

CdSe, CdSe/CdS ve PbSe Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Mikropartiküllerle
Stabilizasyonu ile Toksisitelerinin Azaltılması

Roshan Javanifar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Ekim 2020

Synthesis of CdSe, CdSe / CdS and PbSe Quantum Dots and Reducing Their Toxicity by
Stabilization with Microparticles

Roshan Javanifar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

October 2020

CdSe, CdSe/CdS ve PbSe Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Mikropartiküllerle
Stabilizasyonu ile Toksisitelerinin Azaltılması

Roshan Javanifar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Ekim 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum **“CdSe, CdSe/CdS ve PbSe Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Mikropartiküllerle Stabilizasyonu ile Toksisitelerinin Azaltılması”** başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 02/10/2020

Roshan Javanifar

ÖZET

Metallerle kompleksleşme yapabilen 8-hidroksikinolin metakrilik asit ile reaksiyona sokularak 8-metakriloksikinolin (MAQ) monomeri elde edilerek ^1H NMR ve ATR-IR spektroskopileri ile karakterizasyonu yapıldı. Diğer taraftan, nanokristaller (NC), şekil ve boyut kontrolü ile özellikleri değişebilen kristallerdir. Bu nanokristallerin farklı alanlarda uygulamaları için farklı ligantlar ve polimerler ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, üstte belirtilen iki malzeme kombinasyonu çalışılmış, MAQ monomerinden elde edilen poli(8-metakriloksikinolin) (PMAQ) mikropartiküllerine CdSe, CdSe/CdS ve PbSe nanokristallerin gömülmesi-enkapsülasyonu sağlanmış ve toksisitelerinin azaltılması amaçlanmıştır. PMAQ küresel mikropartiküller süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Mikropartikül boyutları 500 nm ile 1 μm aralığında olduğu SEM analizi ile tesbit edilmiştir. Kuantum noktacıklar CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sıcak injeksiyon yöntemi ile sentezlendi ve TEM analizi ile boyut tayini yapıldı ve monodispers oldukları anlaşıldı. Optik özellikleri ise UV-Vis spektrofotometrik çalışmalarla incelendi.

Sonuç olarak PMAQ@CdSe, PMAQ@CdSe/CdS çekirdek/kabuk ve PMAQ@PbSe mikropartikülleri sentezlendi ve kuantum noktacıkların mikroparkiküller içinde olmasının tespiti için konfokal mikroskop analizleri yapıldı ve kuantum noktacıkların PMAQ mikropartiküllerin içine gömülü olduğu tespit edildi. Mikropartiküllerin toksisitelerini karşılaştırmak için sitotoksosite analizi yapıldı ve PMAQ@CdSe/CdS mikropartikülleri en düşük ve PMAQ@CdSe en yüksek toksisiteye sahip olduğu tespit edildi. PMAQ@CdSe/CdS en düşük toksisiteye sahip olmasının nedeni kuantum nanokristallerin çekirdek/kabuk (CdSe/CdS) yapısına sahip olması olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokristaller, CdSe, CdSe/CdS, PbSe, 8-metakriloksikinolin, nanokristal modifikasyonu

SUMMARY

8-Hydroxyquinoline forming complexes with metal ions has been reacted with methacrylic acid to obtain 8-methacryloxyquinoline (MAQ) monomer which was characterized by ATR-IR and ^1H NMR analysis. On the other hand, nanocrystals change their properties with their shape and size-controlled. Surface modifications have been made with different ligands and polymers for the application of these nanocrystals in different areas.

Poly(8-methacryloxyquinoline) (PMAQ) obtained from 8-methacryloxyquinoline (MAQ) monomer has been successfully used in this study for coating of CdSe, CdSe/CdS, and PbSe nanocrystals, encapsulation and reduce the toxicity of them. PMAQ spherical microparticles were synthesized by suspension polymerization method in size from 500 nm to 1 μm and were determined by SEM analysis. Quantum particles CdSe, CdSe/CdS, and PbSe were synthesized by hot injection method, and their monodispersed and size were determined by TEM analysis, and their optical properties were examined by UV-Vis analysis.

As a result, PMAQ@CdSe, PMAQ@CdSe/CdS core/shell, and PMAQ@PbSe microparticles were synthesized, and confocal microscopy analyzes were performed to determine the presence of quantum particles in the microparticles and it was determined that the quantum nanoparticles were embedded in the PMAQ microparticles. Cytotoxicity analysis was performed to compare the toxicity of microparticles and it was determined that PMAQ@CdSe/CdS microparticles had the lowest toxicity and PMAQ@CdSe had the highest toxicity. PMAQ@CdSe/CdS has the lowest toxicity because the quantum nanocrystals have a core/shell (CdSe/CdS) structure.

Keywords: nanocrystals, CdSe, CdSe/CdS, PbSe, 8-methacryloxyquinoline (MAQ), modification of nanocrystals

TEŞEKKÜR

Akademik hayatıma başladığımdan bugüne kadar, fedakârlıkta bulunan, tez çalışmalarımın her aşamasında bana yardım eden, yön veren ve tavsiyelerde bulunan, tez danışmanım, çok değerli hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN hocama çok minnettarım. Çünkü bu tezi onun rehberliği olmadan elde etmek çok zordu.

Sayın hocalarımdan Cansel TUNCER, Sultan B. ŞENGEL ve özellikle de Zeynep DİKMEN hocalarıma eşsiz yardımları için teşekkür ederim. Merkezi Araştırma Laboratuvarından (ARUM) Dr. Gökhan DİKMEN ve Dr. Kürşad Osman AY ve Berk Can YÜCEL hocalarımdan her zaman analizlerde destek ve yardımları için teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda olan ve sonsuz destekleri için sevgili ailem babamdan ve annemden ve teyzemden bütün maddi ve manevi yardımları için teşekkürlerimi sunarım. Polimer araştırma laboratuvarına ve bütün laboratuvar arkadaşlarıma ayrıca Arash ADAMNEJAD'a teşekkür etmek istiyorum.

Roshan JAVANIFAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması	2
2.1.2. Emülsiyon polimerizasyonunun bileşenleri.....	3
2.1.3. Başlatıcılar	5
2.1.4. Yüzey aktif madde.....	5
2.1.5. Dispersiyon ortamı	7
2.1.6. Monomer	7
2.1.7. Diğer bileşenler.....	8
2.1.8. Sürfaktan içermeyen emülsiyon polimerizasyonu.....	8
2.1.9. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması	9
2.1.10. Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiği	11
2.2. Süspansiyon polimerizasyon prosesleri.....	13
2.2.1. Süspansiyon ajanları	15
2.2.2. Damla partikül stabilizatörler	16
2.2.3. Damla oluşumu ve kararlılığı	17
2.2.4. Damla karıştırma	18
2.2.5. Partikül yapısı.....	19
2.3. Dispersiyon polimerizasyonu	20
2.4. Floresan mikropartiküller ve kullanım alanları	22

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.5. Kuantum noktacıkları (QD'ler).....	22
2.5.1. QD'ler yüzey pasifasyonu.....	24
2.5.2. Çekirdek/kabuk QD'ler.....	25
2.5.3. QD'lerin optik özellikleri.....	27
2.6. PbSe QD'ler	28
2.6.1 PbSe QD'lerin özellikleri, kullanım alanları.....	29
3.MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Karakterizasyon	31
3.2.1. Proton nükleer magnetik spektroskopisi (^1H NMR)	31
3.2.2. UV-Vis spektrofotometresi.....	31
3.2.3. Kızılötesi spektroskopisi (IR).....	32
3.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	33
3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	33
3.2.6. Lazer taramalı konfokal mikroskop (CLSM)	33
3.3. Yöntem	34
3.3.1. 8-Methacryloxyquinoline (MAQ) monomer sentezi.....	34
3.3.2. Mikropartikül sentezi (PMAQ-ultraturax).....	35
3.3.3. Sıcak enjeksiyon metodu	37
3.3.3.1. <u>PbSe sentezi için ön reaktif çözeltisinin hazırlanması</u>	39
3.3.3.2. <u>PbSe kuantum noktacıkların sentezi</u>	39
3.3.3.3. <u>CdSe sentezi için ön reaktif çözeltisinin hazırlanması</u>	40
3.3.3.4. <u>CdSe kuantum noktacıkların sentezi</u>	40
3.3.3.5. <u>CdSe/CdS çekirdek/kabuk kuantum noktacıklar sentezi</u>	41
3.3.4. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sentezi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Monomerin ^1H NMR analizi	44

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2. MAQ monomer ve PMAQ polimerin ¹ H NMR spektrumlarının karşılaştırılması	45
4.3. IR analizleri	46
4.4. Mikropartiküllerin SEM görüntüleri	46
4.5. CdSe ve CdSe/CdS UV-Vis spektroskopi analizler	48
4.6. CdSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri.....	50
4.7. CdSe/CdS nanopartiküllerin TEM görüntüleri.....	51
4.8. PbSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri	51
4.9. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS, PbSe TEM görüntüsü	53
4.10. Lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüleri (CLSM)	54
4.11. Sitotoksite analizlerinin sonuçları.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (El-hoshoudy 2018).....	4
2.2. Emülsiyon polimerizasyon aralıkları (El-hoshoudy 2018).....	5
2.3. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik açıklaması (Kawaguchi ve Ito 2005).....	21
2.4. Yarı iletken malzemelerin enerjisine karşı durumların yoğunluğu (Brus 1984).	24
2.5. Maltoz bağlayıcı protein (MBP) ve yeşil floresan proteine (GFP) kıyasla 550 nm yayan çekirdek/kabuk CdSe/CdS QD'lerin (~ 6 nm) boyutu (Grabolle vd., 2009).	24
2.6. Çekirdek/kabuk ve yüzeyinde ligandları olan bir QD yapısı.	25
2.7. Çekirdek (core), Tip I çekirdek/kabuk (core/shell) ve Tip II çekirdek/kabuk (core/shell) (Battaglia, Blackman, ve Peng 2005).....	26
2.8. Yarıiletkenlerde elektronik geçişler.....	27
3.1. 8-Metakriloksikinolin hazırlama reaksiyon şeması.....	35
3.2. a) Kurutulmuş ve kullanıma hazır monomer; b) monomerin sentez sonu hali.	35
3.3. 8-Metakriloksikinolinin polimerizasyonu	37
3.4. Sıcak enjeksiyon metodunun deneysel şekli	38
3.5. Sentezlenen PbSe nanopartikülleri	39
3.6. CdSe kuantum noktacık sentezinin şeması.....	41
3.7. Sentezlenen CdSe nanopartikülleri: a) Oda ışığında, b) uv ışını ile uyarılmış hali.....	41
3.8. Sentezlenen CdSe/CdS çekirdek kabuk nanopartikülleri: a) Oda ışığında, b) uv ışını ile uyarılmış hal.....	42
3.9. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sentezinin şeması	43
4.1. MAQ monomerinin ¹ H NMR spektrumu	44
4.2. MAQ monomerinin ve PMAQ polimerinin ¹ H NMR spektrumlarının karşılaştırılması ...	45
4.3. Monomer bileşenleri, monomer ve polimere ait IR-spektrumları.....	46
4.4. PMAQ mikropartiküllerinin SEM görüntüleri.....	48
4.5. CdSe UV-Vis spektroskopisi absorpsiyon spektrumu.....	49
4.6. CdSe/CdS UV-Vis spektroskopisi absorpsiyon spektroskopisi	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

4.7. CdSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri (ölçek 50 nm)	50
4.8. CdSe/CdS nanopartiküllerin TEM görüntüleri (ölçek 50 nm)	51
4.9. PbSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri	52
4.10. PMAQ@CdSe TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).	53
4.11. PMAQ@CdSe/CdS TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).	53
4.12. PMAQ@PbSe TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).	54
4.13. PMAQ@CdSe lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 μ m).	55
4.14. PMAQ@PbSe lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 μ m).	56
4.15. PMAQ@CdSe/CdS lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 μ m).	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. PMAQ sentezi için kullanılan farklı reaksiyonların madde miktarları.....	36
3.2. PMAQ@CdSE, CdSe/CdS ve PbSe sentezi kullanılan maddeler miktarı.....	43
4.1. WST testi ile ortaya çıkan L929 fibroblast üzerinde değişen konsantrasyonlarda örneklerin sitotoksik etkileri. 440 nm'de ortalama absorbans değerlerine dayalı hücre canlılığı (%) sunulmuştur. Veriler, 3 ayrı deneyden hesaplanan ortalama $\pm$ standart hata olarak verilmiştir.	59

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
R_d	Başlatıcı ayrılma hızı
R_i	Başlama oranı
K_d	Başlatıcı ayrışması için hız sabiti
f	Başlatıcı etkinliği
$[I]$	Başlatıcı madde konsantrasyonu
K_i	Başlangıç için oran sabiti
$RM^\bullet$	Aktif merkezler
R_p	Polimerizasyon hızı
$[R^\bullet]$	Serbest radikallerin konsantrasyonu
$[M^\bullet]$	Aktif monomerlerin toplam konsantrasyonudur
N	Misellerin ve partiküllerin konsantrasyonu
n	Misel başına ortalama radikal sayısı
N_A	Avogadro sayısı
X_n	Polimerizasyon derecesi
a_s	Bir sürfaktan molekülü tarafından işgal edilen interfasiyal yüzey alanı
S	Sistemdeki toplam sürfaktan konsantrasyonudur (miseller, çözelti ve monomer damlacıklarında)
M	Polimer partikülünün hacim artış hızıdır
λ	Dalga boyu
E_g	Bant boşluğu
δ	Kayma değeri (ppm)

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
LED	Işık yayan diyot
NC	Nano kristal
AIBN	2,2-azobisisobutironitril
MAQ	8-Methacryloxyquinoline
APS	Amonyum persülfat
CS	Çekirdek/kabuk
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
PMAQ	Poli(8-methacryloxyquinoline)
KPS	Potasyum persülfat
QD	Kuantum noktacıklar

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kuantum noktaları (QD'ler) Periyodik Tablodaki III-V ve II-VI gruplarından oluşan yarı iletken özelliklere sahip ve inorganik nanopartiküller olarak tanımlanırlar (Volkov 2015). Özellikleri ilk olarak 1988'de rapor edilmiştir (Reed vd., 1988).

Kuantum sınırlama etkisi, Bohr yarıçapının uyarımının iki katından daha küçük boyutlu yarı iletken kristalitlerde görülür ve uyarılmış elektronlar temel durumuna döndüğünde bir floresan görünümle kendini gösterir. Görüntüleme uygulamalarında QD'lerin kullanılmasının en önemli nedenleri: (i) Geniş emilim spektrumlarına sahip olma; (ii) nanoparçacık boyutuna bağlı olan dar ışık emisyon bantları; (iii) foto-ağartmaya karşı dirençleridir (Zhang 2011). Halen, QD'lerin farklı biyomedikal görüntülemelerde kullanımı aşağıdaki gibi uygulamalara atıf yapmaktadır: (i) Biyolojik problemlerin *in vitro* ve *in vivo* görüntülenmesinde; (ii) patojenlerin ve toksinlerin tespitinde; (iii) gen profili oluşturmada (Stanisavljevic vd., 2015). Polimerik moleküllerin QD'lerin yüzey kaplamaları olarak uygulanmasından kaynaklanan önemli bilimsel ve ticari başarılar olmuştur. Polimer ve QD'ler arasındaki çok değerlikli etkileşimlerin karmaşık ve biyolojik olarak ilgili koşullar altında daha kararlı nanoparçacıklara neden olduğu kabul edilmiştir. Örneğin, geniş bir pH aralığı ve bazı durumlarda, toksik metal iyonlarının QD'lerden çevreye sızması için ilave bariyer sağlamıştır. Polimerik bir kaplama ayrıca QD'lerin işlevselleştirilmelerini daha fazla sağlamış ve QD'lerin yüzeyine fonksiyonel grupların eklenmesine ve ayarlanmasına izin vermiştir (Tomczak, Liu, ve Vancso 2013).

Bu çalışmamızda, CdSe, CdSe/CdS ve PbSe gibi yarı iletken kuantum noktalarının sentezi ve bunları stabil tutmak için biyoyumlu poli(8-metakriloksikinolin) (PMAQ) mikropartiküller sentezlenmiş ve kuantum noktacıklar bu mikropartiküllerin içine gömülmüştür. Sonuçlar SEM, ATR-IR ve ^1H NMR spektroskopileri ile, optik özellikler ise UV-Vis ve konfokal mikroskop analizleri ile incelenmiştir. Mikropartiküllerin toksisitelerini karşılaştırmak için sitotoksite analizi yapılmış ve PMAQ@CdSe/CdS mikropartikülleri en düşük ve PMAQ@CdSe en yüksek toksisiteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonu, hidrofobik monomerlerin yağ içinde su emülsiyonlaştırıcı ile emülsiyon haline getirilmesini, ardından suda çözünür bir başlatıcı, örneğin potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) veya bir yağda çözünür başlatıcı (örneğin 2,2-azobisisobutironitril, AIBN, Chern 2006; Neto vd., 2015), hidrofobik monomerin sulu çözeltiden dağıtılması için iyonik, iyonik olmayan veya koruyucu koloit olabilen stabilizatör varlığında reaksiyonun başlatılmasını içerir (Rao ve Geckeler 2011; Thickett ve Gilbert 2007). Tipik polimerizasyon monomerleri, vinil monomerlerini içerir ($CH_2=CHR$). Bu emülsiyon polimerleri, sentetik kauçuklar, termoplastikler, kaplamalar, yapıştırıcılar, bağlayıcılar, reolojik değiştiriciler, plastik pigmentler gibi çok çeşitli uygulamalarda yer almaktadır (Chern 2006). Emülsiyon polimerizasyonu oldukça karmaşık bir işlemdir. Çünkü polimer partiküllerinin çekirdeklenme, büyüme ve stabilizasyonu, çeşitli kolloidal olaylarla birlikte serbest radikal polimerizasyon mekanizmaları tarafından kontrol edilir (Chern 2006). Diğer tekniklerin yanı sıra, emülsiyon polimerizasyonunda, başlatıcı konsantrasyonunu azaltarak veya reaksiyon sıcaklığını azaltarak polimerizasyonda oluşturulan latekslerin molekül ağırlığı artmasını sağlar (O dian 2004; Schild 1992).

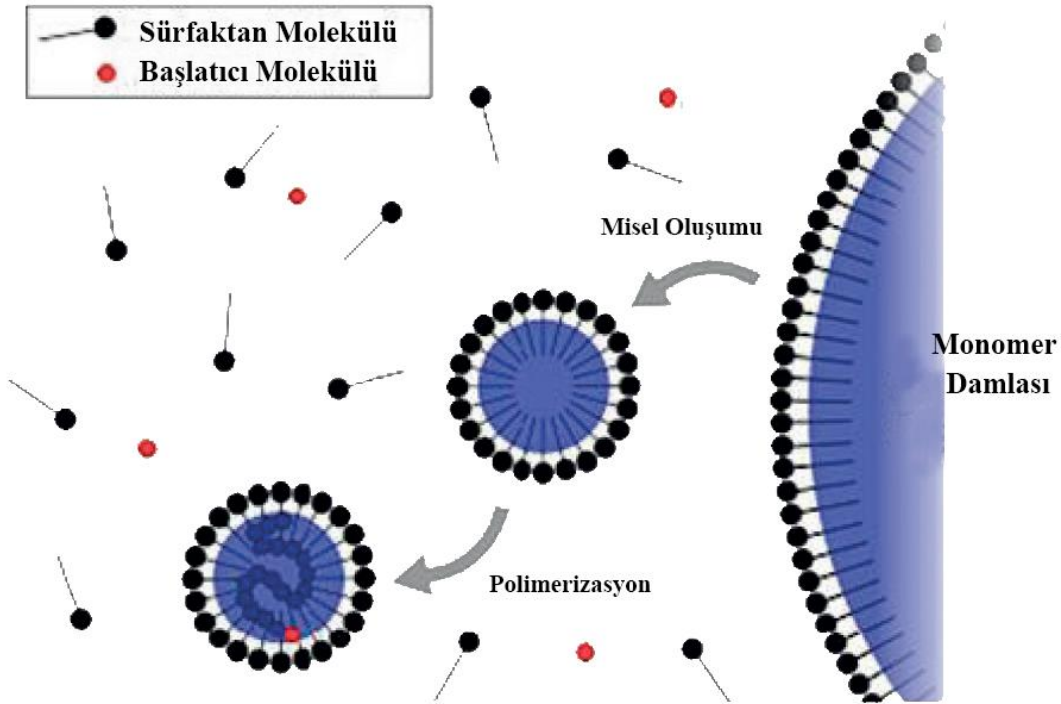
Emülsiyon polimerizasyon sistemleri dört şekilde tanımlanabilir: (1) Klasik emülsiyon polimerizasyonu; su içinde emülsiyon haline getirilmiş bir hidrofobik monomerin ve suda çözünür bir başlatıcı ile başlatılan polimerleşmedir (O dian 2004). (2) Ters emülsiyon polimerizasyonu (Lee ve Poehlein 1986); parafin veya ksilen olarak düşük polariteye sahip organik çözücüler, hidrofilik monomerleri emülsifiye etmek için bir polimerizasyon ortamı olarak kullanılır (O dian 2004). Sonra başlatma hidrofobik başlatıcı yardımıyla devam eder. Bu iki polimerizasyon türü, yağ içinde su (w/o) ve su içinde yağ (o/w) emülsiyonları olarak bilinir (O dian 2004). (3) Mini emülsiyon polimerizasyonu; su içinde monomer damlacıkları olan ve emülsiyon polimerizasyonundan çok daha küçük damlacıkları (monomer damlacıkları = 50-1000 nm) olan sistemleri içerir. Elde edilen latekslerin ebadı monomer damlacıkları ebadına eşdeğerdir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (CMC) üzerinde

seçilir. Ostwald olgunlaşmasını önlemek için heksadekan olarak suda çözünür ko-stabilizatör ve hem suda hem de yağda çözünür başlatıcı kullanılır (Rao ve Geckeler 2011; Landfester 2001). (4) Çok daha küçük monomer damlacıkları, yaklaşık 10-100 nm olan ve yüzey aktif madde konsantrasyonu $> CMC$ ile karakterize edilen mikro-emülsiyon polimerizasyonunda, yaygın olarak suda çözünür başlatıcı kullanılır (Lopez-Quintela vd., 2004; Lopez-Quintela 2003). Bu yöntemle elde edilen latekslerin ebadı monomer damlacıkları ebadına eşdeğerdir. Mini emülsiyon, mikro emülsiyon ve konvansiyonel emülsiyon polimerizasyonları oldukça farklı partikül çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları gösterir (Chern 2006). Literatürde birçok farklı emülsiyon polimerizasyon tipleri ele alınmış ve iyileştirmeler rapor edilmiştir (Chern 2006; Abdou vd., 2013; Capek, Chern 2001; Liu vd., 2008; Van Berkel, Hawker 2010).

