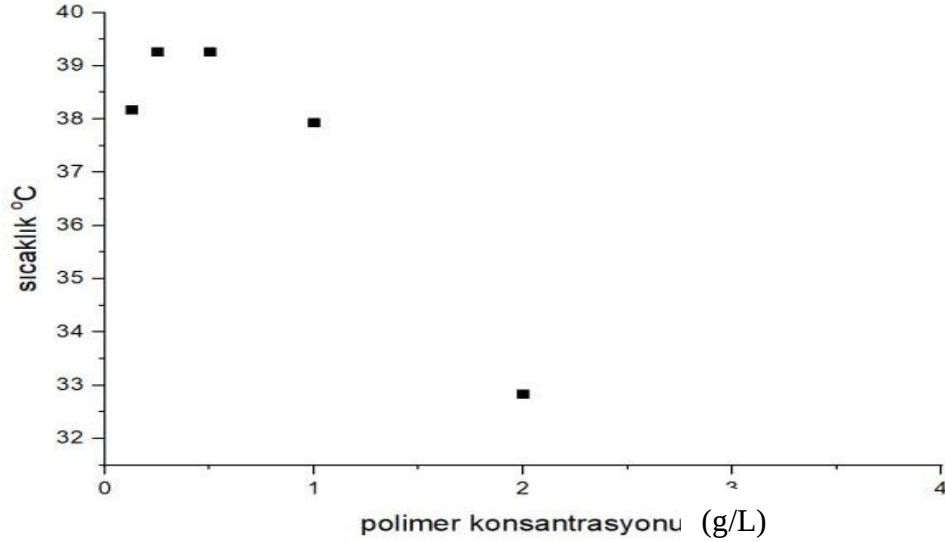
Şekil 4.1.3 Fiber optik sensör ve foto diyot dedektörden elde edilen verilerin karşılaştırılması

Faz geçişi çalıştığımız hem ikili hem de üçlü sistemde, sıcak halde berrak olarak bulunan örnek soğudukça bulanık bir faza geçmektedir. Böylelikle ışık saçılması miktarı da artmaktadır. Örneğin faz değiştirdiği sıcaklık, ışık saçılması miktarının %10'luk artış gösterdiği derece olarak kabul edilmiştir. Hazırlanan 8 ve 4 g/L NaPSS ve 30 mM BaCl₂ çözeltilerinde oda sıcaklığında faz geçişi gözlemlenmemiştir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan 2, 1, 0,5, 0,25 ve 0,125 g/L'lik NaPSS ve 30 mM BaCl₂ çözeltilerinin faz geçiş sıcaklıkları

NaPSS (g/L)	Sıcaklık (°C)
0,125	37,1
0,25	39,1
0,5	39
1	37,6
2	32,5

30 mM BaCl₂ ve NaPSS çözeltileri için faz geçiş grafiği çizelge 4.1'deki değerler göz önünde bulundurularak Şekil 4.1.3'deki gibi tespit edilmiştir.



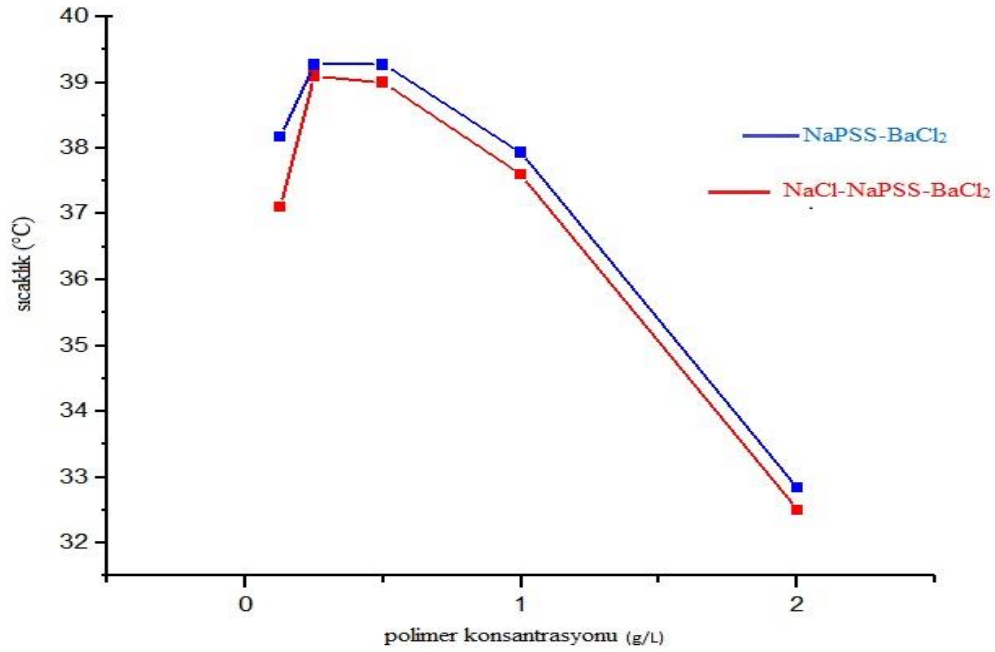
Şekil 4.1.4 NaPSS-BaCl₂ çözeltilerinde sıcaklığa bağlı faz geçiş diyagramı

4.2.NaCl-NaPSS-BaCl₂ Çözeltilerinde Sıcaklığa Bağlı Faz Geçiş Eğrisi

Işık saçılmasının %10 olarak atış gösterdiği değerler kritik sıcaklık olarak kabul edilip farklı NaPSS çözeltileri için deneyler tekrar edilmiştir. Sisteme eklenen NaCl tuzunun, sistemin daha düşük sıcaklıklarda faz geçişine sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).