2.1.2. Emülsiyon polimerizasyonunun bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyon ortamının ana bileşenleri, monomer, dispersiyon ortamı, emülgatör ve suda çözünür başlatıcı olarak özetlenebilir (O dian 2004; Harkins 1947; Smith ve Ewart 1948; Gao ve Penlidis 2002). Dağılım ortamı genelde su olup, burada hidrofobik monomerler, yüzey aktif maddeler (sürfaktan) ile emülsifiye edilir. Sürfaktan konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu (CMC) üzerinde olup, küresel miseller oluşturur. Misel oluşumu su yüzeyindeki yüzey gerilimi azaltır. Hidrofobik monomerler miselin hidrofobik çekirdeğine geçerler ve buraya geçen başlatıcılar ile polimerleşmeye maruz kalırlar. Le Chatelier ilkesi gereği harcanan monomerlerin yerine yenisi göç eder ve monomer damlacıkları tükenene kadar süreç devam eder. Polimerleşme süresince miselin çekirdeğinde artan polimer miktarına bağlı olarak partikül boyutu artar. Tipik olarak misellerin boyutları 2-10 nm'dir. Her misel 50-150 yüzey aktif madde molekülü içerir (O dian 2004). Suda çözünür başlatıcılar misel içine girerler ve orası serbest radikal yayılımının başladığı yer olur. Genel olarak, sulu fazda nispeten küçük yüzey alanlarından dolayı monomer damlacıkları, üretilen serbest radikallerin yakalanmasında misellerle rekabet etmede etkili değildir (Chern 2006). Bu nedenle, misel suda çözünür başlatıcıların ve hidrofobik vinil monomerlerin bir buluşma yeri olarak işlev görür. Polimerizasyon misel içinde devam ettikçe, misel, dışındaki monomer damlacıklarından monomer ilavesiyle büyür ve lateks oluşur. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi üç ana

aşama boyunca gerçekleştirilir. I. Aşamada ayrı bir monomer fazı vardır. Partikül sayısı, I fazında zamanla artar ve partikül çekirdeklenmesi I fazında gerçekleşir. Bu aşama sonunda, yüzey aktif maddelerin çoğu tükenir (yani, miseller tükenir) (O'dian 2004). Her 100 miselden biri başarıyla lateks partiküllerine dönüştürülür (Chern 2006). Partikül çekirdeklenme işlemi, yüzey aktif madde konsantrasyonundan büyük ölçüde etkilenir, bu da, lateksin partikül boyutunu ve partikül boyut dağılımını etkiler (Chern 2006). Yüzey aktif madde konsantrasyonu düştüğünde, çekirdeklenme süresi ne kadar düşük olursa, partikül boyut dağılımı da o kadar dar olur. II. Aşamada (partikül büyüme aşaması) polimerizasyon devam eder ve monomer damlacıkları tükenene kadar polimer partiküllerin boyutu artar. Monomer damlacıkları rezervuar görevi görür ve büyüyen partiküllere monomer ve Sürfaktan sağlar.

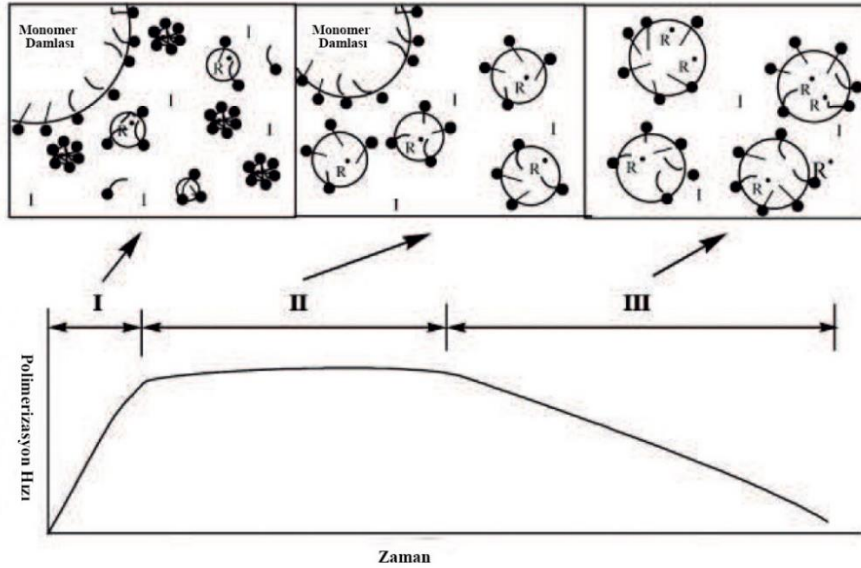


Şekil 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (El-hoshoudy 2018).

III. Kademe'de, lateks partiküllerine bağlanan monomerlerin sayısı arttıkça polimer boyutu artar ve reaksiyon alanındaki monomerin konsantrasyonu, polimerizasyonun sonuna doğru azalır.

2.1.3. Başlatıcılar

Başlatıcı, termal ayrışma veya redoks reaksiyonları ile serbest radikaller meydana getirir. Başlatıcılar, (1) 2,2-azobis(2-amidinopropan) dihidroklorür, $K_2S_2O_8$, amonyum persülfat (APS) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi suda çözünür olanlar yanında (2) t-bütıl hidroperoksit ve süksinik asit peroksit gibi ve ya 4,4-azobis(4-siyanopentanoik asit) azo bileşikleri gibi kısmen suda çözünür peroksitler de olabilir (Chern 2008). (3) Demir iyonlu persülfat, cumil hidroperoksit veya demir, sülfıt veya bisülfıt iyonlu hidrojen peroksit gibi redoks sistemler de kullanılabilir (Ođian 2004; Nicholson 2017). Diğer başlatıcılar olarak yüzey aktif başlatıcılar da benzer amaçla kullanılabilmektedir. Bunlara örnek olarak bis[2-(4'-sülfıfenil)alkıl]-2,2'-azodiizobutirat amonyum tuzları ve 2,2'-azobis(*N*-2'-metilpropanoil-2-amino-alkıl-1-sülfonat) verilebilir. Bu başlatıcılar, stabilizöre ihtiyaç duymadan emülsiyon polimerizasyonunu başlatır.



Şekil 2.2. Emülsiyon polimerizasyon aralıkları (El-hoshoudy 2018).

2.1.4. Yüzey aktif madde

Sürfaktan monomer ve sulu faz arasındaki ara yüzey gerilimini azaltır, lateksi stabilize eder ve monomerlerin emülsifiye edildiği ve çekirdeklenme reaksiyonunun devam ettiği

miseller üretir. Sürfaktanlar partiküller sayısını artırır ve boyutlarını düşürür, bu yüzey aktif maddeler üç gruba toplanabilirler: (1) Yağ asidi sabunları (sodyum veya potasyum stearat, larat, palmitat) gibi anyonik yüzey aktif maddeler, sülfatlar ve sülfonatlar (sodyum loril sülfat ve sodyum dodesilbenzen sülfonat), (2) poli(etilen oksit), poli(vinil alkol) ve hidroksietil selüloz gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, (3) dodesilamonyum klorür ve setiltrimetilamonyum bromür gibi katyonik yüzey aktif maddeler olabilirler (Ođian 2004; Tardy vd., 2017).

İyonik yüzey aktif maddeler için misel sadece kraft noktasının üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. İyonik olmayan bir yüzey aktif madde için, misel sadece bulanma noktası altındaki sıcaklıklarda oluşur. Emülsiyon polimerizasyonu bulanma sıcaklığının altında ve kraft sıcaklığının üzerinde gerçekleştirilir (Ođian 2004). Sodyum dodesil alil sülfosüksinat gibi polimerize edilebilen yüzey aktif maddeler (aktif çift bağ içeren) (Wang vd., 2001; Lander 2001; Pan, Dai, ve Wang 2001), ayrıca, kimyasal olarak bağlanmış yüzey aktif gruplara sahip lateksler üretmek için de kullanılır (El-Hoshoudy vd., 2016; El-Hoshoudy, Desouky, Al-Sabagh, vd., 2017; El-Hoshoudy vd., 2015; El-Hoshoudy, Desouky, Elkady, vd., 2017; El-hoshoudy, Desouky, Betiha, vd., 2017; Hoshoudy vd., 2015; Yamak 2013). Polimerik yüzey aktif maddeler (aktif çift bağ içeren yüzey aktif maddeler), hidrofobik kuyruk ve hidrofilik uç grubu içeren amfipatik yapıdan oluşur (Li vd., 2008). Polimerleşmiş vinil gruplara ek olarak (Reb vd., 2000) moleküler yapılarında onlara eşsiz fizikokimyasal özellikler kazandıran fonksiyonel gruplar da dikkate alınarak yüzey aktif maddeler aşağıdaki hususlarda da dikkat çekicidir.

- I. Normal yüzey aktif maddeler gibi yüzey aktivitesine ve vinil monomerler gibi polimerize vinil gruplara sahiptir olup, polimerizasyon reaksiyonlarına girme yeteneğine sahip olanlar.
- II. Amfoterik yapıları ve polimerizasyon kabiliyetlerinden dolayı, inorganik/organik nanokompozitleri sentezlemede ve polimerize emülgatörler olarak emülsiyon polimerizasyonlarında lateksleri stabilize etmede, suda çözünür ve hidrofobik kısımlarla güçlü koyulaştırma özellikleri ile koyulaştırıcılar olarak kullanılırlar (Summers ve Eastoe 2003). Bu nedenle, bu tür maddeler, geliştirilmiş yağ geri kazanımı alanında büyük ölçüde uygulama alanı bulmaktadır.

- III. Hibrid nano-boyutlu reaksiyon ve şablon ortamı geliştirmeye izin verir. Ayrıca, geliştirilmiş yağ geri kazanım katlarında ve boyalarında ve sondaj sıvılarında geniş uygulama alanı olup, hidrofobik olarak birleştirici poliakrilamid oluşturan akrilamid türevleriyle kopolimerize etmek için hidrofilik monomer görevi görür (Xue vd., 2004).

Freedman vd. (Freedman, Mason, ve Medalia 1958) emülsifiye edici ajanlar olarak işlev gören vinil monomerleri rapor edilmiştir (Summers, Eastoe, ve Richardson 2003). Aktif vinil grupları, aliller, akrilatlar, metakrilatlar, stiril ve akrilamid içerir (Benbayer vd., 2014). Polimerleşmiş gruplar, hidrofilik uç grubunda yer alan "H-tipi", veya "T-tipi", yani hidrofobik kuyruk içine yerleştirilmiş olabilir, ki bu burumda yüzey aktif maddenin özellikleri üzerinde şiddetli bir etkisi vardır (Samakande vd., 2007). Moleküler yapının özellikler ve uygulama üzerindeki etkisini incelemek için katyonik (Samakande vd., 2007), anyonik (Xu ve Chen 2004) ve noniyonik (Arz 2002) dahil olmak üzere her türlü polimerleştirilebilir geleneksel yüzey aktif madde sentezlenmiştir. Anyonik polimerleştirilebilir yüzey aktif cisimleri, kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve gelişmiş yağ geri kazanımında kullanım için en umut verici görünmektedir.

2.1.5. Dispersiyon ortamı

Su, emülsiyon polimerizasyonunda, ucuz ve çevre dostu olduğu için en sık kullanılan dispersiyon ortamıdır. Monomerin damlacıklardan partiküllere ve emülsiyonlaştırıcı, başlatıcı ve diğer bileşenler için bir çözücü olarak transfer ortamını temsil eder.

2.1.6. Monomer

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal polimerleşmesi ile polimerleşebilen monomerler gerektirir. Genellikle, akrilamid, akrilik asit, bütadien, stiren, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleri, vinil asetat ve vinil klorür (Chern 2006) ve diğer birçok vinil türevi gibi bu polimerizasyon tipinde vinil monomerler kullanılır (El-Hoshoudy vd., 2016). Sulu fazdaki monomer çözünürlüğüne bağlı olarak, (1) akrilonitril gibi yüksek çözünürlüğe sahip monomerler, (2) metakrilat gibi orta çözünürlüğe sahip monomerler ve

bütadien ve stiren gibi sulu fazda çözünmeyen monomerler içeren üç tipik emülsiyon polimerizasyon monomeri kategorisi vardır (Arz 2002).

2.1.7. Diğer bileşenler

Genellikle emülsiyon polimerizasyon ortamını olarak deiyonize su veya alkoller kullanılır. 0 °C altındaki sıcaklıklarda polimerleşmeye izin vermek için inorganik elektrolitler, etilen glikol, gliserol, metanol ve etilen glikol monoalkil eterleri içeren antifriz katkıları kullanılır. Başlatıcı sistemi çözündürmek veya etilen diamin tetraasetik asit veya alkali metal tuzları gibi sertlik elementlerinin (Ca^{+2} , Mg^{+2} iyonları) izlerini devre dışı bırakmak için kullanılan ayırıcı maddelerdirler. Lateksi, fosfat veya sitrat tuzları gibi pH değişikliklerine karşı stabilize etmek için kullanılan tamponlar (Oadian 2004; Nicholson 2017) yanında merkaptanlar gibi zincir transfer maddeleri de kullanılmaktadır.

2.1.8. Sürfaktan içermeyen emülsiyon polimerizasyonu

Bu yöntem, yapıştırıcılar ve su geçirmez polimerlerin üretimi için kullanılır. Sürfaktan yokluğunda, partiküllerin yoğun pıhtılaşması partikül sayısını birim su hacmi başına önemli ölçüde azaltır, böylece partikül çekirdeklenme ve büyüme azalır (Chern 2006). Sürfaktan içermeyen emülsiyon polimerizasyonu hakkında birkaç çalışma rapor edilmiştir. Tauer (Tauer vd., 1999) stirenin sürfaktan içermeyen emülsiyon polimerizasyonu KPS başlatıcısı kullanarak incelendi. Wang ve Pan (Wang ve Pan 1999) stirenin sürfaktan içermeyen emülsiyon polimerizasyonu, 4-vinilpiridin gibi suda çözünür ko-monomer kullanımı ile incelendi. Ni vd. (Ni vd., 2001) 4-vinil piridin ve stirenin polimerizasyonu yoluyla düşük hızda çalkalamada (100-200 rpm) %8 etil asetat ilave edilerek partikül çekirdeklenme mekanizmasını inceledi. Ou vd. (Ou, Yang, ve Chen 2001) stiren yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon polimerizasyonunda hidrofilik komonomerin (vinil asetat veya metil metakrilat) partikül çekirdeklenme üzerindeki etkisini ve Yan vd. (Yan, Cheng, ve Feng 1999) stiren yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon kopolimerizasyonunu metil metakrilat ve akrilik asit, amonyum persülfat ile başlatılan reaksiyonları araştırmışlardır. Diğer benzer çalışmalar Mahdavian ve

Abdollahi, Zhang vd, Shaffei vd., ve Sahoo ve Mohapatra tarafından rapor edilmiştir (Mahdavian ve Abdollahi 2004; Zhang vd., 2003; Shaffei vd., 1998; Sahoo ve Mohapatra 2003).

2.1.9. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonu, serbest bir radikal polimerizasyon protokolü olup, üç ayrı adımda meydana gelir; başlama, çoğalma ve sonlanma.

Başlama: Başlatıcı, termal ayrışma yoluyla (1) hemolitik fisyon (hemoliz) ile serbest radikallere ayrıştırılır veya radyasyon ve kimyasal reaksiyonları (2) redoks reaksiyonlar yoluyla ayrıştırılır. Başlatıcı ayrılma hızı (R_d), hız belirleyici adımdır ve eşitlikler aşağıda denklemlerde verilmiştir.



$$R_d = 2fK_d[I] \quad (2.2)$$



Başlama oranı (R_i) denklemi ile verilir (Denklem 2.4);

$$R_i = 2fK_i[I] \quad (2.4)$$

Başlatıcı ayrışması için hız sabiti K_d

Başlatıcı etkinliği f

Başlatıcı madde konsantrasyonu $[I]$

Başlangıç için oran sabiti K_i

Çoğalma: Polimer zincirleri oluşturmak için aktif merkezlere ($RM\bullet$) sürekli monomer partiküllerinin eklenmesini içerir.

Polimerizasyon hızı (R_p) Denklemi;

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i[R\bullet][M] + k_p[M\bullet][M] \quad (2.5)$$

$[R\bullet]$ serbest radikallerin konsantrasyonu, $[M]$ monomer konsantrasyonu ve $[M\bullet]$ aktif monomerlerin toplam konsantrasyonudur. Başlama ve çoğalma aşamasında tüketilen monomerleri karşılaştırdığımızda çok küçük olduğuna göre “ $k_i[R\bullet][M]$ ” terimi ihmal edilebilir ve polimerizasyon hızı çoğalma oranına göre belirlenir.

$$R_p = k_p[M\bullet][M] \quad (2.6)$$

Sonlanma: Sonlanma, büyüyen iki polimer zincirinin kaybına yol açar (Thickett ve Gilbert 2007). Rekombinasyon veya orantısızlık ile ortaya çıkar. Rekombinasyon bir polimer zincirinin başka bir büyüyen zincirle reaksiyonunu içerir ve reaktif bölgeler aşağıdaki denkleme göre bloke edilir.



Bir zincirin bir diğerinden hidrojen protonu ayırdığında, aşağıdaki denkleme göre doymamış uç gruplarla orantısız sonlanma gerçekleşir. Bu sonlanma mekanizması, biri doymuş diğeri doymamış iki polimer zinciri fraksiyonu ile sonuçlanır (Yamak 2013).



Sonlanma, zincir transfer reaksiyonları ile meydana gelebilir. Atomun çıkarılmasını ve diğer segmentleri oluşturarak reaksiyonu başlatabilecek veya reaksiyonu başlatamayan yeni radikal oluşumunu içerir ve böylece, yayılma ilerlemesi durdurulur (Yamak 2013). Sonlanma hakkında bildirilen diğer literatür, aktif bölgeleri sonlandırmak için geciktiriciler veya fenoller ve katekoller gibi inhibitörlerin eklenmesi ile yapılmıştır (Yamak 2013; Antonietti ve Tauer 2003).

2.1.10. Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiği

Denklem (2.9) ile ifade edilen polimerizasyon hızı;

$$R_p = k_p[M \bullet][M] \quad (2.9)$$

$[M \bullet]$ Denklem (2.10) ile ifade edilmiştir;

$$[M \bullet] = \frac{N'n}{N_A} \quad (2.10)$$

N' : misellerin ve partiküllerin konsantrasyonu.

n : misel artı parçacık başına ortalama radikal sayısı

N_A : Avogadro numarasıdır.

$$R_p = \frac{N' n k_p [M]}{N_A} \quad (2.11)$$

" N' " değeri polimerizasyon hızını belirler ve polimer partiküllerinden radikal difüzyona (desorpsiyon), partikül büyüklüğüne, sonlanma modlarına ve birbirlerine ve diğer reaksiyon parametrelerine göre başlatma ve sonlanma hızlarına bağlıdır (O'dian 2004). " N' " değerine bağlı olarak özetlenebilir üç durumlar vardır;

Durum 1: $n = 0,5$

Herhangi bir anda polimer partiküllerinin yarısı bir radikal içerir ve büyüdüğü anlamına gelir ve diğer yarısı etkin olmayan bir halde olur ve bir polimer parçacığının herhangi bir anda sıfır veya bir radikal içerdiğini gösteren sıfır-bir sistem olarak bilinir.

Durum 2: $n < 0,5$

Bu durumda İçinde parçacıklardan radikal desorpsiyon ve sulu fazdaki sonlanma düşüktür. Özellikle küçük partikül boyutları ve düşük başlatıcı oranları için.

Durum 3: $n > 0,5$

Parçacık büyüklüğünün büyük olduğu veya sonlandırma sabitinin düşük olduğu durumdur. Bazı polimer partikülleri iki veya daha fazla radikal içerdiğinden sulu fazda sonlanma ve başlatma hızı hızlıdır.

Polimerizasyon derecesi (X_n), bir polimer zincirinin büyüme hızının orana bölünmesi olarak tanımlanır. Burada primer radikaller polimer parçacığına girer ve aşağıdaki Denklem (2.12) ile verilir.

$$X_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{Nkp[M]}{R_i} \quad (2.12)$$

Bu Denklem, zincir transferi ile herhangi bir sonlandırmayı ihmal eder, eğer zincir transferi gerçekleşirse, Denklem (2.13) ten polimerizasyon derecesi hesaplanır.

$$X_n = \frac{r_p}{r_i \sum r_t} \quad (2.13)$$

Burada, $\sum r_t$ chain zincir aktarımı ile sonlandırma reaksiyonlarının toplamıdır.

Polimer partiküllerinin sayısı, sistemde mevcut olan ve Denklem (2.14) ile verilen sürfaktanın toplam yüzey alanına bağlıdır;

$$N = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (2.14)$$

a_s : bir sürfaktan molekülü tarafından işgal edilen interfasiyal yüzey alanıdır.

S : Sistemdeki toplam sürfaktan konsantrasyonu (miseller, çözelti ve monomer

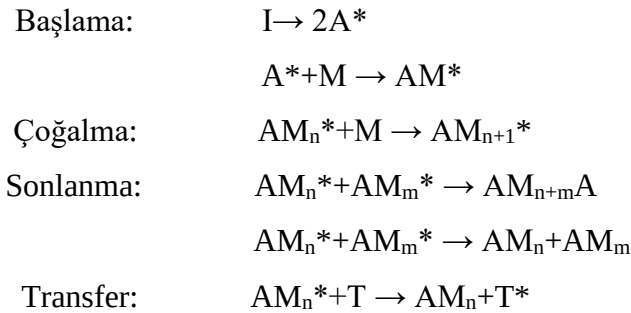
damlacıklarında).

μ : Polimer partikülünün hacim artış hızıdır.

Sabit bir radikal üretim hızını sağlayarak, emülgatör konsantrasyonu arttırarak polimer parçacıklarının sayısı arttırılabilir. Emülsiyon polimerizasyonu akademik ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bölümde, heterojen emülsiyon polimerizasyonlarının ve bileşenlerinin önemi vurgulanmış, ayrıca, emülsiyon polimerizasyonu kinetiğinin kapsamlı bir analizi sunulmuştur. Ters emülsiyon, mini emülsiyon ve mikro emülsiyon gibi diğer emülsiyon polimerizasyon özellikleri de kısaca tartışılmıştır.

2.2. Süspansiyon polimerizasyon prosesleri

Süspansiyon polimerizasyonu poli(vinilklorür), poli(metil metakrilat), polistiren, stiren-akrilonitril kopolimerleri ve çeşitli iyon değişim reçineleri dahil olmak üzere birçok önemli polimerin ticarî üretimi için kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda, monomer içeren bir fazın damlaları sürekli bir sıvı fazda dağıtılır ve damlaların içinde polimer üretilir. Birçok durumda, monomer hiç seyreltici içermez ve damlaların içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, balk/yığın polimerizasyonunda bulunanlara çok benzer. Çoğu süspansiyon polimerizasyonunda, polimer, aşağıdaki adımları içeren bir zincir reaksiyon mekanizması ile oluşturulur:



Burada M monomer, A^* bir anyon, bir katyon veya bir serbest radikal olabilir. Çoğu endüstriyel proste M bir vinil bileşiğidir ve bir serbest radikal zincir mekanizması kullanılır. Daha sonra, büyüyen polimer zincirleri, AM_n^* , $AM_n^\bullet$ olarak yazılır. Bu türün ömrü kısadır (genellikle $\ll 1$ saniye) ve işlem boyunca tamamlanmış polimer molekülleri oluşur.

Radikallerin oluşması A^* , genellikle bir organik başlatıcı maddenin termal ayrışmasıyla üretilir, I, monomerde çözünür. Organik peroksitler genellikle başlatıcı olarak kullanılır. T, bir zincir transfer maddesi olarak reaksiyona giren herhangi bir türü temsil eder. T, monomer, polimer, bir çözücü veya bir zincir transfer maddesi olarak işlev görmek üzere spesifik olarak eklenen bir tür olabilir. T^* yeterince aktifse, A^* gibi davranabilir ve yeni bir polimer zinciri başlatabilir. Vinil klorürün polimerizasyonu gibi bazı durumlarda, monomere zincir transferi önemlidir ve polimerin ortalama molekül ağırlığı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Süspansiyon polimerizasyonu daha önce Yuan ve ark. (Yuan, Kalfas, ve Ray 1991), Vivaldo-Lima ve diğ. (Vivaldo-Lima vd., 1997) ve Arshady (Brooks 2010) tarafından gözden geçirilmiştir. Her ne kadar dağıtıcı fazda meydana gelen polimerizasyon kimyası, eşdeğer balk polimerizasyonda meydana gelen kimyaya benzese de monomerler ve başlatıcı sürekli fazda tamamen çözünmemesi ve stabilizatörlerin radikal reaksiyonlara katılımları gibi farklı durumlar söz konusu olabilmektedir. Bu şartlar her zaman karşılanmaz, böylece komplikasyonlar, aşağıda tartışıldığı gibi ortaya çıkabilir. Monomer damlaları çok küçükse, özgün başlatıcı damlalarda kalmasına rağmen, sürekli faza radikal desorpsiyon önemli hale gelebilir. Daha sonra, reaksiyon mekanizması, miniemülsiyonda gözlenene benzer hale gelebilir (Blythe vd., 1999). Ayrıca damlaların içindeki polimer çökmesi, polimerizasyon kimyasını, balk polimerizasyonunda gözlenmeyen bir şekilde etkileyebilir.

Çoğu endüstriyel süspansiyon polimerizasyonunda karıştırıcıya sahip olan kesikli reaktörler kullanılır ve sürekli faz su olur. Sürekli fazın su olması avantajlıdır çünkü işlem genellikle ekzotermiktir ve reaktörden iyi bir ısı transferi gereklidir. Küçük damlalar için yüzey alanının hacme oranı nispeten yüksektir. Böylece sulu faza ısı aktarım hızı yüksektir. Damla viskozitesi önemli ölçüde artabilir. Ancak, süspansiyonun toplam viskozitesi genellikle eşdeğer balk polimerizasyonunda karşılaşılandan çok daha düşüktür. Sonuç olarak, reaktör içeriğinin ajitasyonu mümkündür ve sulu fazdan reaktör duvarına ısı transferi iyidir. Ayrıca, damlaların içinde yüksek monomerin polimere dönüşümleri sağlanabilirken, damla polimerizasyonda polimer-monomer çözeltisinin viskozitesinin artırılması genellikle monomer dönüşümünün derecesini sınırlar. Süspansiyon polimerizasyonunda, son dönüşüm, geç sıcaklık artışı ile aktive edilen ikinci bir başlatıcı dahil edilerek artırılabilir. Ayrıca, polimerizasyonun sonuna yakın bir ikinci başlatıcı (bir bitirme katalizörü olarak) ilave edilebilir (Araujo vd., 2002). Artık kalan

monomer bazen polimer dispersiyonunun püskürtülmesi (monomer salımını arttırmak için seçilen şartlarda) veya dispersiyonun uygun bir iyon değiştirme reçinesi ile temas ettirilmesiyle çıkarılabilir (Araujo vd., 2002). Çapraz bağlanma veya kopolimer çökmesi meydana gelirse yoğun kopolimerizasyonu kontrol etmek zorlaşabilir; bu durumda bir süspansiyon prosesi, kopolimerizasyonun gerçekleştirilebileceği tek uygun yol olabilir (Brooks 1990). Süspansiyon polimerizasyonu, nihai polimerin küçük boncuklar formunda olması gerektiğinde (genellikle oluştukları damlalarla aynı boyut dağılımına sahip olan) faydalıdır. Bununla birlikte damla stabilizatörleri çıkarılamıyorsa ürün kontaminasyonu sorun olabilir. Süspansiyon polimerizasyonu genellikle balk proseslerden daha büyük reaktör hacimleri gerektirir. Çünkü tanklar genellikle yarıya kadar su ile doludur.

2.2.1. Süspansiyon ajanları

Yetersiz miktarda damla stabilizatörü kullanılırsa, süspansiyon kararsız olacak ve monomer / polimer damlaları birleşecek ve büyüyecektir. Bu istenmeyen bir durumdur, çünkü nihai polimer partikülleri için belirli bir boyut dağılımı elde etmek gerekir. Bu nedenle, polimerizasyon sırasında damla boyutunun ve damla stabilitesinin kontrolü önem kazanmaktadır. Damla stabilitesi büyük ölçüde damla stabilizörün (veya süspanse edici ajanın) yapısına bağlıdır. Stabilizatör moleküllerin dış damla yüzeyine adsorpsiyonu ara yüzey gerginliğini azaltabilir ve böylece damla oluşumu için gereken enerjiyi azaltabilir. Bununla birlikte, birleşmeye karşı düşme stabilitesi büyük ölçüde stabilizörün ara yüzeyde koruyucu bir film oluşturma yeteneğine bağlıdır. Stabilizatör konsantrasyonunun artırılması, kritik bir yüzey kaplaması elde edilene kadar damlaların elastik özelliklerini geliştirmeye devam eder; daha sonraki artışlar damla stabilitesi üzerinde çok az etkiye sahiptir (Rosen 1989; Borwankar, Chung, ve Wasan 1986). Hem doğal olarak oluşan hem de sentetik olan, su ile karışabilen polimerler genellikle damla stabilizatörleri olarak kullanılır. Başlangıçta, bu malzemeler sürekli fazda dağıtılır. Daha sonra yeni oluşturulan monomer damlalarının yüzeylerine migrasyon hızlı olabilir. Ancak, damla stabilitesinin gelişimi yavaş olabilir. Çünkü damlayıcı yüzeyde stabilizatör moleküllerinin yeniden düzenlenmesi gerekir (Zerfa ve Brooks 1998). Stabilizatör olarak kısmen hidrolize polivinil asetat (PVA) kullanıldığında, davranış asetat gruplarının hidrolize edilme derecesine bağlıdır (Brooks 2010). Hidroliz derecesi yüzde 70 ila 80 arasında

olduğunda sulu ortamda iyi damla stabilizasyonu elde edilebilir. Daha sonra, tahrik seviyeleri azalsa bile damlalar bütünlüğünü koruyabilir (Zerfa ve Brooks 1996). Hidroliz derecesi 60'tan az olan PVA'lar sulu ortamlarda zayıf damla stabilizatörleridir, ancak (susuz) damlalar içindeki polimer morfolojisini etkileyebilirler. Vinil klorürün (VC) süspansiyon polimerizasyonunda bu önemlidir. Bu durumda, monomer damlaları içinde küçük poli(vinil klorür) (PVC) parçacıkları çöker çünkü PVC ve VC neredeyse karışmaz. Bu nedenle, genellikle iki stabilizör karışımı kullanılır: Damlaları birleşme noktasına karşı koruyan bir birincil stabilizatör ve damlalar içindeki PVC parçacıklarının davranışını etkileyen ve polimer gözenekliliğini arttıran bir ikincil stabilizatör (Ormondroyd 1988) kullanılır. İkincil bir stabilizatörün eklenmesi, polimer partiküllerinin partikül boyutu dağılımını da etkileyebilir (Brooks 2010).

PVCnin gözenekliliği, ikincil stabilizatörler olarak noniyonik yüzey aktif madde kullanılarak da arttırılabilir (Bao ve Brooks 2002). PVA damlaların içinde oluşan polimere grafitlanabilir, böylece son parçacıkların yüzeyinde bir katman oluşur (Lerner ve Nemet 1999; Davidson ve Witenhafer 1980). Ayırması zor olan bu katmanın oluşumu, nihai polimer özelliklerini etkileyebilir. Bazı monomerlerde, polimetakrilik asit tuzları gibi alternatif süspansiyon ajanları kullanılması ile ürün kontaminasyonu önlenabilir. Bunlar, partikül yüzeyine yapışmayan ve sulu ile yıkamakla nihai polimer ürününden çıkarılabilir (Georgiadou ve Brooks 2005, 2006). Süspansiyon polimerizasyonundaki başlatıcı suda az çözünürse, serbest stabilizatör sürekli fazda kaldığında eş zamanda emülsiyon polimerizasyonu meydana gelebilir (Zhou vd., 2001). Önemli bir örnek, süspansiyon polimerizasyonu yoluyla genişletilebilir polistiren taneciklerinin üretiminde kalsiyum fosfatın kullanılmasıdır (Brooks 2010).

2.2.2. Damla partikül stabilizatörler

Organik maddeler genellikle damla stabilizatörleri olarak kullanılsa da, pickering etkisi ile sulu süspansiyondaki monomer damlalarını stabilize etmek için ince bölünmüş parçacıklı inorganik katılar kullanılabilir (Pickering 1907). Bu durumda, polimer taneciklerine bir üfleme ajanı (genellikle uçucu bir hidrokarbon) dahil edilir. Üfleme maddesi, daha sonra ısıtıldığında buharlaşır. Böylece polimer taneciklerini köpük oluşturmak üzere genişler ve kaynaşırlar. Bazı partikül stabilizatörlerinde, az miktarda sürfaktan gerekli olabilir ve elektrolitlerin etkisi de

önemli olabilir (Brooks 2010; Wolters, Meyer-Zaika, ve Bandermann 2001). Metal hidroksitler gibi inorganik stabilizatörler bazen nihai polimer partiküllerinden (seyreltik asitler kullanılarak) uzaklaştırılabilir. Böylece, düşük seviyede ürün kontaminasyonu elde edilir (Brooks 2010). Damla ve inorganik katı arasındaki temas açısının değeri, bir inorganik katı bir stabilizatör olarak veya süspansiyon polimerizasyonunda bir destabilizer olarak hareket edeceğini belirtilmektedir (O'shima 1982). Nispeten büyük bir temas açısı sağlayan (alüminyum hidroksit gibi) katılar, sulu ortamda stabilizatör olarak kullanılabilir. Buna karşılık, nispeten küçük bir temas açısına sahip olanlar (karbon karası gibi) destabilizer olma eğilimindedir. Toz katılarla temas açılarının ölçülmesi zordur ve değerler koşullara göre değişebilir (Wolters, Meyer-Zaika, ve Bandermann 2001). İnorganik katılarla damla stabilizasyon mekanizmaları hala tartışma konusudur (Brooks 2010; Wolters, Meyer-Zaika, ve Bandermann 2001; O'shima 1982; Zhiping ve Brooks 1993). Hidrofobik silika nanoparçacıkları, *n*-heksandaki sulu monomer damlalarının (*n*-izopropil akrilamid) süspansiyonlarını stabilize etmek için kullanılmıştır (Gao vd., 2009); ve bunu takiben süspansiyon polimerizasyonu, bir çekirdek-kabuk yapısına sahip parçacıkların oluşmasına yol açar (Gao vd., 2009). Sıvı-sıvı sistemlerindeki damlaları stabilize etmek için polistiren lateks partikülleri gibi katı maddeler de dağıtıcı olarak kullanılabilir (Tarimala ve Dai 2004; Binks ve Lumsdon 2001; Golemanov vd., 2006).

2.2.3. Damla oluşumu ve kararlılığı

Süspansiyon polimerizasyonunda damla boyutu dağılımının kontrolü önemli olabilir. Çoğu durumda, ortalama damla çapları (ve nihai ortalama partikül boyutları) 10 ila 100 μm arasındadır. Ancak, polimer partikülleri boncuk olarak kullanılacaksa daha büyük çaplar elde edilebilir (Brooks 2010). Süspansiyon polimerizasyon reaktöründeki fiziksel koşullar, damla boyutu dağılımını önemli ölçüde etkiler. Ajitasyonlu süspansiyonlarda damla kırılması, sürtünme kuvvetleri veya atalet kuvvetleri (türbülans yoluyla) neden olabilir (Meyer ve Keurentjes 2005). Endüstriyel süspansiyon polimerizasyonunda, dağılmış fazın hacim fraksiyonu genellikle yüksektir ve damlaların kırılması ve birleşmesi olur. Bu nedenle, ortalama damla büyüklüğü ve damla boyutu dağılımı hem damla kırılması hem de damla birleşmesinden etkilenir. Bu nedenle kopolimer bileşimi reaksiyon sırasında değişir. Kopolimer bileşimindeki

istenmeyen kayma, monomerlerden birinin reaktöre kademeli olarak ilave edilmesiyle önlenabilir.

2.2.4. Damla karıştırma

Ürün kalitesini korumak için, süspansiyon polimerizasyonu sona erdiğinde tüm polimer partiküllerinin aynı kimyasal kompozisyon sahip olmasını sağlamak bazen önemlidir. Proses boyunca polimer özelliklerinin kontrol edilmesi de önemli olabilir. Bu amaçlara ulaşmak, özellikle kopolimerizasyon ile zor olabilir. Çünkü, damlaların içindeki monomerler genellikle farklı oranlarda reaksiyon gösterir (Billmeyer 1971). Bu prosedürde, sadece eklenen monomer mevcut damlalarla hızla karışırsa etkili olacaktır. Ancak, bazı durumlarda, dağılmış fazların hızlı bir şekilde karıştırılması gerçekleşmez ve eklenen monomer, belirli bir süre boyunca mevcut damlalardan ayrı kalabilir. Oluşan yeni damlalar, orijinal damlalardan farklı bir monomer kompozisyona sahip olacaktır. Mevcut damlalar damla stabilizatörünün çoğunu adsorbe etmiş olduğundan, yeni damlalar kararsız olacaktır. Yeni damlaların stabilize edilmesi için ekstra damla stabilizatörlerinin eklenmesi damla karıştırma oranlarını düşürecek, ayrıca radikalın eski damlalardan yeni damlalara aktarılmasını engelleyecektir. Bu nedenle, yeni damlalarda polimerizasyon hızının düşük olması beklenmektedir. Damla boyutları kritik bir değeri aştığında damla viskozitesi azaldıkça damla karıştırma oranı artmıştır. Sulu bir dispersiyona stiren ilave edildiğinde, stiren içinde bir polistiren çözeltisi bulunursa, dağılmış fazların karıştırılmasının yavaş olduğu bulunmuştur (Hashim ve Brooks 2004). Damla birleşim oranları, polistiren çözeltisinin başlangıç viskozitesine bağlı olup, dağılmış faz viskozitesi arttıkça damla boyut dağılımı artar. Damlalar kritik boyuttan daha küçük olduğunda, damla boyutu arttıkça birleşme oranı artar. İki stabil dispersiyon karıştırıldığında, monomer-polimer damlalarının başlangıç viskoziteleri her iki dispersiyonda da aynıysa damla boyutu dağılımı değişmez (Hashim ve Brooks 2004). Ancak, iki stabilize dispersiyondaki damlalar başlangıçta farklı viskozitelere sahip olduğunda, damla boyutu dağılımı yavaş yavaş daralır ve daha büyük damlalar kaybolur. Tüm damlaların polimer içeriği ağırlıkça yüzde 0 ile 5'e yükseldiğinde damla karıştırma hızı artar, ama polimer oranı arttıkça karıştırma hızın azalır. Deneylerin stiren-polistiren damlalarıyla karıştırılmasından elde edilen sonuçlar, Alvarez tarafından geliştirilen bir modelin tahminleriyle tutarlıdır (Alvarez, Alvarez, ve Hernández 1994).

2.2.5. Partikül yapısı

Süspansiyon polimerizasyonundan elde edilen polimerler genellikle toplanır ve yığın halinde işlenir. Ancak, bazı durumlarda, boncuk olarak kullanılırlar. İç boncuk yapısı önemli olabilir. Boncuklar iyon değiştirme uygulamaları için kullanılacaksa, boncukların gözenekli olması gerekebilir. Kürecik gözenekliliği, inert bir porogen kullanılarak uygulanabilir. Polimerizasyondan önce monomer ile karıştırılır ve daha sonra polimerizasyondan bittiğinden sonra çıkarılır (Macintyre ve Sherrington 2004; Wang vd., 1992). Stirenin (veya fonksiyonelleştirilmiş stirenin) divinilbenzen ile kopolimerizasyonu çapraz bağlı boncuklar sağlayabilir ve gözeneklilikleri uygun miktarlarda bir porogen kullanılarak kontrol edilebilir. Bununla birlikte, süspansiyon polimerizasyonundan elde edilen tane boyutu dağılımı genellikle geniştir; bu, boncukların kapiler kolonlarda kullanılması durumunda bir dezavantajdır çünkü yüksek basınç düşüşlerine yol açar. Daha dar partikül boyut dağılımları bazen lineer polimerlerden yapılmış şablon parçacıkları kullanılarak elde edilebilir. Dar boyut dağılımına sahip olabilen bu partiküller, monomer karışımı ile şişirilir ve lineer polimer polimerizasyondan sonra uzaklaştırılır (Ye vd., 2002; Lewandowski, Svec, ve Fréchet 1998).