Çizelge 4.2. NaCl-NaPSS-BaCl₂ üçlü sisteminin faz geçiş sıcaklıkları

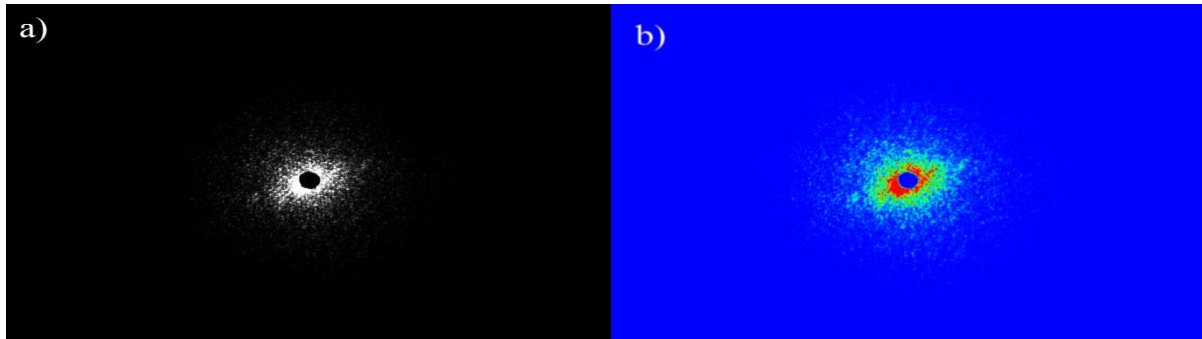
NaPSS (g/L)	Sıcaklık (°C)
0,125	37,2
0,25	37,9
0,5	37,9
1	36,8
2	32,2



Şekil 4.2 NaPSS-BaCl₂ çözeltilerinin sıcaklığa bağlı faz geçiş diyagramı mavi renkte, NaCl-NaPSS-BaCl₂ çözeltilerinin sıcaklığa bağlı faz geçiş eğrisi kırmızı renkte verilmiştir

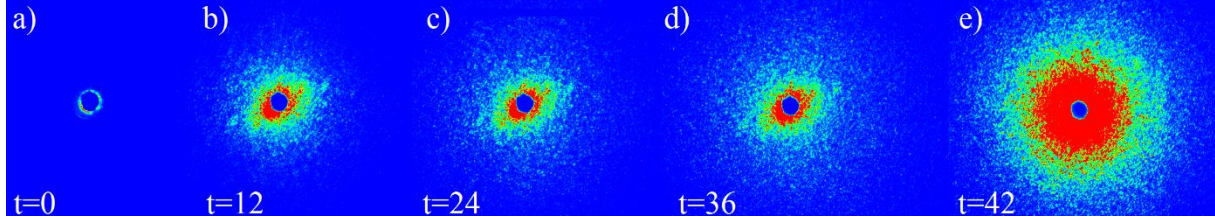
4.3.Küçük Açılı Işık Saçılması

Küçük açılı ışık saçılması deneyi verileri lazer ışığının örnek içinden geçerek perde üzerinde oluşturduğu saçılmalardan oluşmaktadır. Sıcaklık düşüşü ile duru fazdan bulanık faza geçerken perdede oluşan simetrik ve izotropik görüntünün zamanla değişimi gözlenmiştir. Daha sonra her bir görüntü, işlenmesi için yine LabView ile yazılan görüntü işleme adımından geçmiştir. Monokromotik görüntüyü ve LabView programının renklendirdiği görüntüler Şekil 4.3.1.a ve Şekil 4.3.1.b’de gösterilmiştir. Görüntülerin ortasındaki daire, örnekten geçen lazer ışığın doğrudan kameraya gelmesini engellemek için perdeye yapıştırılan ışık durdurucudur, böylelikle görüntüde ışık satürasyonu yaşanmamış ve kamera çipinin zarar görmesi engellenmiştir. Görüntülerden anlaşıldığı gibi saçılmalar izotropiktir.



Şekil 4.3.1 Saçılması görüntüsü; **a)** Monokromatik olarak yakalanmış saçılma görüntüsü; **b)** Labview programıyla renklendirilmiş saçılma görüntüsü

Şekil 4.3.2’de gösterilen bu saçılmalar 30 mM BaCl₂ 1 g/L NaPSS sisteminin faz geçiş dinamiğinden alınan görüntü kareleridir. Deney esnasında 3 saniyede bir alınan görüntülerden sadece 12 saniyede bir olanları paylaşılmıştır. Zaman ilerledikçe birbiri ile birleşip çökelen NaPSS zincirleri saçılmayı daha da artırmış. Saçılan ışık daha geniş bir açıyla saçılmaya başlamıştır.