İyon değiştirici reçinelerin imalatında, çapraz bağlanma sırasında meydana gelen faz ayrılması ile gözeneklilik artırılır (Okay vd., 1985; Ohtsuka, Kawaguchi, ve Hamasaki 1982). Ancak, vinil klorür polimerizasyonunda, faz ayrılması doğaldır, çünkü VC ve PVC neredeyse karışmaz ve polimer yapısı damlaların içindeki birincil polimer parçacıklarının pıhtılaşmasından etkilenir (Davidson ve Witenhafer 1980). Bu durumda, partikül gözenekliliği plastikleştiricilerin PVC tarafından alınmasını kolaylaştırır. Reaktörden ısı transferine yardımcı olmak için monomer reflax kullanılırsa, ardından, düşük dönüşümle, monomer geri akış oranı yüksek olduğunda PVC gözenekliliği artar (Brooks 2010). Süspansiyon polimerizasyonu, çekirdek-kabuk yapısına sahip olan partiküller yapmak için de kullanılabilir (Gao vd., 2009; Hu vd., 2009; Jonsson vd., 2006).

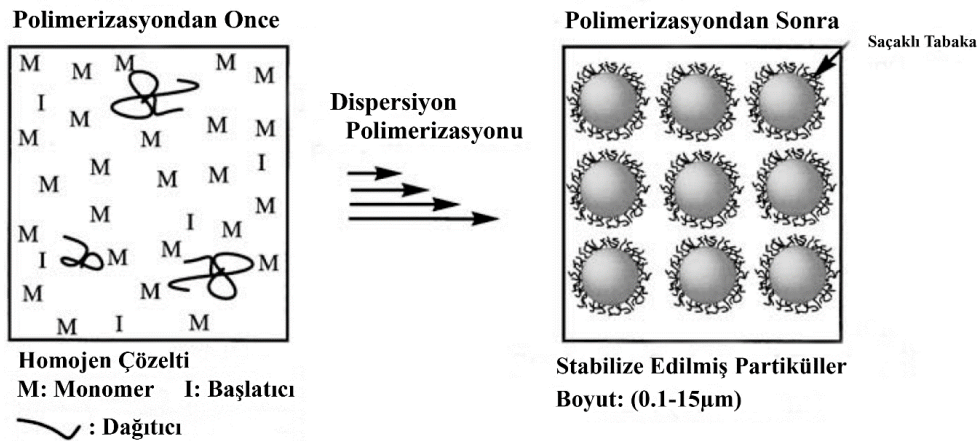
2.3. Dispersiyon polimerizasyonu

Mikron boyutlu monodispers polimerik mikroküreler, tonerler, cihaz kalibrasyon standartları, kromatografi için kolon dolgu malzemeleri, sıvı kristal ekranlar için aralayıcılar ve biyomedikal ve biyokimyasal analiz gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılır (Ugelstad vd., 1993; Ober ve Lok 1986; Ugelstad vd., 1992). Bu parçacıklara olan ticari ve bilimsel ilgi nedeniyle, bunların hazırlanması ile ilgili araştırmalar son yirmi yıldır gündemdeki yerini korumaktadır. Mikron boyutlu monodispers partiküllerin elde edilmesi genellikle zordu çünkü bu boyut, süspansiyon polimerizasyonunda (50-1000 μm) geleneksel emülsiyon polimerizasyonu (0,06 - 0,7 μm) tarafından üretilen partiküllerin çap aralığı arasındadır. Vanderhoff ve diğ. (Vanderhoff vd., 1984; Vanderhoff vd., 1986) mikron boyutlu monodispers polimer partiküllerini elde etmek için ardışık tohumlama yöntemini kullanmıştır. Parçacıklar ayrıca Ugelstad ve arkadaşları (Ugelstad vd., 1980; Ugelstad vd., 1992) tarafından iki aşamalı şişme yöntemi ile hazırlanmıştır. Omi ve arkadaşları (Omi vd., 1994) ve Kamiyama (Kamiyama vd., 1993) modifiye edilmiş süspansiyon polimerizasyonu kullandılar ve Okubo ve arkadaşları (Okubo vd., 1991) dinamik monomer şişme yöntemini (DSM) geliştirmiştir.

Dispersiyon polimerizasyonu, tek bir seri işlemde mikron büyüklüğünde monodispers parçacıkları veren, diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha çekici ve ümit verici bir alternatiftir. Dispersiyon polimerizasyonu, reaksiyon ortamında çözünür uygun bir polimerik stabilizatör varlığında bir monomerin polimerizasyonunu gerçekleştirdiği bir çökeltme polimerizasyonu türü olarak tanımlanabilir. Dispersiyon polimerizasyonu başlatıcı, dağıtıcı ve monomer (ler) ile homojen bir çözelti içerir, burada steril olarak stabilize edilmiş polimer partikülleri elde edilen polimerlerin çökeltilmesiyle oluşur. Sürekli bir ortam olarak, çözücünün özellikleri artan monomer dönüşümü ile de değişir. Uygun polimerizasyon koşullar altında, genellikle mükemmel monodispersiteli, 0,1 - 15 μm çapında polimer parçacıkları verebilir. Bu polimer, reaktif, polimerize olabilen bir makromonomer olarak oluşturulabilir. Bir blok kopolimer veya polimerizasyon reaksiyonunda çözünür bir polimer olabilir. Her durumda, bu çözünür dispersan polimer - saçaklı bir tabaka - dispersiyon polimerizasyon işleminde önemli bir rol oynar. Yeni oluşturulan çökeltilmiş polimerlerin yüzeyine adsorbe edilerek veya

katılarak, sistemin partikül boyutunu ve kolloidal stabilitesini yönlendirerek sterik bir stabilizatör görevi görür. Dispersiyon polimerizasyonunun bu özelliği geniş çapta takdir edilmektedir ve iyi anlaşılmıştır (Şekil 2.3).

Organik hidrokarbon ortamındaki dispersiyon polimerizasyonu ilk olarak Osmond ve ICT'deki çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Barrett 1975). Akrilik ve vinil monomerleri hidrokarbonlarda yağda çözünen polimer stabilizatörleri ile polimerize ederek polimer partiküllerinin sulu olmayan dispersiyonlarını (NAD) ürettiler. Daha sonra Almog ve arkadaşları, (Almog, Reich, ve Levy) monodispers polimerik mikroküreleri oluşturma yöntemi olarak bu kavramı polar çözücüler içinde dispersiyon polimerizasyonu için genişletti. Ober ve ark (Lok ve Ober 1985; Xu vd., 2009; Chen ve Chen 2009; Ober ve Lok 1987), Tseng ve ark (Xu vd., 2009), Okubo ve ark (Okubo, Ikegami, ve Yamamoto 1989; Okubo, Katayama, ve Yamamoto 1991) ve Paine ve ark (Chen ve Yang 1992; Paine 1990a; Paine, Luymes, ve McNulty 1990; Paine 1990b) yazarlar arasında partikül büyüklüğünü kontrol etmek ve dar bir partikül büyüklüğü dağılımına ulaşmak için bu tekniği incelemişlerdir. Croucher ve Winnik (Croucher ve Winnik 1990), Guyot ve Tauer (Guyot ve Tauer 1994), Cawse (Lovell, El-Aasser, ve Lovell 1997), Pichot ve diğerleri (El-Aasser, Miller, ve Asua 1997), Asua ve Schoonbrood (Asua ve Schoonbrood 1998) ve Ito ve diğerleri (Ito 1998; Ito ve Kawaguchi 1999; Kawaguchi ve Ito 2005) tarafından gözden geçirildiği üzere, son yirmi yılda dispersiyon polimerizasyonu için çok sayıda araştırma yapılmıştır.



Şekil 2.3. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik açıklaması (Kawaguchi ve Ito 2005).

2.4. Floresan mikropartiküller ve kullanım alanları

Floresan mikroküreler, UV ışığı ile aydınlatıldığında parlak renkler yayan yuvarlak küresel parçacıklardır. UV (siyah ışık) aydınlatması altında yoğun renk yayma yeteneği, mikrokürelerin arka plan malzemelerine göre kontrast ve görünürlük sağlar. Küresel ve pürüzsüz yüksek kaliteli mikroküreler, floresan analitik yöntemler için hassasiyet ve saptanabilirlik sunar.

Floresan kürelerin tipik uygulamaları arasında filtrasyon ortamı ve sistemlerinin testi, flakon ve konteyner temizleme çalışmaları, akış izleme, akış görselleştirme, tıbbi görüntüleme ve akış sitometrisi, floresan mikroskopisi, biyomedikal teknoloji araştırması, tıbbi cihazların niteliği ve validasyonu, biyomedikal teşhis, sorun giderme ve süreç akışı bulunur. Özellikle, floresan mikroküreler genellikle su ve hava akışı testi ve damak esaslı teşhis uygulamaları için kullanılır.

2.5. Kuantum noktacıkları (QD'ler)

Malzemenin boyutu nano ölçeğin (1-100 nm) ötesine küçüldüğünden, atomların elektronları fiziksel boyutlarla sıkılmaya veya sınırlanmaya başlar; katı malzemeler için gözlenmeyen yeni manyetik, elektronik, mekanik ve optik özelliklere yol açar; bu kuantum boyut etkisi veya kuantum sınırlaması olarak bilinir. Malzemenin yüzey/hacim oranı boyutu düşürdüğünde aşırı derecede artar ve atomlarının büyük bir kısmı yüzeyinde bulunur, bu nedenle davranışları çevreleri ve yüzey atomları ile etkileşimleri ile kontrol edilir. Örneğin, yerçekimi makroskopik nesneleri tutarken, yerçekimi artık nano ölçekte yönetim gücü değildir. Bunun yerine, yüzey gerilimi, van der Waals ve elektrostatikler gibi diğer kuvvetler geçerlidir.

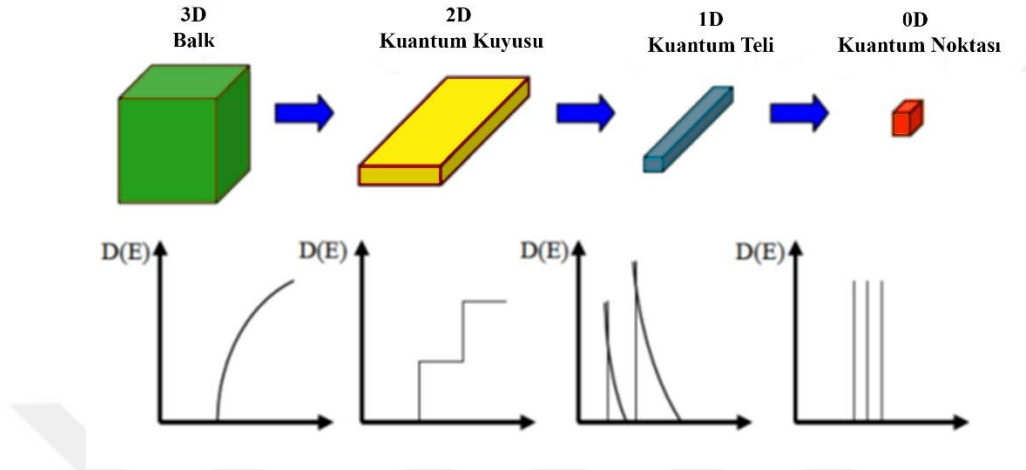
Nanoteknolojinin en ilginç alanlarından biri, parçaların 10^2 - 10^7 atomdan (1-100 nm) oluştuğu nanopartiküller veya kümeler alanıdır (Murray, Kagan, ve Bawendi 2000). Bu nanoparçacıklar bazen “yapay atomlar” olarak adlandırılan ve kuantum-mekanik kurallar nedeniyle hem atomik hem de yığınsal davranışlar göstermektedirler. Nanopartiküllerin özellikleri ve karakterizasyonu boyut, şekil, malzeme bileşimi, koruyucu organik katman ve

partiküller arası mesafeler ile belirlenir (Efros ve Efros 1982; Brus 1984). QD'ler, elektron ve hol çiftinin ayrılmasının ortalamasından daha az çaplı kristalin yarı iletkenlerdirler. Bu fenomen Bohr uyarımı olarak da bilinir (Alivisatos 1996).

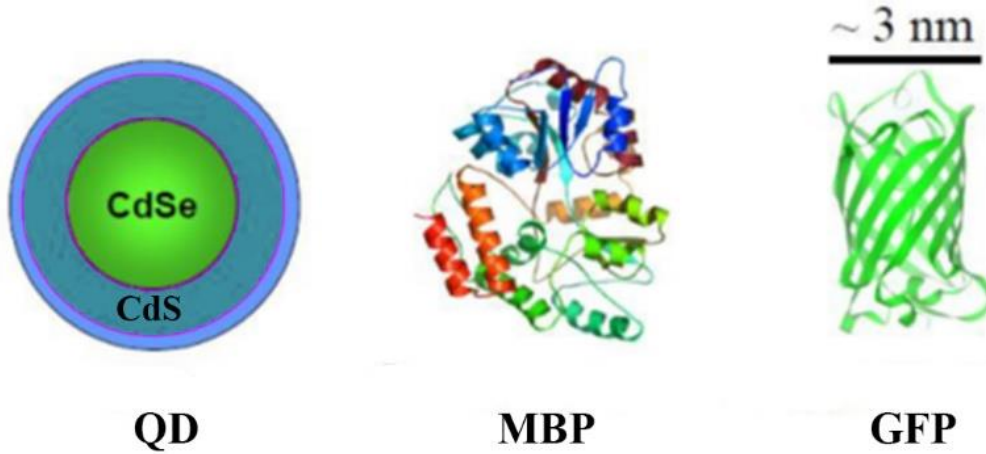
3D'nin (balk malzeme) boyutu 0 D'ye (QD) düşürüldüğünden, malzeme her üç boyutta da (x, y, z) sınırlıdır. Malzemenin durumlarının yoğunluğu, sürekli seviyelere sahip olmaktan, ayrık durumlara sahip olmak için gelişir (Şekil 2.4). Kuantum mekaniği tarafından tahmin edildiği gibi, QD'ler elektron ve hol çiftinin sınırı tarafından sınırlandırılması nedeniyle boyuta bağlı bant aralığı enerjisi gösterir (Efros ve Efros 1982; Brus 1984). Işık yayan veya teşhir cihazları, biyolojik algılama, güneş pilleri, mikroelettronik ve lazerler gibi birçok farklı alanda uygulanabilirler. En çok uygulanan alanlar, biyomoleküller ve proteinler için ışıldayan etiketler olarak kullanılabilecekleri veya kliniklerde biyosensörleri daha da geliştirilebilecekleri teşhis alanındadır (Efros ve Efros 1982; Bailey, Smith, ve Nie 2004; Michalet vd., 2005; Medintz vd., 2005; Zhou ve Ghosh 2007). Lüminesan QD nanoparçacıkları önemli ve değerli özelliklere sahiptirler:

- 1) Kimyasal ve fotodegradasyon direnci,
- 2) Yüksek kuantum verimi ve yok olma katsayısı,
- 3) Biyoloji için uygun boyut,
- 4) Simetrik ve dar boyut ayarlı fotolüminesans emisyonu,
- 5) UV bölgesine emisyonundan daha küçük dalga boylarını kapsayan geniş absorpsiyon spektrumları (Michalet vd., 2005; Grabolle vd., 2009).

Nanoteknolojideki özellikler, çoğunlukla boyuttan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle nanopartiküllerin özellikle biyolojik uygulamalar için QD'lerin en önemli avantajlarından biri boyutlarıdır. QD'ler orta büyüklükteki proteinlere benzerler ve geleneksel organik boyalardan daha büyük bir boyuta sahiptirler (Şekil 2.5). Kırmızı QD'lerin boyutu biraz daha büyüktür. Büyük boyutlu QD'ler bazı uygulamalarda kullanım imkânı bulmuş olup, algılama gibi bazı uygulamalar için de bir avantaj sağlayabilir. Proteinlerden daha büyük olan her QD, birden fazla protein veya diğer kimyasal kısımları barındırabilir. Aynı molekülün birden fazla kopyasının adsorbe edilmesi, algılama sınırını azaltabilir. Bu nedenle, QD başına birden fazla kimyasal parçanın eklenmesi çok işlevliliğe veya çoklu yeteneğine yardımcı olur (Grabolle vd., 2009).



Şekil 2.4. Yarı iletken malzemelerin enerjisine karşı durumların yoğunluğu (Brus 1984).

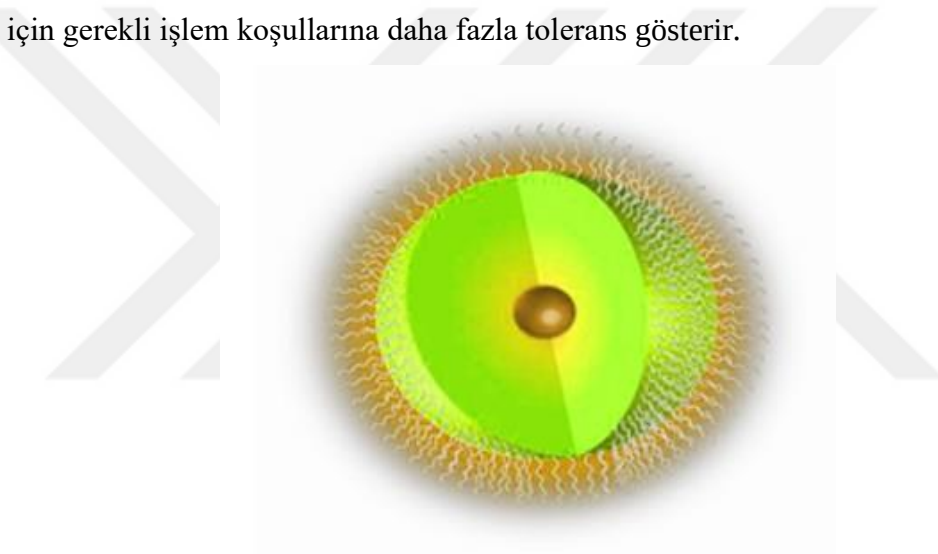


Şekil 2.5. Maltoz bağlayıcı protein (MBP) ve yeşil floresan proteine (GFP) kıyasla 550 nm yayan çekirdek/kabuk CdSe/CdS QD'lerin (~ 6 nm) boyutu (Grabolle vd., 2009).

2.5.1. QD'ler yüzey pasifasyonu

Nano ölçekli kristal ayrıca çok yüksek bir yüzey/hacim oranına neden olur. Bu yüzey atomlarının kitlesinin koordinasyon alanı kısmen stabilize edici ligandlarla kompleks oluşumu yoluyla ortaya çıkar. QD'lerin yüzey pasifasyonunu iyileştirmek için önemli stratejilerden biri,

çekirdek/kabuk (CS) sistemlerine yol açan ikinci bir yarı iletken kabuğuyla aşırı büyümesidir. Şekil 2.6 amfifilik bir ligandla kaplanmış bir çekirdek/kabuk sisteminin yapısını göstermektedir. Çoğu durumda, QD'ler II-VI, III-V veya IV-IV periyodik tablo gruplarındaki kimyasal elementlerden oluşur ve güneş pilleri (Mie 1908; Jain vd., 2007; Hainfeld vd., 2006; Sperling vd., 2008), lazerler ve ışık yayan diyotlar (LED'ler) (Paciotti vd., 2004; Matsumura ve Maeda 1986; Cho vd., 2008) gibi elektronik ve optik sistemlerde kullanılması mümkündür. Ayrıca pasifasyon tabakası (çoğu durumda bir organik bileşendir) QD'leri veya nanoparçacıkların dış çevre ile kimyasal etkileşimini korur. Dahası, optik stabiliteyi artırır ve katı hal yapılarına dahil etmek için gerekli işlem koşullarına daha fazla tolerans gösterir.