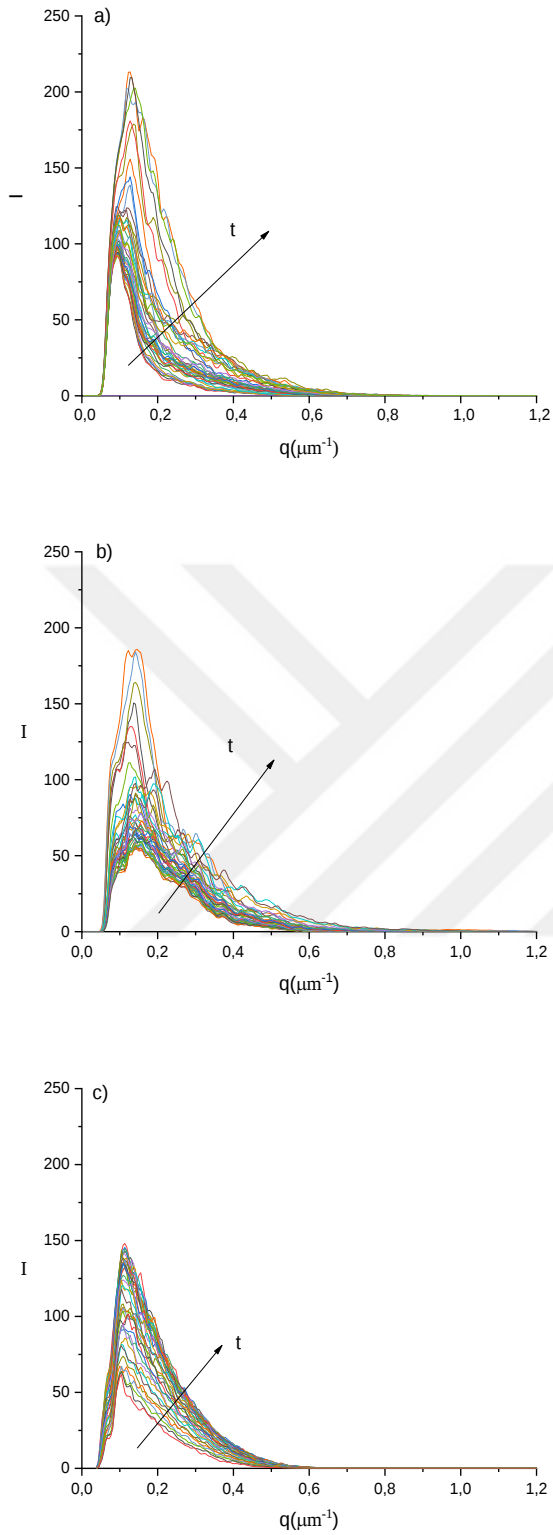


Şekil 4.3.2 Saçılma görüntüleri; **a)** Küçük açılı ışık saçılması deneyi başlamadan önce perdedeki görüntü; **b)** örnek hücresi hazneye koyulduktan 12 saniye sonra oluşan saçılma görüntüsü; **c)** 24. saniyede merkez dışındaki saçılmaların artışı; **d)** 36. saniyede merkez dışındaki saçılmanın artışı; **e)** faz geçişinden sonra saçılmanın daha geniş bir açıya ulaştığı an

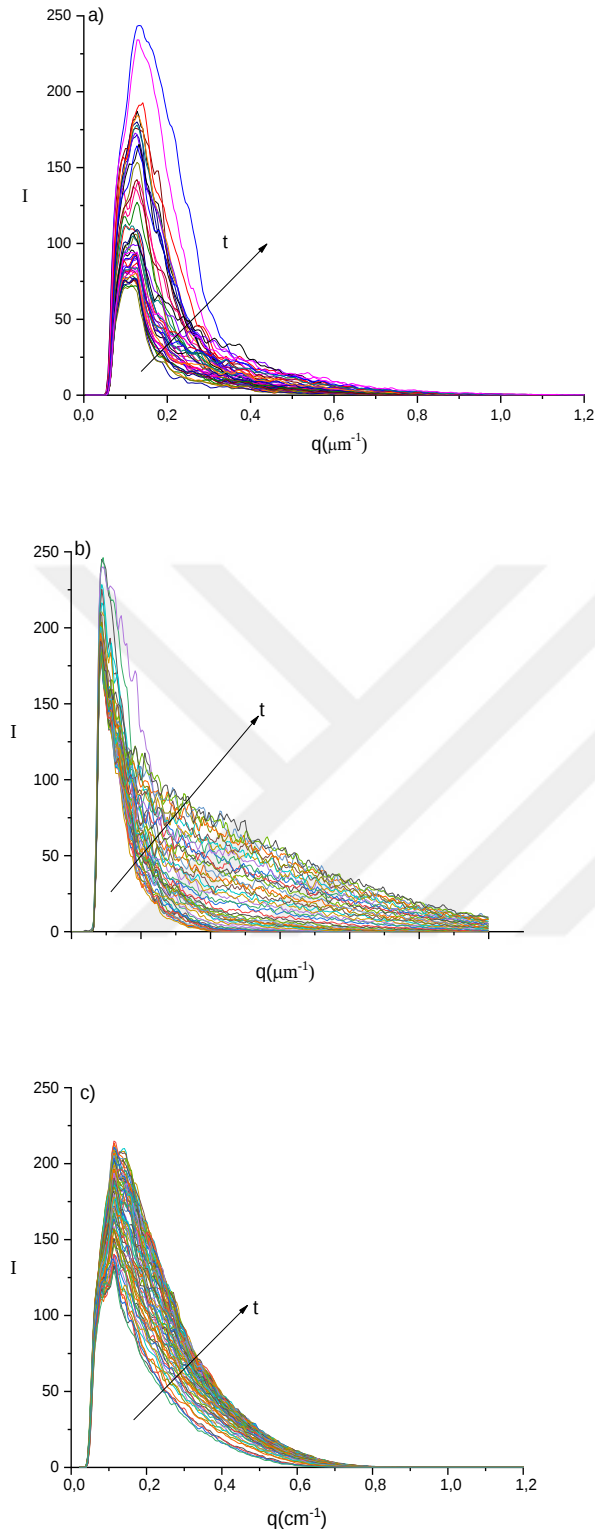
4.4. Işık Şiddeti ve Dalga Vektörü Verileri

Çizelge 4.3. İkili ve üçlü Polielektrolit-tuz sistemlerinin faz değişim sıcaklığından belirlenmiş aralıklara düşürüldüğü (ΔT) değerlerini içeren farklı deneylerin numaralandırılması