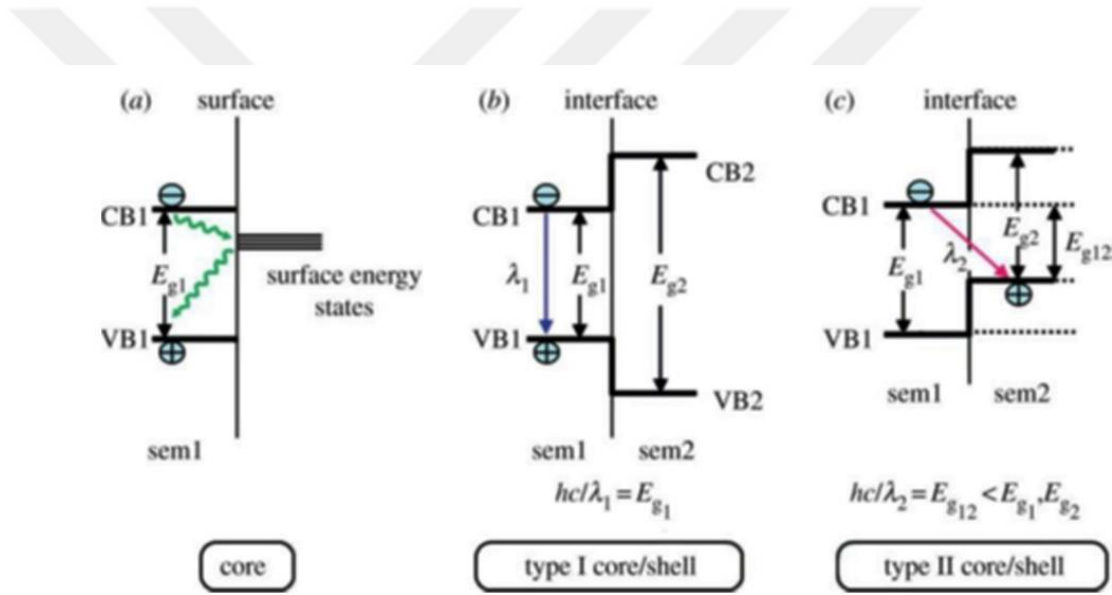


Şekil 2.6. Çekirdek/kabuk ve yüzeyinde ligandları olan bir QD yapısı.

2.5.2. Çekirdek/kabuk QD'ler

Quantum noktacıkların yüzeyinde bir veya iki farklı kabuk katmanı yapmak mümkündür (Zhu vd., 2010; Xie vd., 2005; Luong vd., 2012). Kabuk ve çekirdek kısmında kullanılan malzemeleri birleştirerek hol ve elektronun ilişki konumu kontrol edilebilir. Böylece üç tip çekirdek/kabuk nanoparçacıkları, Tip-I, Ters Tip-I ve Tip-II bant hizalaması mevcuttur (Şekil 2.7). Tip I'de, kabuk malzemesinin bant aralığı çekirdeğin malzemesinden daha büyüktür. Bu nedenle çekirdekte hol ve elektronlar mahsurdur. Ters Tip I'de, kabuk malzemesinin bant aralığı çekirdeğin malzemesinden daha küçüktür. Elektron ve hol, kabuğun kalınlığına bağlı olarak kabuk içinde tamamen veya kısmen sınırlanmıştır. Son olarak, Tip II de, kabuk malzemesinin

iletim bandı veya değerlik band pozisyonu çekirdeğin bant boşluğunda bulunur. QD'lerin uyarılmasına bağlı olarak, ortaya çıkan bant hizalaması, çekirdek ve kabuk yapısının farklı bölgelerinde elektron ve deliğin uzaysal olarak ayrılmasına yol açar. Kabuk, çekirdeğin yüzeyini pasifleştirir ve Tip-I QD'lerde optik özelliklerini geliştirmek için çok önemli bir rol oynar. Böylelikle, optik olarak aktif çekirdeğin yüzeyini çevresindeki ortamdan fiziksel olarak ayırır. Örneğin, CdSe QDs nanoparçacıkları kadmiyum atomlarının varlığı nedeniyle tamamen toksiktir. Ancak, CdSe toksik olmayan bir kabuk benzeri ZnS ile kaplandığında toksikolojik açıdan güvenli hale gelir.



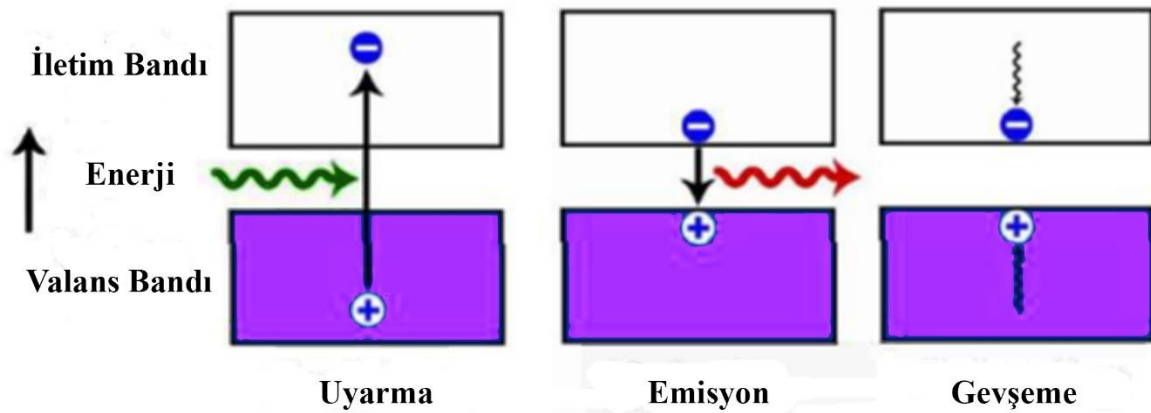
Şekil 2.7. (a) Çekirdek (core), (b) Tip I çekirdek/kabuk (core/shell) ve (c) Tip II çekirdek/kabuk (core/shell) (Battaglia, Blackman, ve Peng 2005).

Sonuç olarak, optik özellikleri ortamdaki değişikliklere duyarlılığı azalır. Yukarıda Ters Tip I sistemlerde belirtildiği gibi, geniş bir bant aralığı çekirdeği dar bir bant aralığı olan bir malzeme ile kapatılmaktadır. Böylece, yük taşıyıcıları kabuk içinde kısmen delokalize edilir ve emisyon dalga boyu, kabuğun kalınlığı ile ayarlanabilir. İkinci büyük bant aralığı yarı iletken kabuğunun büyümesi, çekirdek/kabuk QD'lerinin floresan QY'sini artırabilir (Bleuse, Carayon, ve Reiss 2004). Özellikle Tip-II çekirdek/kabuk sistemlerinde, QD'lerin emisyon dalga boyunda önemli bir kırmızıya kaymayı amaçlamaktadır. Hol veya elektrondan biri (şarj taşıyıcıları) kabukta bulunduğundan, çekirdek/kabuk QD sisteminin fotostabilitesini ve floresan QY'sini

arttırmak için uygun malzemeden bir dış kabuk ile Tip I QD'lerin aşırı büyümesi, Tip II sisteminde olduğu gibi kullanılabilir.

2.5.3. QD'lerin optik özellikleri

Kızıl ötesi ile ultraviyole arasındaki elektromanyetik spektrum, yarı iletkenlerin uzantısının bant aralığı enerjisidir. Yarı iletken malzemede E_g 'den daha yüksek enerjiye sahip bir ışık fotonuyla isabet ettiğinde, malzemedeki elektron daha yüksek bir elektronik enerji seviyesine geçmek için fotonu emebilir (Şekil 2.8). Dolayısıyla, bu elektron artık bir bağ içine sabitlenmez ve antibağ iletim bandına yükseltilir. Elektronun uyarılması, değerlik bandında hol adı verilen pozitif yüklü bir parçacık gibi davranan boş bir bağ orbitali bırakır. Uygulanan voltaja bir akım üretmek için, hol ve elektron ters yönde hareket edebilirler. Bant kenarında delik ve elektron enerjisinin sürdürülmesine gevşeme denir. İletim ve değerlik bandında neredeyse devamlı elektronik enerji seviyesi aralığı nedeniyle, bu gevşeme süreci son derece hızlıdır ve birçok küçük enerji miktarını akustik veya optik fononlara dönüştürür. Aynı zamanda, yük taşıyıcıları, lüminesans veya radyasyon rekombinasyonu sürecinde birbirlerini yok edip veya yeniden canlandırabilirler. Bu işlemdeki enerji sızıntısı, aynı E_g enerjisine sahip tek bir fotona aktarılır. Geniş elektron bantları nedeniyle, geniş bir ışık aralığı yarı iletken elektronları uyarabilir, ancak lüminesans emisyonu tek bir ışık dalga boyunda meydana gelir.



Şekil 2.8. Yarıiletkenlerde elektronik geçişler.

Şekil 2.8, değerlik bandındaki bir elektron bir fotonu (yeşil) emer ve bunu iletim bandına uyarır ve değerlik bandında pozitif yüklü bir hol bırakır. Gevşeme adı verilen bir olguda bant kenarlarına yerleşerek örgü titreşimlerine dağılma yoluyla elektron ve delik aşırı kinetik enerjilerini hızla kaybederler. Hol ve elektron bant aralığı enerjisi ile tek bir fotonun (kırmızı) emisyonunu üreten bir radyatif işlemde, yeniden birleşebilirler. Karakterizasyon ve sentez adımları sırasında ışıldayan özellikleri kontrol etmek için, potansiyel uygulamaların üretilmesinden önce yapıların doğasını tüm detaylarla anlamak önemlidir. Fotolüminesans, fiziksel sistemin ışınlamasıyla yayılan ve denge olmayan bir duruma uyarılmasından kaynaklanan ışık ile yayılan optik radyasyondur.

2.6. PbSe QD'ler

Sıcak enjeksiyon yöntemi ile nanokristallerin sentezi önemli ve başarılı bir araştırma alanıdır. Sıcak enjeksiyon yöntemi yoğun bir şekilde incelenmiş ve bu yöntemin daha basit sentezlere yönelik modifikasyonu hiç durmamıştır (Peng ve Peng 2001; Peng 2002; Dahl, Maddux, ve Hutchison 2007). PbSe nanokristallerinin özel özelliklere (Li vd., 2010; Pietryga vd., 2004) sahip oldukları gösterilmiştir. Kızılötesi fotovoltaiik (McDonald vd., 2005; Koleilat vd., 2008; Barkhouse vd., 2008), kızılötesi LED (Steckel vd., 2003) ve IR lüminesans gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Hinds vd., 2007; Anthony vd., 2009; Bakueva vd., 2004). PbSe nanokristallerini, sentezlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Leontidis vd., 2003; Brumer vd., 2005; Savitskii vd., 2004; Qiao vd., 2007; Wang, Liu, vd., 2008). Ancak, elde edilen nanokristaller, kötü boyut dağılımı veya organik çözücü içinde zayıf çözünürlüğü nedeniyle cihaz imalatında kullanılamaz.

Sıcak enjeksiyon yöntemi, monodisperslenmiş ve işlenebilir PbSe nanokristallerini üretmek için en etkili yaklaşım olabilir. Trioctylphosphine-selenium (TOPSe) (Li vd., 2010; Pietryga vd., 2004; Murray vd., 2001; Wang, Feser, vd., 2008; Wehrenberg 2002; Wehrenberg, Wang, ve Guyot-Sionnest 2002; Du vd., 2002, Hines ve Scholes 2003; Liu vd., 2009; Lee, Shevchenko, ve Talapin 2008), 2001 yılında Murray vd. tarafından PbSe nanokristal sentezi için ilk rapordan beri en yaygın olarak kullanılan Se kaynağı olmuştur (Murray vd., 2001). Bu Se kaynağı (TOPSe) bir açık hava sisteminde son derece pahalı, toksik ve kararsızdır. Deneyler

standart havasız teknikler kullanılarak yapılır. Bu tür deneyler, PbSe nanokristallerinin sentezinin karmaşıklığını ve maliyetini arttırır. Bu dezavantajlar, bu yolların uygulanmasını önemli ölçüde engeller.

Giderek nanokristallerin kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerini uyarlamak için daha fazla çaba etkili bir yöntem olarak şekil kontrolü üzerinde yoğunlaşmıştır (Mokari, Zhang, ve Yang 2007). Sıcak enjeksiyon yöntemleri ile elde edilen PbSe nanokristallerin çoğu küre şeklindedir (Murray vd., 2001; Yu vd., 2004; Hines ve Scholes 2003; Liu vd., 2009). Bu nanokristaller üzerinde şekil kontrolüne yönelik çok az detaylı araştırma yapılmıştır. Bu nedenle, PbSe nanokristallerinin boyut ve şekil kontrollü sentezini gerçekleştirmek için, özellikle düşük maliyetli ve havaya dayanıklı kalkojenit öncüllerini kullanarak yeni yollar geliştirmek önemlidir. Nanokristal sentezinde ön reaktif maddelerin rolü çok önemlidir çünkü sentetik koşulları ve ürünleri büyük ölçüde etkilerler. TOPSe ön reaktif Se kaynağı olarak bildirilmiştir. Örneğin Hyeon (Joo vd., 2006), CdSe nanoribbonlarını elde etmek için bir Se kaynağı olarak selenokarbamat kullanırken Brutchey ve arkadaşları (Norako 2009) ise Cu-In-S nanokristallerini sentezlemek için S kaynağı olarak di-tert-butil disülfür kullanmıştır.

2.6.1 PbSe QD'lerin özellikleri, kullanım alanları

PbSe nanokristaller benzersiz özellikleri nedeniyle geniş ilgi görmektedir. Bir balk PbSe, brillouin bölgesinin L noktasında kübik (kaya tuzu) kristal bir yapıya ve dar bir doğrudan bant aralığına (300 K'da 0,21 eV) sahiptir. Yüksek dielektrik sabiti (ϵ : 24.0) ve küçük elektron ve hol etkili kütle ($< 0,1 m^*$) (Santoni vd., 1992), CdSe'den sekiz kat daha büyük, nispeten büyük bir etkili Bohr yarıçapına (a_B : 46 nm) sahip, bir eksiton oluşturur. Bu nedenle, boyut niceleme etkileri PbSe NC'lerde güçlü bir şekilde telaffuz edilir. Bu NC'lerin teorik olarak aynı boyut ve şekildeki CdSe NC'lerinkinden 1000 kat daha büyük emici ve dağıtıcı doğrusalsızlıklara sahip olduğu tahmin edilmektedir (Kang ve Wise 1997).

II-VI ve III-V yarı iletkenlerinin elektronik özelliklerine ilişkin teorik çalışmalar, altı veya sekiz bant karışımını (iki kat dejenere ağır, hafif ve ayırık delik durumları ve iki kat dejenere elektron durumları) dikkate alma gereğini göstermiştir. Özellikle değerlik bantlarının

kariştırılması, bu NC'lerin sınırlama gücünü göstermelerini engeller. Son zamanlarda, Wise ve ark. (Kang ve Wise 1997) ve Lipovskii ve ark. (Andreev ve Lipovskii 1999), dört bantlı modelleri (her biri spin dejenerasyonu olan değerlik ve iletim bantlarının üst bandı), coulomb ve değişim etkileşimlerini dikkate almanın yeterli olduğunu göstermiştir.

Son zamanlarda kolloidal PbSe QD'lerin bantlar arası optik çalışmaları, 0,9 ve 2,0 eV arasında ayarlanan bant kenarı eksitonik geçişleri, küçük Stokes kayması ve sub μ s ömrü göstermektedir (Du vd., 2002; Wehrenberg, Wang, ve Guyot-Sionnest 2002).



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Sodyum klorür (NaCl , $\geq 99,0$), 8-hidroksikinolin (8HQ, $99,0$), metakriloil klorür (97), trimetilamin (Et_3N , $\geq 99,5$), 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN, 98), diklorometan (DCM, $\geq 99,8$), poli(vinil alkol) (PVA, $89.000-98.000$, 99 + hidrolize), sodyum dodesil sülfat (SDS , $\geq 99,0$), dietil eter ($\geq 99,5$), kloroform (CHCl_3 , $\geq 99,5$), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), magnezyum sülfat (MgSO_4), CdO ($99,9$), Se ($99,99$), S (90), etanol ($99,8$), kurşun asetat ($99,99$, toz), *n*-hekzan (99), aseton ($\geq 99,5$), oleik asit (OA, 90), 1-oktadesen (ODE, 90) kimyasalları Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Metanol (Alfa Aesar, $99,9$), toluen (Alfa Aesar, $99,9$), TOPO (Alfa Aesar, 98), TOP (abcr, 97), ODPA (abcr, 97) kullanılarak sentezler yürütülmüştür.

3.2. Karakterizasyon

3.2.1. Proton nükleer magnetik spektroskopisi (^1H NMR)

Son elli yılda, yaygın olarak NMR olarak adlandırılan nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, organik bileşiklerin yapısını belirlemek için en önde gelen teknik haline gelmiştir. NMR spektroskopisi yöntemi, tüm spektrumun tam bir analizinin ve yorumunun beklendiği tek yöntemdir. Her ne kadar kütle spektroskopisine göre daha fazla miktarda numune gerekli olsa da NMR da miligramdan daha hafif olan numunelerden iyi veriler elde edilebilir. Tez kapsamında sentezlenen monomer JEOL ECZ500R NMR spektroskopisi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz için çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

3.2.2. UV-Vis spektrofotometresi

Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrofotometri, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür aralıkları boyunca ışın emilimini ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Gelen ışın maddeye isabet ettiğinde emilebilir, yansıtılabilir veya iletilebilir. UV-Vis

aralığındaki radyasyonun absorpsiyonu, moleküllerin düşük enerjili temel durumundan uyarılmış bir duruma geçişini ifade eden atomik uyarıya neden olur.

Bir atomu uyarılması için, elektronların daha yüksek moleküler yörüngelere taşınmasına göre yeterli radyasyon seviyelerini emmesi gerekir. Daha kısa bant boşlukları tipik olarak daha kısa ışık dalga boylarının emilimi ile ilişkilidir. Bu nedenle Moleküllerin bu geçişlerden geçmesi için gereken enerji elektrokimyasal olarak spesifik değildir. Bir UV-Vis spektrofotometre bu prensibi bir numunedeki analitleri emme özelliklerine göre ölçmek için kullanabilir. Tez kapsamında santezlenen maddelerin optik özelliklerinin belirlenmesi için Perkin Elmer UV/vis Lambda 35 Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.2.3. Kızılötesi spektroskopisi (IR)

Kızılötesi spektroskopisi, bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Kızılötesi spektrum yaygın olarak bir numuneden kızılötesi radyasyon geçirilerek ve olay radyasyonunun hangi fraksiyonunun belirli bir enerjide emildiğinin belirlenmesiyle elde edilir. Bir absorpsiyon spektrumundaki herhangi bir tepe noktasının görüldüğü enerji, bir numune molekülünün bir bölümünün titreşim frekansına karşılık gelir.

Bir molekülün kızılötesi absorpsiyonları göstermesi için belirli bir özelliğe sahip olması gerekir. Hareket sırasında molekülün bir elektrikli dipol momenti değişmelidir. Kızılötesi radyasyonun madde ile etkileşimleri, titreşimler ve rotasyonlarla ilişkili moleküler dipollerdeki değişiklikler açısından anlaşılabilir. Moleküllerdeki atomlar birbirlerine göre hareket edebilir, yani bağ uzunlukları değişebilir veya bir atom mevcut düzleminden dışarı çıkabilir. Bu germe ve bükülme hareketlerinin açıklaması topluca titreşimler olarak anılır.

Oldukça basit moleküller için bile gözlemlenen birçok farklı titreşim olacaktır. Kızılötesi spektrumun karmaşıklığı, titreşimlerin bir molekülün büyük bir kısmı veya tüm molekül (iskelet titreşimleri) üzerinden birleştirilmesinden kaynaklanır. İskelet titreşimleriyle ilişkili bantların, molekül içindeki belirli bir gruptan ziyade, bir bütün olarak molekülün bir modeline veya

parmak izine uyması muhtemeldir. Tez kapsamında sentezlenen monomer ve mikropartiküllerin tanımlaması ve tespiti için bu analiz PerkinElmer Spectrum Two FTIR ile yapılmıştır.

3.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), bir görüntü oluşturmak için bir elektron kirisinin bir numuneden iletiildiği bir mikroskopi tekniğidir. Örnek çoğunlukla 100 nm'den daha ultra ince kesit bir grid üzerinde yer alır. Işın numune boyunca iletilirken elektronların numune ile etkileşimlerinden bir görüntü oluşturur. Görüntü daha sonra büyütülür ve bir flüoresan ekran, bir fotoğraf filmi tabakası veya bir sintilatör gibi bir sensör görüntüleme cihazına odaklanır. Tez kapsamında kuantum noktacıklar gömülü partiküllerden ve CdSe/CdS, CdSe ve PbSe nanopartiküllerden görüntü almak ve boyut tayini için Hitachi HT7800 elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyi odaklanmış bir elektron ışını ile tarayarak numunenin görüntülerini üreten bir tür elektron mikroskobudur. Elektronlar, örnekteki yüzey topografisi ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üreterek numunedeki atomlarla etkileşime girer. Elektron ışını bir tarama düzeninde taranır ve ışının konumu, bir görüntü üretmek için tespit edilen sinyalin yoğunluğu ile birleştirilir. En yaygın SEM modunda, elektron ışını tarafından uyarılan atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlar, ikincil bir elektron dedektörü kullanılarak tespit edilir. Tespit edilebilen ikincil elektronların sayısı ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu, diğer şeylerin yanı sıra numune topografisine bağlıdır. Tez kapsamında mikropartiküllerin yüzey topografisi ve morfolojisi ve ayrıca mikropartiküllerin boyutunu ölçmek örnekleri Au-Pd ile kapladıktan sonra Hitachi Regulus 8230 cihazı kullanıldı.