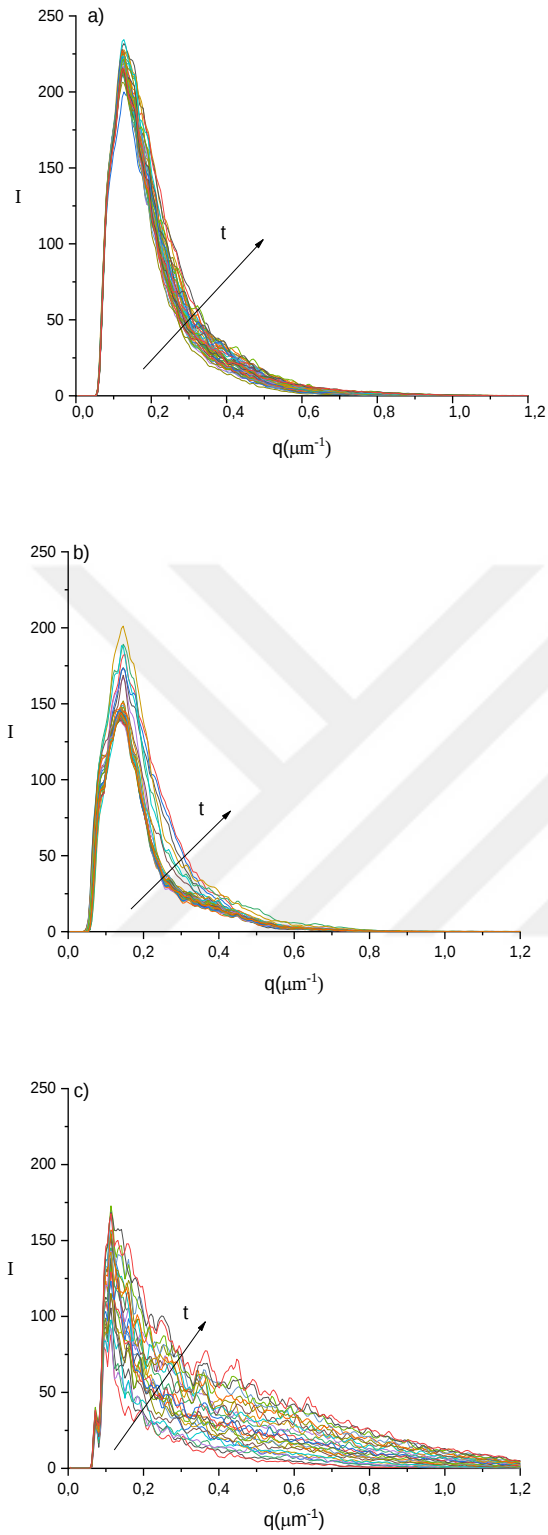
	0,5 g/L NaPSS- 30 mM BaCl ₂	1 g/L NaPSS- 30 mM BaCl ₂	0,5 g/L NaPSS- 30 mM BaCl ₂ - 5 mM NaCl	1 g/L NaPSS- 30 mM BaCl ₂ - 5 mM NaCl
$\Delta T=4^{\circ}\text{C}$	1a	2a	3a	4a
$\Delta T=9^{\circ}\text{C}$	1b	2b	3b	4b
$\Delta T=18^{\circ}\text{C}$	1c	2c	3c	4c



Şekil 4.4.1 Bazı sıcaklık azalmalarında 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl_2 çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi
a) $\Delta T=4^\circ\text{C}$; **b)** $\Delta T=9^\circ\text{C}$; **c)** $\Delta T=18^\circ\text{C}$

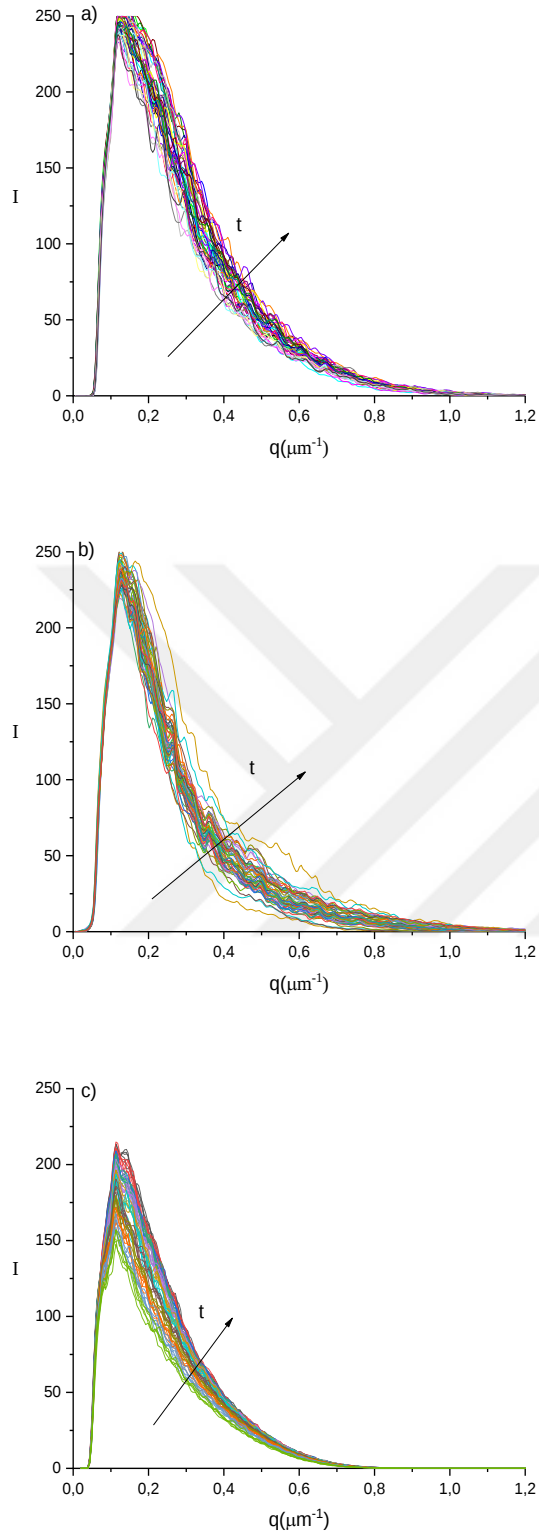


Şekil 4.4.2 Bazı sıcaklık azalmalarında 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl₂ çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi
a) $\Delta T=4$ °C; **b)** $\Delta T=9$ °C; **c)** $\Delta T=18$ °C



Şekil 4.4.3 Bazı sıcaklık azalmalarında 0.5g/L NaPSS-30 mM BaCl₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi

a) $\Delta T=4$ °C; **b)** $\Delta T=9$ °C; **c)** $\Delta T=18$ °C



Şekil 4.4.4 Bazı sıcaklık azalmalarında 1 g/L NaPSS-30 mM BaCl₂ 5 mM NaCl çözeltisinin farklı t değerlerindeki ışık saçılımı şiddetinin sıcaklık azalması sonucu dalga vektörüne bağlı değişimi

a) $\Delta T=4$ °C; **b)** $\Delta T=9$ °C; **c)** $\Delta T=18$ °C

İkili sistem için ΔT 'nin 4°C olduğu durumu (Şekil 4.4.1.a) ΔT 'nin 9°C (Şekil 4.4.1.b) ve 18°C (Şekil 4.4.1.c) olduğu deney sonuçlarıyla karşılaştığında saçılan ışık şiddetinin $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ 'de daha fazla olduğu bulunmuştur. Polielektrolit yoğunluğundaki artış benzer şekilde saçılan ışık şiddetinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4.1.a-b-c ve Şekil 4.4.2.a-b-c). NaPSS-BaCl₂ ikili sisteminin farklı ΔT değerlerinde verilerin saçılım miktarında büyük değişiklikler bulunmadığı belirlenirken q değerlerinin de benzer olduğu, baskın bir $q_{\max}$ değerinin olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2'deki dalga saçılım vektörü q değerlerinin daha büyük değerler aldığı gözlemlenmiştir.

Üçlü sistem NaPSS-BaCl₂-NaCl için farklı ΔT değerlerinde deney verileri incelendiğinde ikili sistemde olduğu gibi baskın bir $q_{\max}$ değeri gözlemlenmemiştir (Şekil 4.4.3.a-b-c ve Şekil 4.4.4.a-b-c). Üçlü sistemde tuz ve polielektrolit yoğunluğunun maksimum değerlerinin bulunduğu Şekil 4.4.4'de saçılımın diğer tüm verilerden fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Üçlü sistemin farklı polielektrolit derişimleri karşılaştırıldığında ışık şiddetindeki artışının ikili sistemdeki polielektrolit derişiminin ışık saçılması şiddeti kadar artış göstermese de polielektrolit derişimindeki artışın saçılan ışık şiddetiyle doğru yönde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4.3.a-b-c). Üçlü sistemde ışık saçılması şiddetinin fazla olduğu gözlemlense de ikili sistemde ışık saçılması şiddetinin daha çok değiştiği Şekil 4.4.1.a-b-c-Şekil 4.4.2.a-b-c ile Şekil 4.4.3.a-b-c-Şekil 4.4.4.a-b-c karşılaştırılması sonucu tespit edilen neticeler arasındadır.

5.SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneyler üç bölümden oluşmaktadır. Tüm deneylerde çözeltiler taze hazırlanmış, polielektrolitlerin bir kez yumak halinde çökeldiğinde tekrar ısıtılsa bile aynı formu almadığı bilindiğinden daha önce çökeltme işlemine tabi tutulmamışlardır. Birinci bölümde ilk önce NaPSS polimerinin 30 mM BaCl₂ çözeltisindeki faz diyagramı çıkarılmıştır. 32-39,1 °C sıcaklık aralığında değişen değerlerde duru ve bulanık fazlar arasındaki faz diyagramı elde edilmiştir. NaPSS zincirleri topaklar oluşturarak çökelmeler meydana geldiğinde örnek bulanık bir görünüm almıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda çalışmamız polielektrolit sistemlerinin faz geçişlerinde ortamda bulunan iyon yoğunluğunun etkili bir faktör olduğunu ortaya koymuştur.

İkinci bölümde NaCl tuzunu yoğunluğu çok az olmasına rağmen faz diyagramındaki değişimler tespit edilmiştir. Bu yeni faz diyagramında en yüksek kritik sıcaklık değeri 37.9 °C olmuştur. Birinci sistemle oluşan bu fark polielektrolit sistemlerinin iyon yoğunluğuna çok bağlı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu sonuç literatürdeki çalışmalar ile uyum halindedir (Radeva 2001; Prabhu vd. 2001,2003; Kanai vd 2007). Eklenen Na⁺ iyonları NaPSS üzerindeki SO₃⁻ iyonlarına tutunarak Ba⁺² katyonunun PSS zincirlerine tutunmasını engellemektedir. NaPSS-NaCl-BaCl₂ sistemi için faz geçiş dinamiği de NaPSS-BaCl₂ sisteminki gibi tek zincirlerin topaklar oluşturması ve topakların da daha sonra bir araya gelerek çökmesi durumları gözlenmiştir.

Üçüncü bölümde ise, laboratuvarında kurulan küçük açılı ışık saçılması düzeneğinde faz geçiş dinamikleri çalışılmıştır. Deneyde örneklerin istenilen sıcaklığa bir anda düşmesi hedeflendiğinden lam ve lameller arasına 1 mm kalınlığında yapıştırıcı bant kullanılmıştır. Böylelikle elde edilen hücrelerin ısı transferi yapacağı yüzey alanı artırılarak örnek miktarını da 2 µl gibi küçük miktarlara ulaşılması sağlanmıştır. Hızlı bir sıcaklık düşmesine maruz kalan örnek, spinodal ayrışma faz geçiş dinamiği gerçekleştirmiştir. Sistem kritik çekirdeklenme durumunu beklemeden kendiliğinden faz geçişi göstermiştir. Küçük açılı ışık saçılması deneyleri bu geçişin geç aşamalarını çalışmak için çok uygun bir metottur. Deneylerden elde edilen I vs q verileri analiz edildiğinde, faz geçişi sırasında sistemde baskın olan büyüklüğü q_{max} gözlenememiştir. Yüksüz polimer sistemlerinde faz geçişleri dakikalar mertebesinde iken, bizim çalışmamızda saniyeler mertebesinde. Bunun bir nedeni, polielektrolit sistemlerde uzun ve kısa menzilli kuvvetlerden dolayı faz geçişleri daha hızlı olması şeklinde yorumlanabilir. Yapılan gözlemler ve elde edilen bulgular literatür değerleri ile benzer bir durum göstermektedir (Kanai vd. 2007).

Çalışmanın bilime en büyük katkısı esnek polielektrolit ve tuz çözeltilerine eklenen NaCl iyonlarının literatürde olmayan yeni sonuçlar ortaya çıkarmasıdır. Faz diyagramı eğrisini değiştirerek iyon etkiside gösterilmiştir. Deneyin gerçekleştirildiği soğuma hızında, saçılma grafiklerinde baskın bir çökelti popülasyonu gözlemlenmemiş, faz geçişi her büyüklükte gerçekleşmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda iyon çeşitliliğinin faz geçiş eğrisi üzerine etkisi anlaşılırken farklı tuzlarla BaCl₂ ve NaCl sistemleriyle elde edilen verilerin sonuçlarının karşılaştırılması araştırmayı geliştirmek ve zenginleştirmek üzere izlenmesi gereken bir yoldur. Yapılacak araştırmayla iyon hacim kesrinin değişimi, polielektrolitin elektrostatik etkileşiminde nasıl bir bağlantısı olduğu cevap bulacak bir araştırma konusudur.