3.2.6. Lazer taramalı konfokal mikroskop (CLSM)

Konfokal mikroskopi, konfokal lazer ile taramalı mikroskopi veya lazer taramalı konfokal mikroskopi olarak da adlandırılır. Sabit dokuda bulunan hücrelerin yapısal özellikleri

ve bu hücrelerde belirli yapıların veya proteinlerin yerlerini incelemek hedefiyle floresans uyarılma ilkesini kullanır. Konfokal mikroskopi, canlı hücrelerdeki biyolojik varlıkların, veziküllerin, hatta spesifik proteinlerin hareketlerini araştırmak için de kullanılır.

Konfokal mikroskoplarda, ışık kaynağı olarak bir veya daha fazla lazer kullanılır. Geleneksel geniş-alan floresans mikroskopisi ile karşılaştırıldığında uyarım ışık band genişliği, uyarım filtresi yerine kaynak tarafından belirlendiği için, çok daha dardır (20-30 nm yerine 2-3 nm). Lazer ışını bir dar ışıdır ve bunun için tüm görsel alanı aydınlatmak için alan boyunca hızlı şekilde bir dizi çizgide taranmalıdır. Her noktada tespit edilen floresans dedektör tarafından taranır ve görüntü oluşturulur. Bu yöntem, görsel alanın sadece seçilen bölgesinin aydınlatılabilmesine imkân sağlayarak geniş alan görüntülemeye kıyasla büyük bir avantajlar sunar. Tez çalışmamızda konfokal çalışmaları ZEISS LSM 800 cihazı ile yapılmıştır.

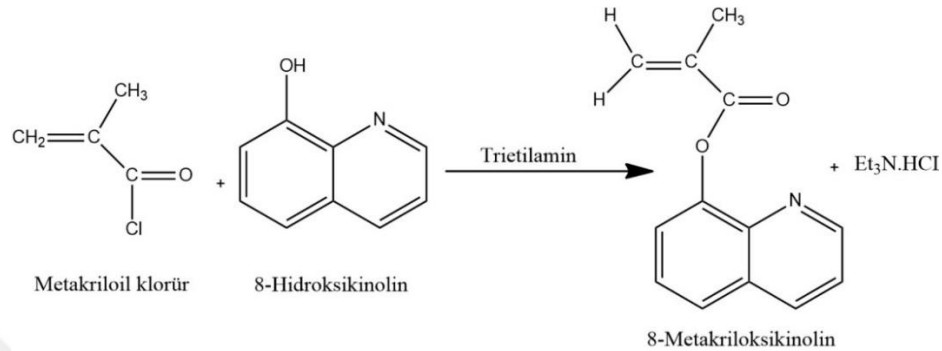
3.3. Yöntem

3.3.1. 8-Metakriloksikinolin (MAQ) monomer sentezi

8-Hidroksikinolin, altmıştan fazla metal iyonuyla reaksiyona girerek kompleksler oluşturan iyi bilinen bir moleküldür. Metal iyonlarını deniz suyundan saflaştırmak için cam boncuklar üzerine immobilize edilmiş 8-hidroksikinolin kullanılmaktadır ve bazı metallerin deniz suyundan ayrılması için hızlı, basit, doğru ve güvenilir bir yöntem sağlar. Silikaya immobilize edilmiş 8-hidroksikinolin, geniş bir pH aralığında karardır ve kloroform, benzen, asetik asit ve aseton ortamlarında inerttir ve tuzlu ortamlarda işlevselliği yüksektir.

Metakrilik asit, fonksiyonel polimerleri sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir diğer monomerdir. 8-Metakriloksikinolin (MAQ) monomeri, metakrilik asidin 8-hidroksikinolin ile reaksiyonu yoluyla sentezlendi (Şekil 3.1). Bunun için, 14,5 g (0,1 mol) 8-hidroksikinolin, 28,5 mL trietilamin (0,2 mol) ve 100 mL diklorometan balonda hazırlanır. Oda sıcaklığında karıştırılırken damla damla 8,61 mL (88,95 mmol) metakriloil klorür 0-6 °C sıcaklığında çözeltiye eklenir ve sonra oda sıcaklığında reaksiyon 6 saat devam ettirilir. Bu süre

sonunda ortamda oluşan disikloheksil üre süzülerek ortadan uzaklaştırılır. Kalan çözelti evapore edilir. Oluşan katı dietileter de önce tamamen çözünür ve sonra ardından kristallenir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. 8-Metakriloksikinolin hazırlama reaksiyon şeması.



Şekil 3.2. a) Kurutulmuş ve kullanıma hazır monomer; b) monomerin sentez sonu hali.

3.3.2. Mikropartikül sentezi (PMAQ)

Hedefli ilaç uygulaması için başarılı bir sentez stratejisi, polimerlerin kullanımını içermektedir. Farmakolojik olarak aktif polimerler alanında en önemli konulardan biri polimerik ilaçların hazırlanmasıdır. İlaçlar, biyolojik ortamlarda sınırlı bir dengesi olan kovalent bağlar ile polimerik bir omurgaya bağlanırlar. Bir ilaç molekülünün hidroksil veya amino grubu içermesi

halinde, bir polimerik ilaç yukarıda sözü edilen gruplar ile seçici olarak reaksiyona girmekte ve ester ya da amid bağları üretmek mümkün fonksiyonel yan gruplara sahip bir sentezlenmiş polimer ile birlikte ilacın reaksiyonu yoluyla hazırlanır.

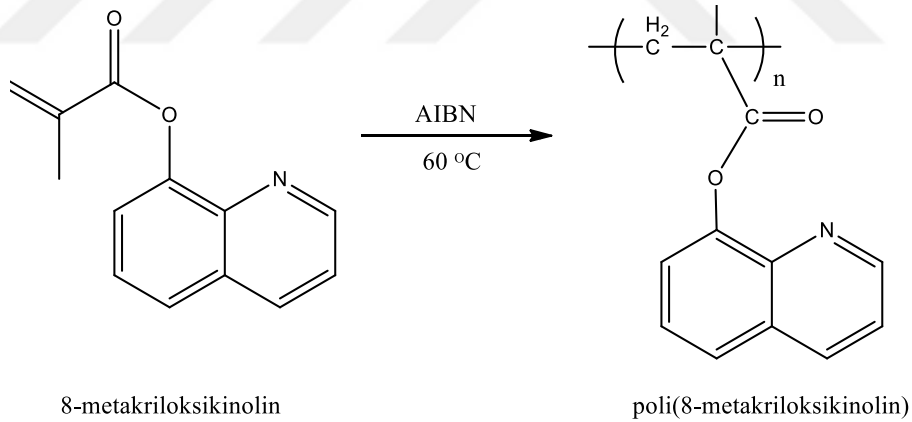
Bu tez çalışmamızda, multifonksiyonlu PMAQ partikülleri mikro boyutlarda sentezlenerek farklı amaçlar için kullanımına yönelik işlevselliği sorgulanmıştır (Çizelge 3.1). Bu bağlamda özellikle QD'ların biyoteknolojik uygulamalarda etkinliğinin arttırılabilmesi için toksisitelerinin azaltılması amaçlanarak noktacıklar PMAQ mikropartiküllere gömülmüştür. Cd^{++} ve Pb^{++} iyon salımından ötürü biyogörüntülemeye kullanımı kısıtlı olan CdSe, CdS, PbS, PbSe gibi kuantum noktacıkların stabilizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. CdSe, CdSe/CdS ve PbSe nanokristaller biyoyumlu olan PMAQ nanopartiküller ile kaplanarak bunların katyon salımları sınırlandırılabilmiştir. Ayrıca, kanaatimizce, 8-hidroksikinolinin metaller ile şelat oluşturma yeteneği dikkate alındığında, PMAQ mikropartiküller farklı ortamlardan ağır metallerin giderilmesinde de kullanılması mümkün olabilecektir.

Çizelge 3.2. PMAQ sentezi için kullanılan farklı reaksiyonların madde miktarları (MAQ:1 g, AIBN: 17 mg, $MgSO_4$: 0,1024 g, NaCl: 0,10 g).

NUMUNE	PVA	SDS	EGDMA	$CHCl_3$	H_2O
R72	0,2 g	0,01 g	0,8 mL	4 mL	12 mL
R73	-	0,1 g	0,8 mL	1 mL	12 mL
R74	0,2 g	0,1g	0,8 mL	1 mL	12 mL
R77	0,4 g	0,1 g	0,8 mL	4 mL	36 mL
R78	0,4 g	0,1 g	0,8 mL	1 mL	12 mL
R79	0,2 g	0,2 g	0,8 mL	1 mL	18 mL
R80	0,2 g	0,1 g	0,2 ml	4 mL	18 mL

Bir şişede AIBN (17 mg), MAQ (1 g), EGDMA (0,8 mL) ve kloroform (4 mL) hazırlanır. Septum ile kapatılır. Monomerin ve başlatıcının iyice çözünmesi sağlanır. Sonra ortamdan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 10 dakika süre ile azot gazı geçirilerek degaz işlemi yapılır. Sonuç bir renksiz çözeltidir.

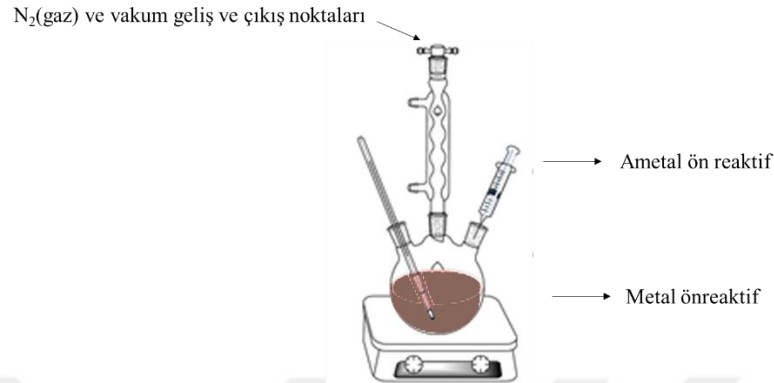
Bir behere PVA (0,4 g), $MgSO_4$ (0,1024 g), NaCl (0,10 g), su (36 mL), SDS (0,1 g) eklenir. Karıştırıcı ile karışmasını ve maddelerin çözünmesi beklenir. 1 saat sonra bir şeffaf çözelti elde edilir. Ultratrux ile 26000 rpm hızla karıştırırken diğer hazırladığımız çözelti damla damla eklenir. Çözelti köpüklü çözeltiye dönüşür. Çözelti bir balona aktarılır ve reaksiyon 20 dakika 200 rpm hızla ve sonrası 1200 rpm hızla bir gün boyunca 60 °C sıcaklıkta devam ettirilir (Şekil 3.3). Reaksiyonu sonlandırdıktan sonra maddeyi temizlemek ve saflaştırmak için 3 kez 3000 rpm hızla santrifüj yapıldı ve kurutulur (R77 nolu reaksiyon). En iyi boyut dağılımı ve en stabil mikropartiküller R77 reaksiyonundan alınmıştır.



Şekil 3.3. 8-Metakriloksikinolinin polimerizasyonu.

3.3.3. Sıcak enjeksiyon metodu

Kuantum noktacıklar sentezinde, klasik nükleasyon teorisine dayanan, C. Murray ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş en çok kullanılan yöntem sıcak enjeksiyon metodudur. Bu yöntem ile monodispers kuantum noktacıklar sentezlenir (Murray, Norris, ve Bawendi 1993).



Şekil 3.4. Sıcak enjeksiyon metodunun deneysel şekli.

Sıcak enjeksiyon metodun ana kısımları yukarıdaki şekilde (Şekil 3.4) gösterilmiştir. İki ön reaktif madde birisi katyon ve diğeri anyon olmak üzere hazırlanır (Cd^{+2} katyon ve Se^{-2} anyon). Çoklu sentezlerde nonmetal veya metaloid önreaktif koordine edici bir çözücü içerisinde çözülür ve metal ligantlar organik bir çözücü içerisinde çözünür. Bu iki precursordan biri diğeri iyonun sıcak çözeltisine hızlı şekilde enjekte edilir ve nanopartikül nükleasyonu hızlı şekilde gerçekleşir. Monodispers partikül elde etmek nükleasyon ve büyüme adımlarında yeterince ayırım olması zorunludur. Çekirdekleşme fazında, partiküllerin nihai boyutunu oldukça etkileyen, çekirdeklerin sayısını belirler. Büyüme adımı tam ters şekilde, bu çekirdekler istenen boyuta büyürler ve yeni çekirdek oluşmaz. Belirli birkaç dakika içerisinde Ostwald olgunlaşma sürecini engellemek için, reaksiyon hızlı şekilde sonlandırılır (Trindade, O'Brien, ve Pickett 2001). Son adımda, çözücüyü ve oluşan ürünü yıkamak ve saflaştırmak gerekmektedir. Partiküllerin çöktürülmeleri kısa zincirli olan alkoller kullanılarak gerçekleşir. Bu işlem, çözücünün süzülmesi ve ardından apolar çözücüde partiküllerin çözülmesiyle santrifüjde yapılır, saflaştırma genellikle iki ile dört kez tekrarlanabilir. Fazla kalan organik çözücüler ve nanopartikül etrafındaki organik ligant kabuğun bir kısmını da ortamdan uzaklaştırdığı yıkama işleminde gösterilmiştir (Hassinen vd., 2012). Üretilmiş ligant miktarı, kullanılan alkol türüne, partiküllerin türüne ve zincirlerin uzunluğuna bağlıdır. Örneğin, PbSe nanopartikülleri etanolle yıkamak ligant olan oleik asitin yaklaşık yüzde yirmisinin

çıkarılmasına sebep olur. Muhtemelen kurşun içeren diğer kuantum noktacıklar için de aynı olabilir. Çünkü oleik asit ligantları partiküldeki katyonla etkileşim içindedir (Law vd., 2008).

3.3.3.1. PbSe sentezi için ön reaktif çözeltisinin hazırlanması

Se ön reaktif (0,1 M), Se'nin (0,789 g, 10 mmol) 10 mL ODE içinde 100 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle karıştırılması ve ardından karışımın 200 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılmasıyla hazırlanır. ODE/Se karışımı renksiz halden turuncu-kırmızıya ve son olarak sarıya dönüşür. Se ön reaktif çözeltisi oda sıcaklığına soğumasına izin verilir. Sırasıyla PbSe nanokristallerinin sentezi için enjeksiyon çözeltileri olarak kullanılır. Bu tür kalkojenid öncüsü açık havada kararlıdır.

3.3.3.2. PbSe kuantum noktacıkların Sentezi

Tipik bir reaksiyon için, 50 mL'lik üç boyunlu bir balonda kurşun asetat tozu (89,3 mg, 0,4 mmol), 2 mL OA (6 mmol), 14 mL ODE karışımı optik olarak berrak bir çözelti oluşturmak üzere 210 °C sıcaklığına ısıtılır. Bu sıcak çözeltiye Se hazırladığımız ön reaktif madde (2 mL 0,2 mmol) hızlı bir şekilde enjekte edildiğinde, sıcaklık 200 °C düşer. Toplam hacim 20 mL alınır. Enjeksiyon ile, küçük PbSe kümeleri çekirdeklenir ve ligandlar (OA) tarafından stabilizasyon ile büyümeye başlar ve PbSe nanokristalleri oluşur. Reaksiyon karışımının sıcaklığı, PbSe nanokristallerinin büyümesi için 210 °C olup, tüm deneylerde reaksiyon süresi 5 dakikadan daha kısa seçilir.



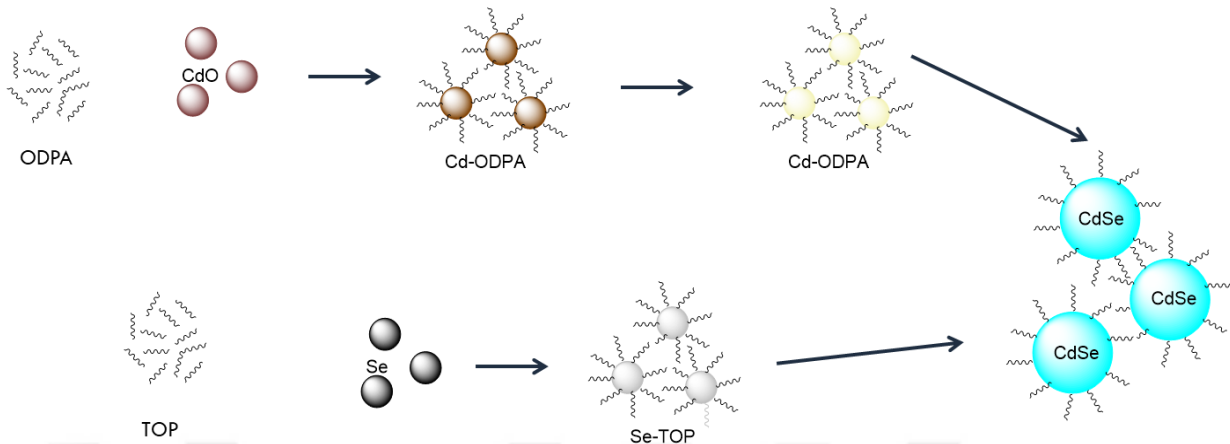
Şekil 3.5. Sentezlenen PbSe nanopartikülleri.

3.3.3.3. CdSe sentezi için ön reaktif çözeltisinin hazırlanması

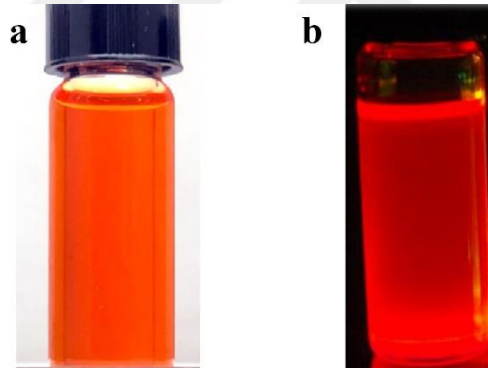
Küçük bir 2 mL hacimli şişeye 58 mg Se, ardından 1,2 g TOP eklenir. 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılarak Se ve TOP'un etkileşmesi sağlanır. Çözeltinin renksizleşmesi maddelerin etkileşmesini gösterir. Başlangıçta ODPa ve CdO vakum altında sudan uzaklaştırılır ve 280 °C sıcaklığında etkileşmesi sağlanır ve kahve ranginde bir çözelti oluşur. Cd tamamen çözündükten sonra çözelti kahve renginden şeffaf bir çözeltiye renk değişir. Bu arada Se da TOP içerisinde 80 °C sıcaklığında etkileşmesi sağlanır. Sonra 350 °C sıcaklığında hızlı bir şekilde Se@TOP hazırlanan çözelti CdO@ODPa çözeltisine injekte edilir ve yaklaşık 1 ile 2 dakika arasında uygun boyutlu CdSe sentezlenir.

3.3.3.4. CdSe kuantum noktacıkların sentezi

Bir vakum pompası ve bir termometre adaptörü ile donatılmış, 25 mL'lik üç boyunlu bir balona ODPa (0,28 g), TOPO (3 g) ve CdO (0,06 g) ilave edilir. Çözelti 120 °C sıcaklığında ve 200-400 mTorr basınçta 60 dakika süreyle degaz edilir. Balon daha sonra CdO'nun çözündürülmesi için 320 °C sıcaklığına, nitrogen gazı altında yükseltilir. CdO çözöldükten sonra sıcaklık 150-180 °C düşüröldü ve basınç 60 dakika boyunca 300 mTorr'a düşürölür. Balon daha sonra nitrogen gazı geçirerek, sıcaklık 320 °C çıkarılır. TOPSe enjekte edildi ve sıcaklığın 280 °C stabilize olmasına izin verilir. Balondaki çözeltinin rengi turuncu-kırmızı ve ya portakal rengi olduğunda ısıtıcı hızlı bir şekilde uzaklaştırılır ve balon hızla soğutulur ve ardından 5 mL susuz toluen enjekte edilir. Sonra 2 mL susuz metanol ilave edilir ve kuantum noktacıklar çöktürölür. Çözelti 10 dakika 3000 rpm hızla 3 kez santrifölj edilir. En son çözücü olarak 4 mL TOP şişeye eklenir.



Şekil 3.6. CdSe kuantum noktacık sentezinin şeması.

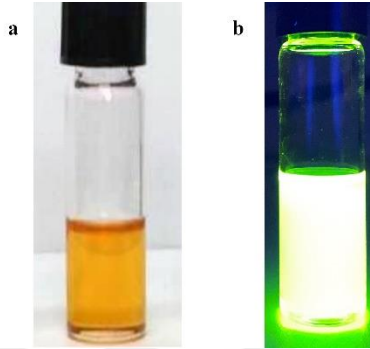


Şekil 3.7. Sentezlenen CdSe nanopartikülleri: a) Oda ışığında, b) uv ışını ile uyarılmış hali.

3.3.3.5. CdSe/CdS çekirdek/kabuk kuantum noktacıklar sentezi

İnorganik bir kadmiyum sülfür (CdS) kabuğu sentezlemek için, üç boyunlu bir balonda 4 mL ODE'ye 1 mL koloidal CdSe QD ilave edilir. Çözelti, 30 dakika boyunca $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında degaz yapıldı ve daha sonra $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar ısıtılır. Cd-ODPA çözeltisi enjekte edildikten 10 dakika sonra TOP-S enjekte edilir. 10 dakika sonra bu işlem, gerekli kabuk kalınlığına bağlı olarak birkaç kez tekrarlandı. Enjeksiyonlar için Cd oleat ve TOP – S miktarı, gerekli kabuk tabakası kalınlığına göre hesaplanır. Çözeltinin soğutulmasından sonra,

CdSe/CdS QD çözeltisi, etanol ilave edildikten sonra santrifüj yoluyla çöktürülür. Santrifüj işleminden sonra, nihai çekirdek kabuk QD'leri TOP içinde yeniden dağıtılır.



Şekil 3.8. Sentezlenen CdSe/CdS çekirdek kabuk nanopartikülleri: a) oda ışığında, b) uv ışını ile uyarılmış hal.

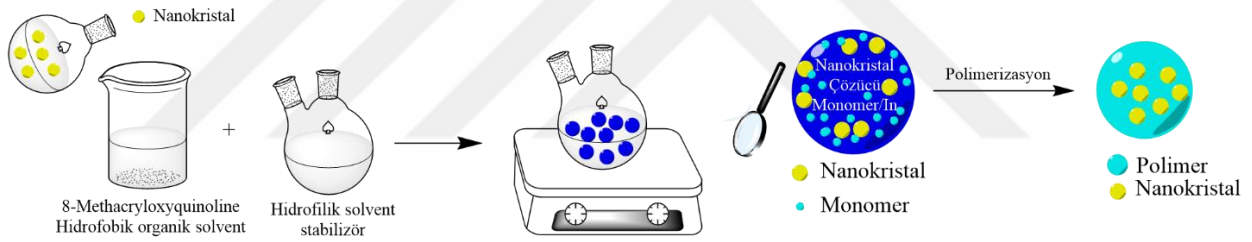
3.3.4. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sentezi

Bir şişede AIBN (17 mg), MAQ (1 g), EGDMA (0,8 mL), kloroform (4 mL) ve kuantum nanoparçacıklar (CdSe 0,5 μ L, CdSe/CdS 0,5 μ L, PbSe 0,5 μ L) hazırlanır (Not: Bu aşamada toplam 3 reaksiyon yapılmış ve her seferinde kuantum nanoparçacıklardan biri kullanılmıştır). Şişe septum ile kapatılır ve monomerin ve başlatıcının iyice çözünmesi sağlanır. En son 10 dakika azot gazı ile degaz yapılır. Sonuç bir renksiz çözeltilidir.

Bir behere PVA (0,4 g), $MgSO_4$ (0,1024 g), NaCl (0,10 g), su (36 mL), SDS (0,1 g) eklenir. Karıştırıcı ile karışmasını ve maddelerin çözünmesi beklenir. 1 saat sonra bir şeffaf çözelti elde edilir. Ultratrux ile 26000 rpm hızla karıştırırken diğer hazırladığımız çözelti damla damla eklenir. Çözelti köpüklü çözeltiliye dönüşür. Çözelti bir balona aktarılır ve reaksiyon 20 dakika 200 rpm hızla ve sonrası 1200 rpm hızla bir gün boyunca 60 °C de devam ettirilir. Reaksiyonu sonlandırdıktan sonra maddeyi temizlemek ve saflaştırmak için 3 kez 3000 rpm hızla santrifüj yapılır ve kurutulur.

Çizelge 3.2. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sentezi kullanılan maddeler miktarı.

Numune	MAQ (g)	PVA (g)	AIBN (g)	NaCl (g)	SDS (g)	EGDMA (mL)	CHCl ₃ (mL)	H ₂ O (mL)	MgSO ₄ (g)	QDs
1	1	0,4	0,017	0,10	0,1	0,8	4	36	0,1024	CdSe 0,5 µL
2										CdSe/CdS 0,5 µL
3										PbSe 0,5 µL



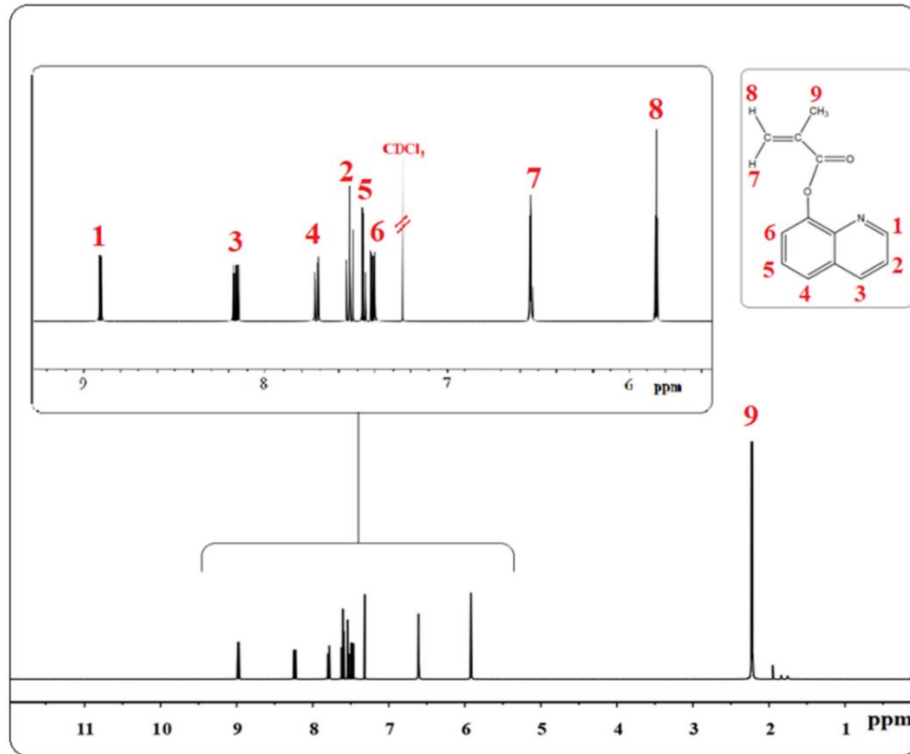
Şekil 3.9. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS ve PbSe sentezinin şeması.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Monomerin ^1H NMR analizi

Bu çalışmada, MAQ monomeri, 8-hidroksikinolinin, trietilamin varlığında metakrilolil klorür ile reaksiyona girmesi suretiyle hazırlandı. Sentezlenen monomer kristalin bir yapıya sahip olup, çoğu organik çözücü içinde çözülür niteliktedir. Monomerin yapısı IR ve NMR spektroskopileri ile belirlendi.

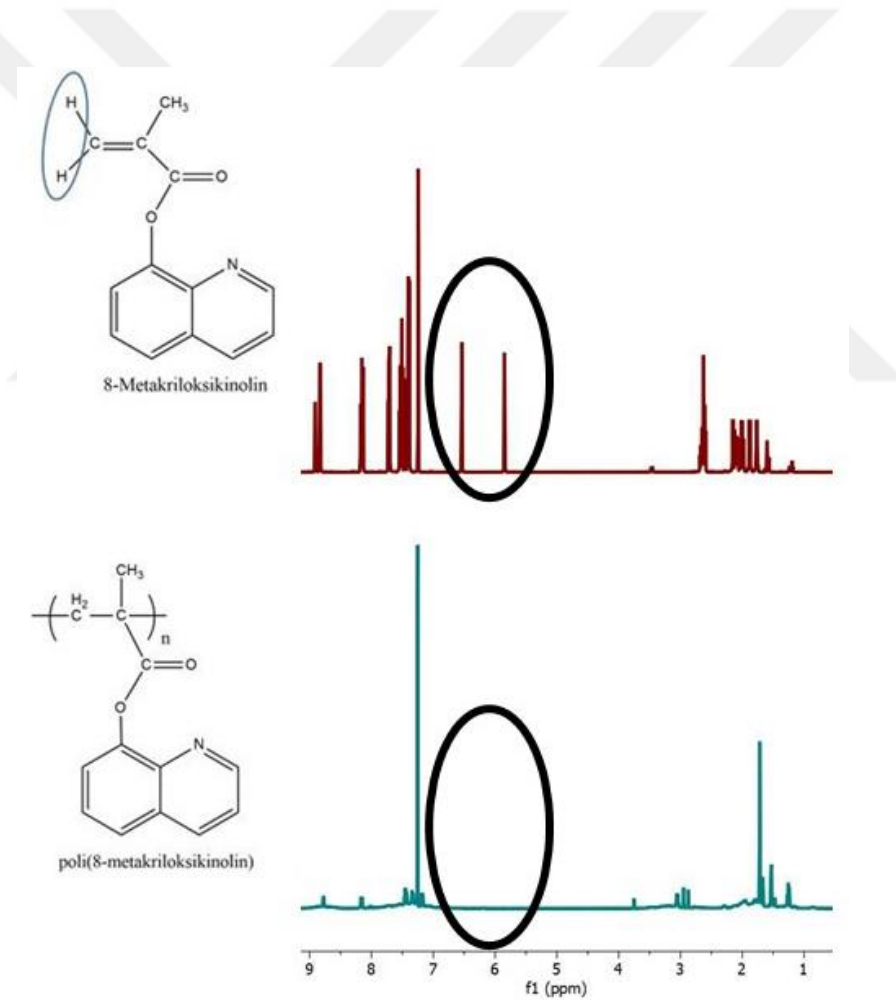
Aşağıda monomerin ^1H NMR spektroskopisi analiz sonucunu yer almaktadır. Bu analiz Jeol ECZ500R NMR spektroskopi cihazı ile belirlenmiştir. Çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. Bu analizde 2,16 ($\alpha\text{-CH}_3$ - metakrilat), 5,86 (m, $-\text{CH}_2(\text{C}=\text{C})$), 6,54 ($-\text{CH}_2(\text{C}=\text{C})$), 7,41-8,91 (m, ArH) gözlemlendi.



Şekil 4.1. MAQ monomerinin ^1H NMR spektrumu.

4.2. MAQ monomer ve PMAQ polimerin ^1H NMR spektrumlarının karşılaştırılması

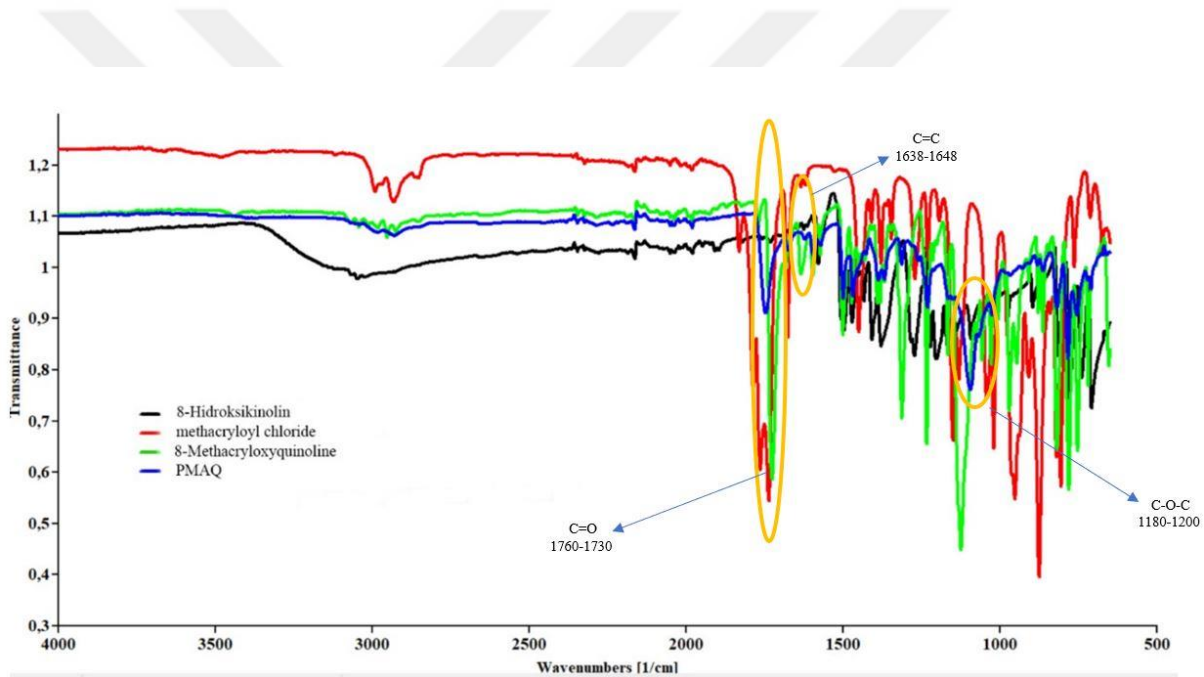
Sentezlenen MAQ monomerinin proton NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.1) 5,86 ppm (m, $-\text{CH}_2=\text{C}$) ve 6,54 ppm'de ($-\text{CH}_2=\text{C}$) çift bağ içeren CH_2 protonlarının pikleri görünmektedir. Polymerizasyon gerçekleşmesi ile bu karbon karbon çift bağının yok olması ve buna bağlı olarak $\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarına ait piklerin kaybolması gerekmektedir. Polimerin ^1H NMR analizinde bu çift bağlı olan karbona bağlı protonların piklerinin görünmediği ve polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir delili olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.2. MAQ monomerinin ve PMAQ polimerinin ^1H NMR spektrumlarının karşılaştırılması.

4.3. IR analizleri

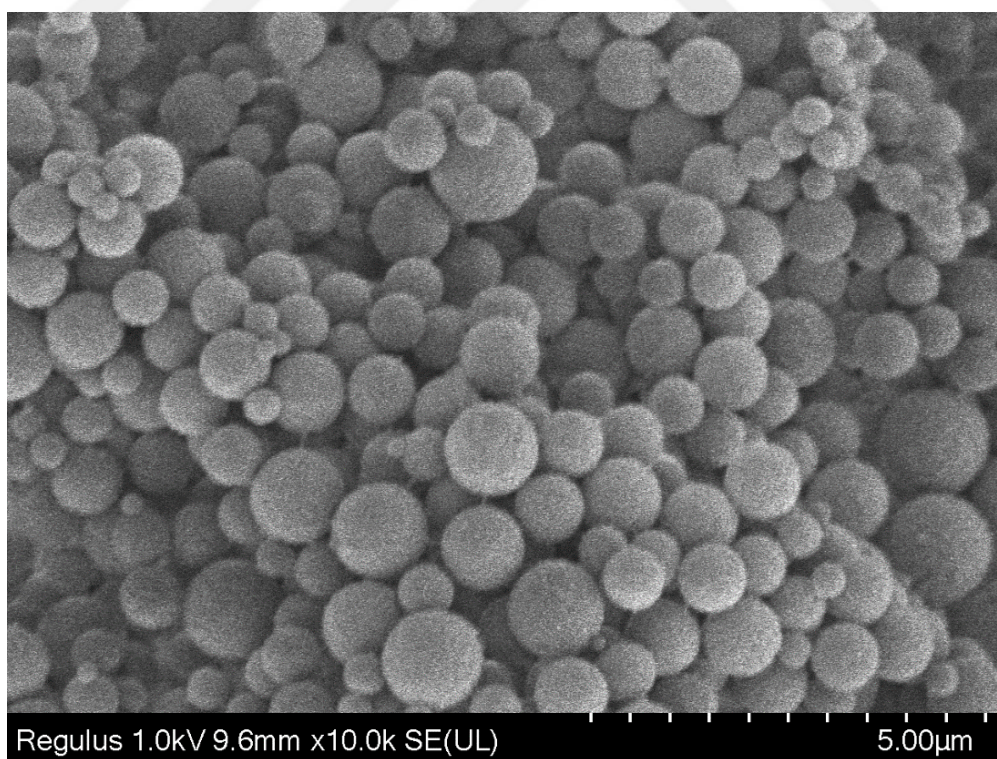
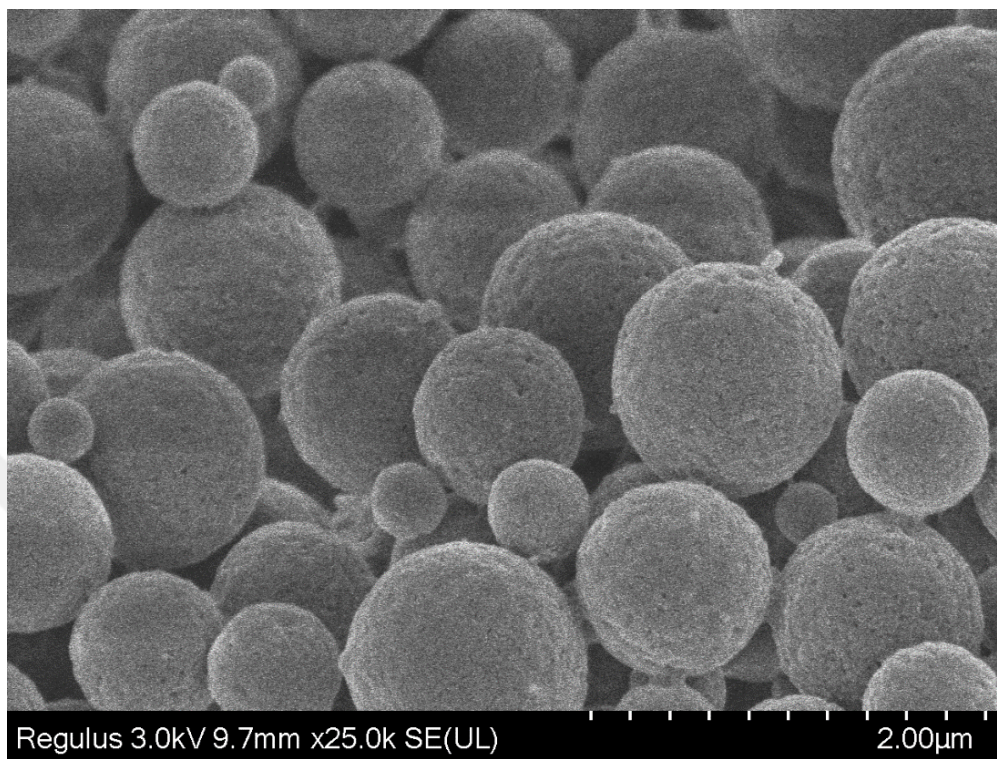
Bu tezde IR spektroskopisi, monomer ve polimerin karaktrizasyonu için kullanılan ikinci analiz yöntemidir. Şekil 4.3'de monomer ve polimerden çıkan piklerini karşılaştırdığımızda 1638 ile 1648 aralığında çıkan pik C=C çift bağına aittir ki bu monomerde olduğu için bu aralıkta monomer piki çok şiddetli çıkmış polimerin ise bu aralıkta piki çok zayıftır. C=O bağını 1760 ile 1730 arasında, C-O 1000-1300 aralığında ve C-O-C ise 1180 ile 1200 aralığında gözlenmektedir.

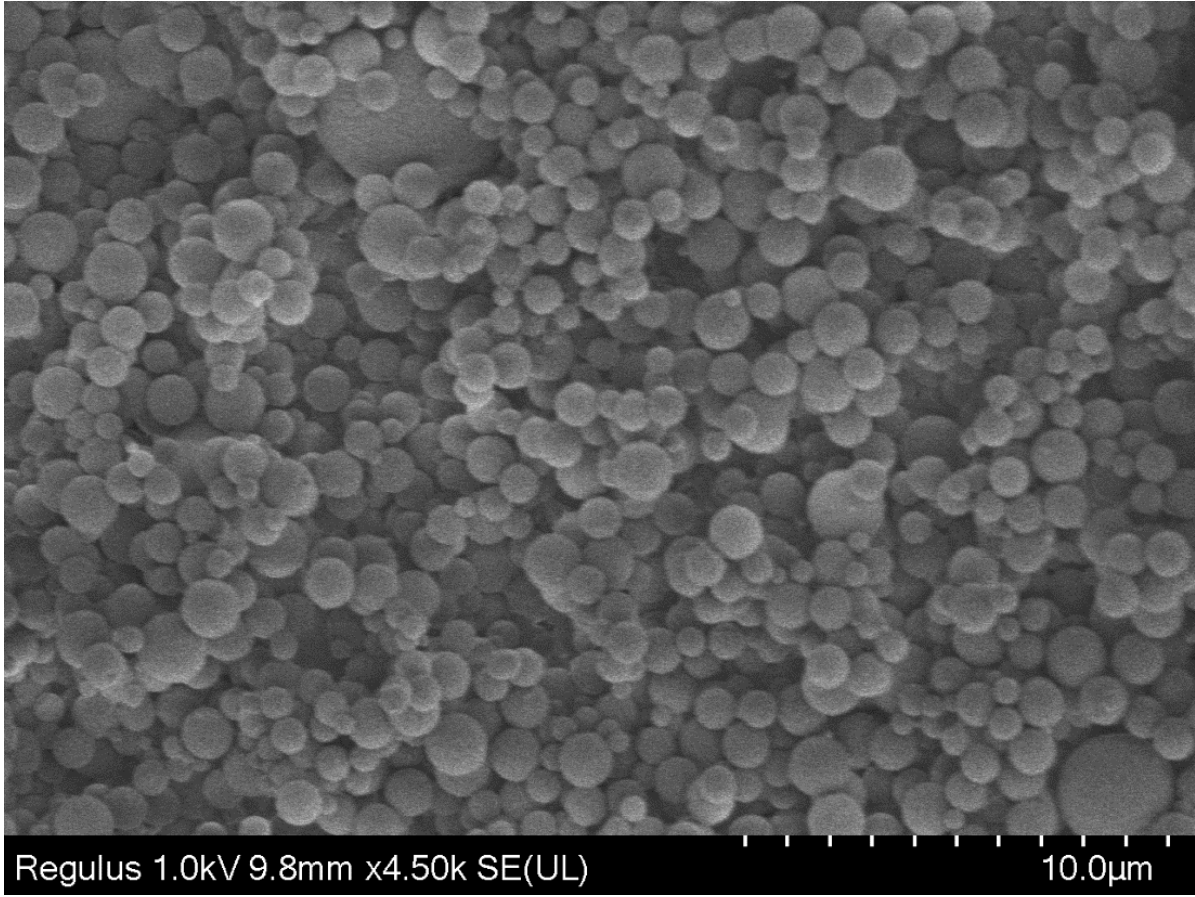


Şekil 4.3. Monomer bileşenleri, monomer ve polimere ait IR-spektrumları.