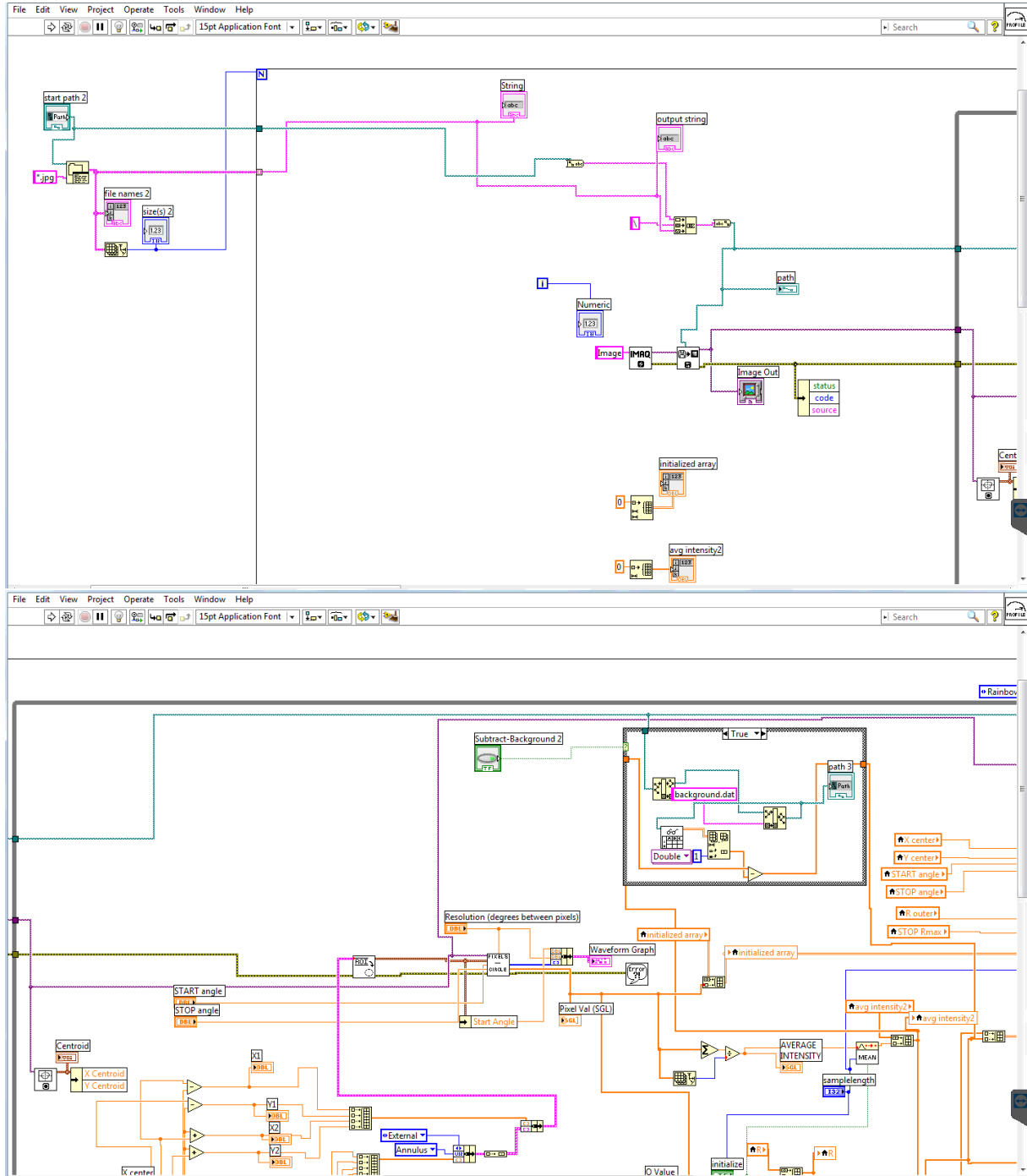
6.KAYNAKLAR

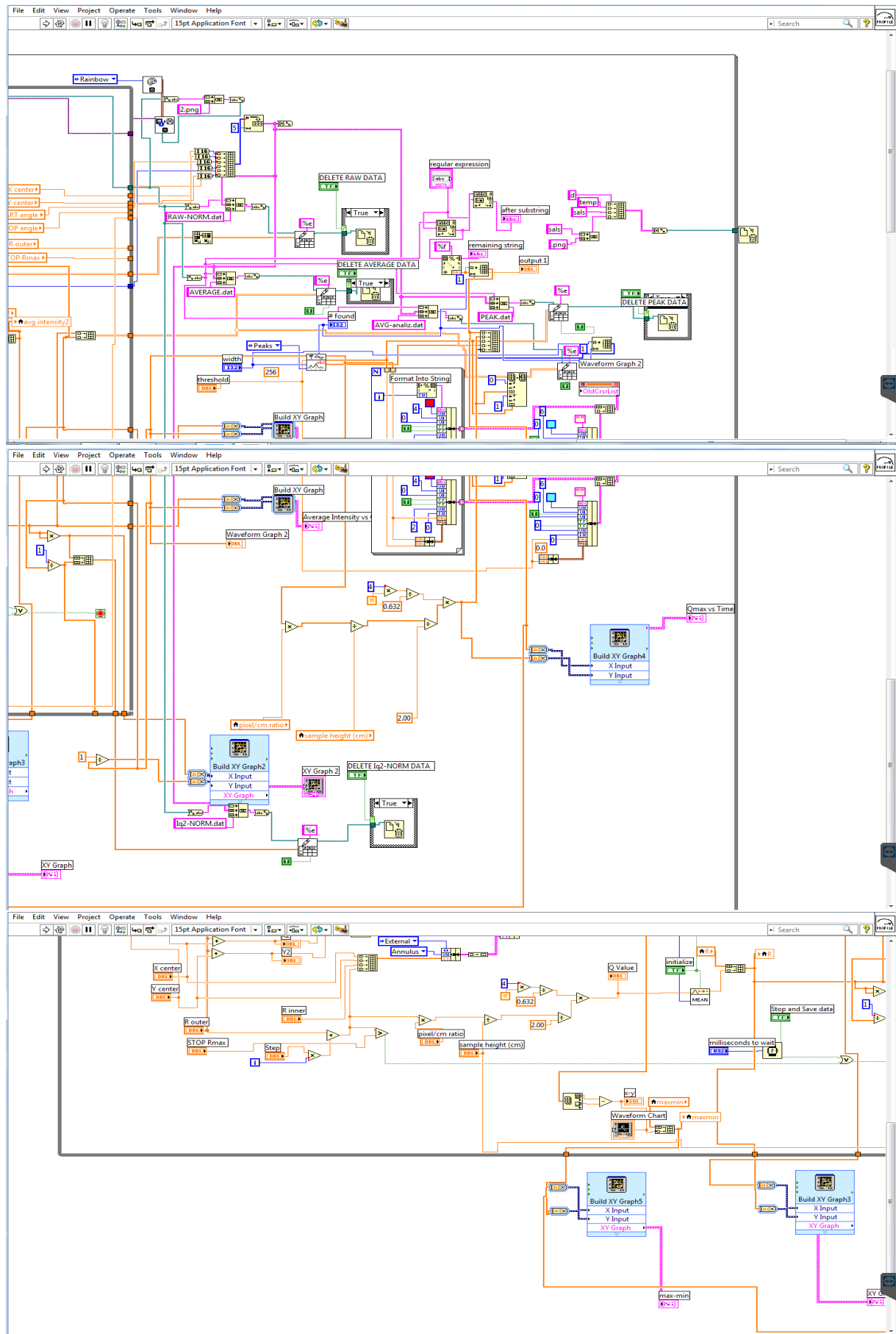
- Barrat, J.L., and Joanny, J.F., 1996. *Theory of polyelectrolyte solutions*. Adv. Chem. Phys., Vol. 94, pp. 1-66.
- Baysal B., 1994. Polimer Kimyası. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Ankara 442 s.
- Basan.S., 2013. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi 756 s.
- Beşergil B., 2009. Petrokimya Teknolojisi Ege Üniversitesi Yayını İzmir 379 s.
- Desai, A., and Mitchison, T.J., 1997. *Microtubule polymerization dynamics*. Annu. Rev. Cell. Dev. Biol., Vol. 13, p. 83.
- Ferrari, M.E., and Bloomfield, V.A., 1992. *Scattering and diffusion of mononucleosomal DNA: effects of counterion valence and salt, and DNA concentration*. Macromolecules , Vol. 25, p. 5266.
- Forman, M.S., Trojanowski, J.Q., and Lee, V.M., 2004. *Neurodegenerative diseases: a decade of discoveries paves the way for therapeutic breakthroughs*. Nat. Med. , Vol. 10, p. 1055.
- Forster, S., Schmidt, M., and Antonietti, M., 1990. *Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions: effect of molecular weight, charge density and added salt.*, Polymer , Vol. 31, p. 781.
- Fulmer, A.W., Benbasat, J.A., Bloomfield, V.A., 1981. *Ionic strength effects on macroion diffusion and excess light-scattering intensities of short DNA rods*. Biopolymers, Vol. 20, p. 1147.
- Friedhoff, P., von Bergen, M., Mandelkow E.M., Davies Dagger P., Mandelkow E. 1998. *A nucleated assembly mechanism of Alzheimer paired helical filaments*. Proc. Natl.Acad. Sci., Vol. 95, p. 15712
- Hashimoto, T., Itakura, M., and Hasegawa, H., 1986. *Late stage spinodal decomposition of a binary polymer mixture. I. Critical test of dynamical scaling on scattering function*. J. Chem. Phys., Vol. 85, p. 6118.
- Jing, J., Reed, J., Huang, J., Hu, X., Clarke, V., Edington, J., Housman, D., Anantharaman,T. S., Huff, E. J., Mishra, B., Porter, B., Shenker, A., Wolfson, E., Hiort, C., Kantor, R., Aston, C. 1998. *Automated high resolution optical mapping using arrayed, fluid-fixed DNA molecules*. Proc. Natl Acad. Sci. , Vol. 95, p. 8046.
- Kanai, S., and Muthukumar, M. 2007. *Phase separation kinetics of polyelectrolyte solutions*. J. Chem. Phys., Vol. 127, p. 24490.
- Kusumoto, Y., Lomakin, A., Teplow, D.B., Benedek, G.B., 1998. *Temperature dependence of amyloid beta-protein fibrillization*. Proc. Natl. Acad. Sci. , Vol. 95, p. 12277.
- Liu S., Ghosh K., Muthukumar, M., 2003. *Polyelectrolyte solutions with added salt: A simulation study*. J. Chem. Phys., Vol. 119, p. 1813.
- Mukherjee, A., Dai, K., Lutkenhaus, J., 1993. *Escherichia coli cell division protein FtsZ is a guanine nucleotide binding protein*.Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 90, p. 1053.
- Muthukumar, M., 1996. *Double screening in polyelectrolyte solutions: Limiting laws and crossover formulas*. J. Chem. Phys., Vol. 105, p. 5183.