4.4. Mikropartiküllerin SEM görüntüleri

Elde edilen mikropartiküllerin boyut tayini ve yüzey özelliklerini daha iyi incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekildi. Bu analizde sentezlenen mikropartiküllerin boyutu 500 nm ile 1 µm aralığında tesbit edilmiştir. Görüntüleri incelediğimizde sentezlenen polidispers mikropartiküller düzgün yüzeye sahip oldukları anlaşılmaktadır.

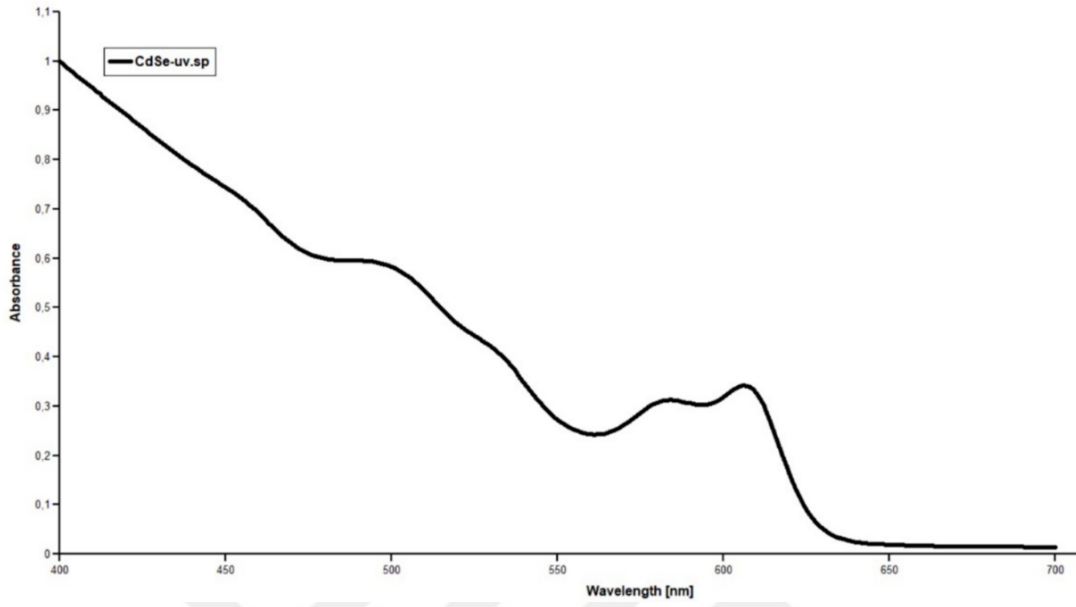




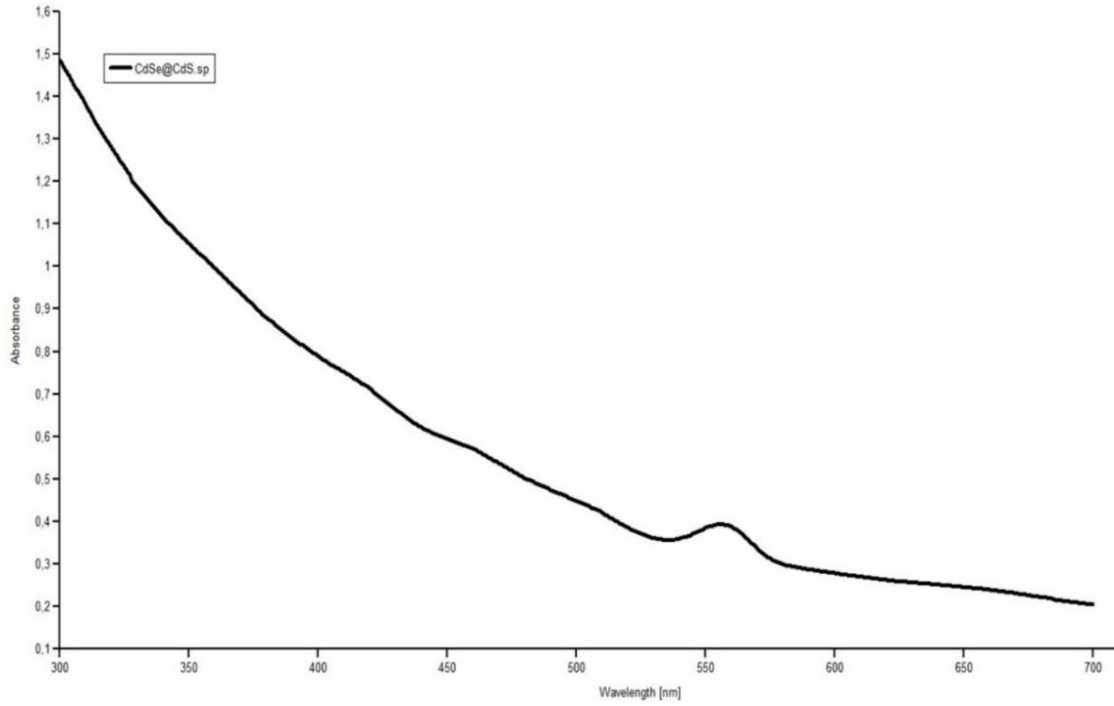
Şekil 4.4. PMAQ mikropartiküllerinin SEM görüntüleri.

4.5. CdSe ve CdSe/CdS UV-Vis spektroskopi analizler

Sentezlenen kuantum noktacıkların optik özellikleri UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Nanopartikülleri toluende dağıtarak analizler yapıldı. 610 nm’de bir yüksek absorpsiyon piki görülmektedir. Bu pik yardımıyla nanopartiküllerin boyutu ve hemen sonrası gelen 478 nm’deki piki elde edilen çözeltinin konsantrasyonu belirlenir. Bu pikin dar olması ve hemen sonrasında gelen 472 nm’deki pikin gözlemlenmesi sentezlenen NC partiküllerin monodispers olduğunu gösterir. Deneysel verilerin eldesi için Perkin Elmer UV/vis Lambda 35 Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.4. CdSe UV-Vis spektroskopisi absorpsiyon spektrumu.

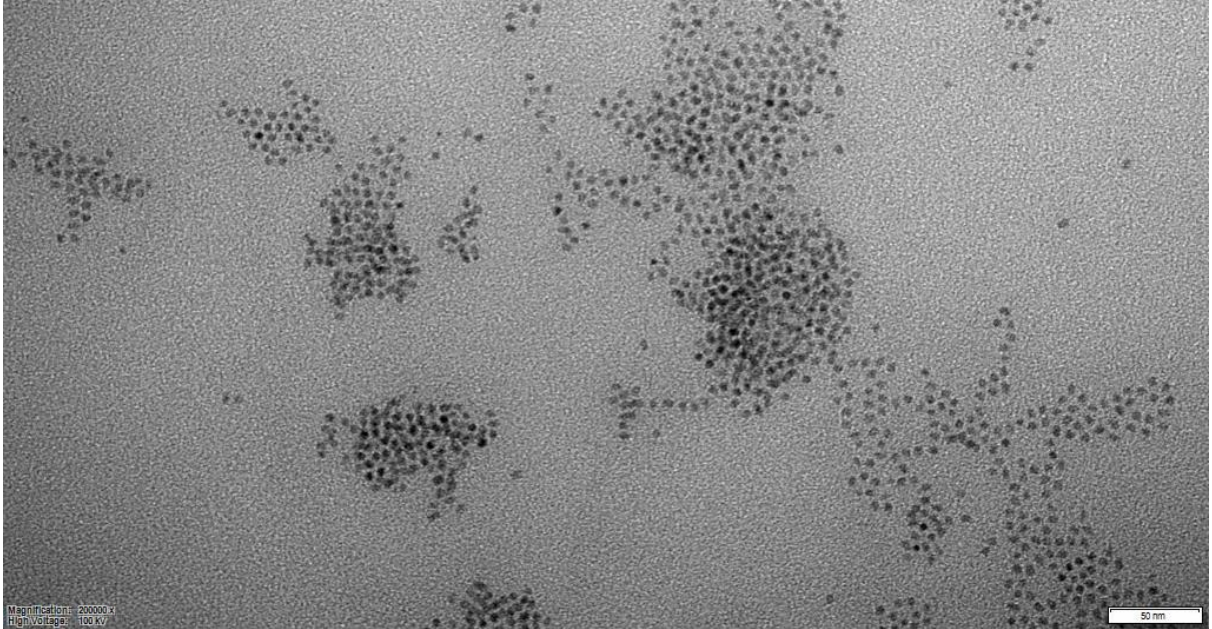


Şekil 4.5. CdSe/CdS UV-Vis spektroskopisi absorpsiyon spektroskopisi.

4.6. CdSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri

TEM, kristalitlerin görüntülenmesine ve bir numunedeki parçacıkların boyutunun ve şeklinin istatistiksel bir tanımının geliştirilmesine izin verir. CdSe/CdS, CdSe ve PbSe nanopartiküllerden görüntü almak ve boyut tayini için Hitachi HT7800 elektron mikroskobu kullanılmıştır.

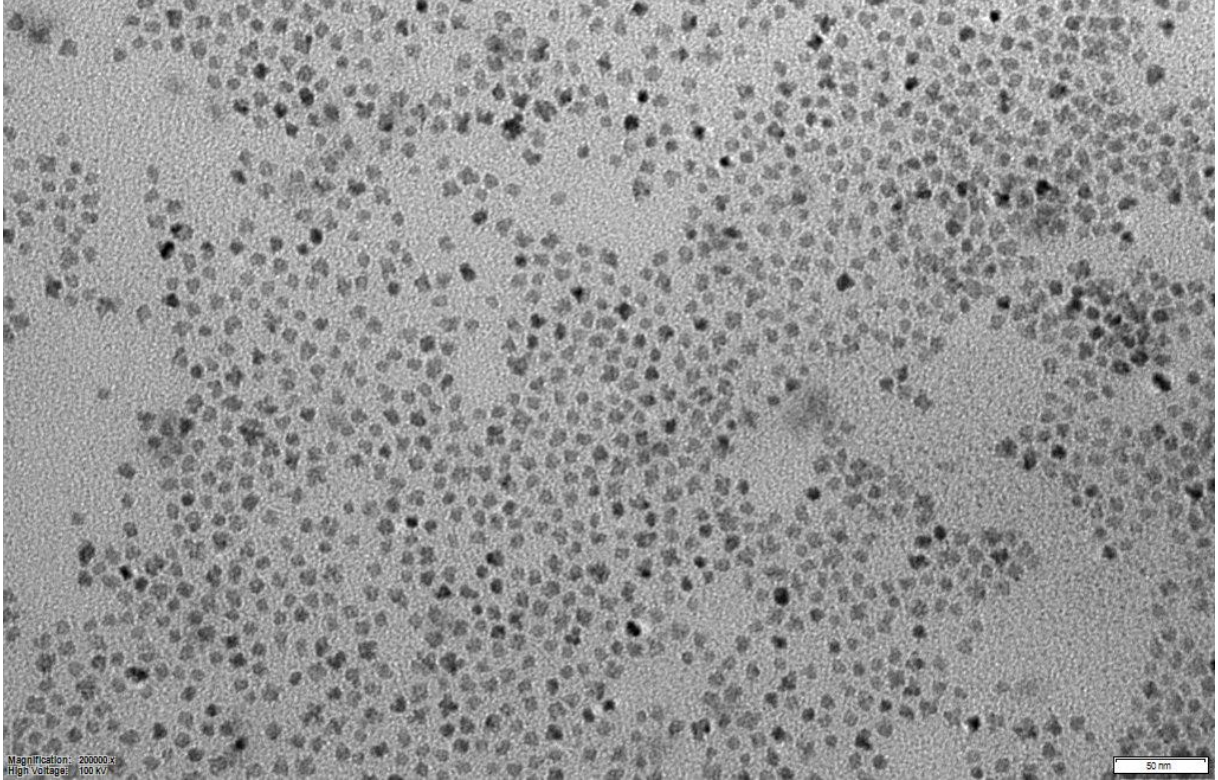
Şekil 4.7 de CdSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, sentezlenen CdSe nanopartiküllerin boyut dağılımı oldukça monodisperstir. Parçacık boyutları ise yaklaşık 4 - 6 nm aralığındadır.



Şekil 4.7. CdSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri (ölçek 50 nm).

4.7. CdSe/CdS nanopartiküllerin TEM görüntüleri

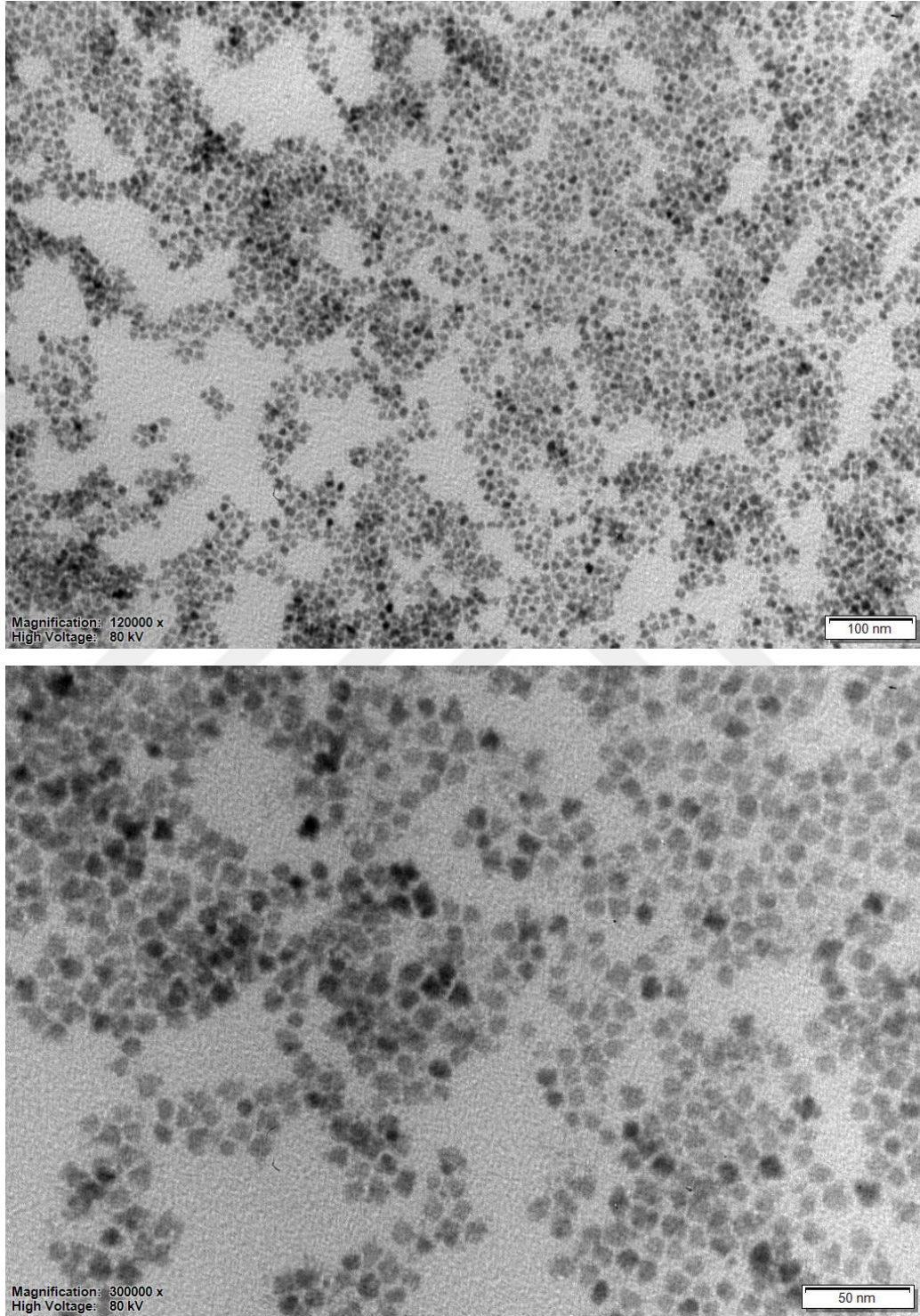
Şekil 4.8’de CdSe/CdS nanopartiküllerin TEM görüntüleri yer almaktadır. Şekilden de anlaşılmakta olduğu gibi, sentezlenen CdSe/CdS nanopartiküllerin boyut dağılımı oldukça monodispers olup, boyutlar 6 ile 8 nm arasındadır.



Şekil 4.8. CdSe/CdS nanopartiküllerin TEM görüntüleri (ölçek 50 nm).

4.8. PbSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri

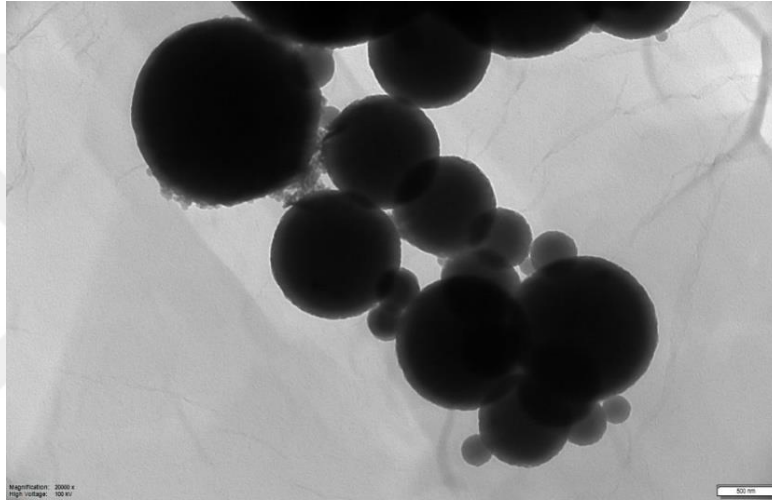
Şekil 4.9 da PbSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri yer almaktadır. Sentezlenen PbSe nanopartiküllerin boyut dağılımı oldukça monodispers olup, boyut 7 ile 9 nm aralığındadır.



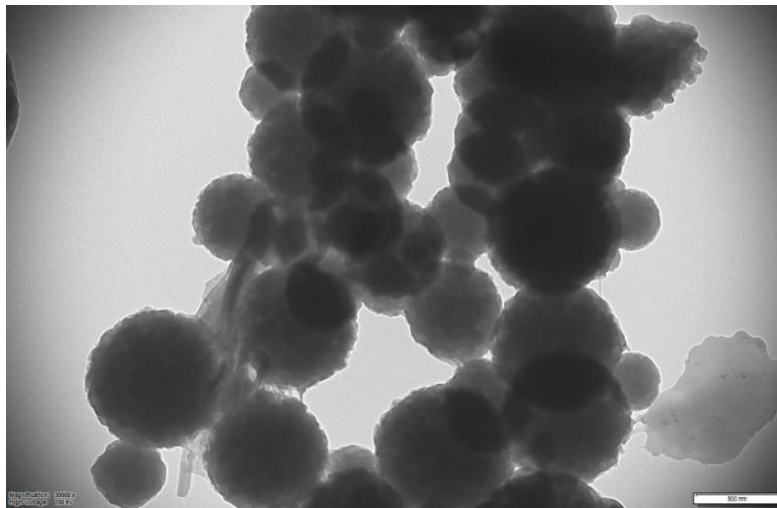
Şekil 4.9. PbSe nanopartiküllerin TEM görüntüleri.

4.9. PMAQ@CdSe, CdSe/CdS, PbSe TEM görüntüsü