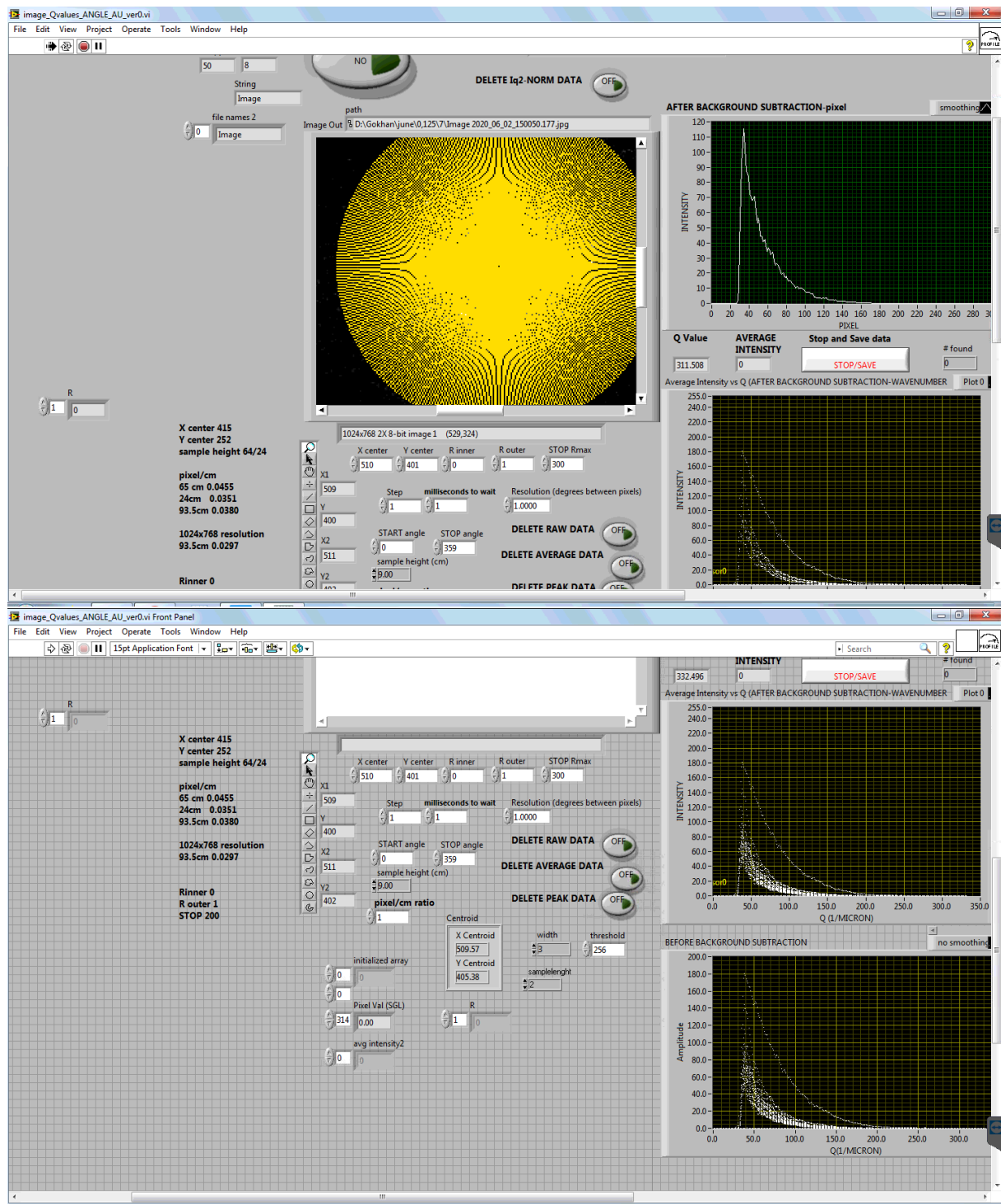
- Muthukumar, M., 2002. *Phase diagram of polyelectrolyte solutions: Weak polymer effect*. *Macromolecules*, Vol. 35, p. 9142.
- Muthukumar, M., 2004. *Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: adsorption mechanism*. *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, p. 9343.
- Narh, A., Keller, K.A., 1993. *Precipitation effects in polyelectrolytes on addition of salts*. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, Vol. 31, p. 31.
- Prabhu, V.M., Muthukumar, M., Wignall, G.D., Melnichenko, Y.B., 2001. *Dimensions of polyelectrolyte chains and concentration fluctuations in semidilute solutions of sodium-poly (styrene sulfonate) as measured by small-angle neutron scattering*. *Polymer*, Vol. 42, p. 8935.
- Prabhu, V.M., Muthukumar, M., Wignall, G.D., Melnichenko, Y.B., 2003. *Polyelectrolyte chain dimensions and concentration fluctuations near phase boundaries*. *J. Chem. Phys.*, Vol. 119, p. 4085.
- Radeva, T., *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. New York : MarcelDekker Inc., 2001.
- Rivas, G., Lopez, A., Mingorance, J., Ferrandiz, M.J., Zorrilla, S., Minton, A.P., Vicente M., and Andreu J.M. 2000. *Magnesium-induced Linear Self-association of the FtsZ Bacterial Cell Division Protein Monomer*. *J. Biol. Chem.*, Vol. 275, p. 11740.
- Saçak, M. 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi. Ankara. 525 s.
- Sedlak, M., Amis E.J., 1992. *Dynamics of moderately concentrated salt-free polyelectrolyte solutions: molecular weight dependence*. *J. Chem. Phys.*, Vol. 96, p. 817.
- Sedlak, M. 1996. *The ionic strength dependence of the structure and dynamics of polyelectrolyte solutions as seen by light scattering: The slow mode dilemma*. *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, p. 10123.
- Sedlak, M. 1999. *What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures?*. *Langmuir*, Vol. 15, p. 4045
- Sünbül, D. 2007 *Kopolimerlerde Benzetim Çalışması* İstanbul Teknik Üniversitesi, 84 s.
- Stanley H.E. 1971 *Phase Transition and Critical Phenomena* Oxford Science publications p.307
- Takahashi, A., Kato, T., Nagasawa, M., 1967. *The second virial coefficient of polyelectrolytes*. *J. Phys. Chem.*, Vol. 71, p. 2001.

7.EKLER

Aşağıdaki görüntülerde, tezde kullanılan ve LabView programı ile yazılan, veri toplama, görüntü yakalama-kaydetme ve görüntü analizi programları bulunmaktadır.







ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans 2015-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Antalya
Lisans 2010-2015	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya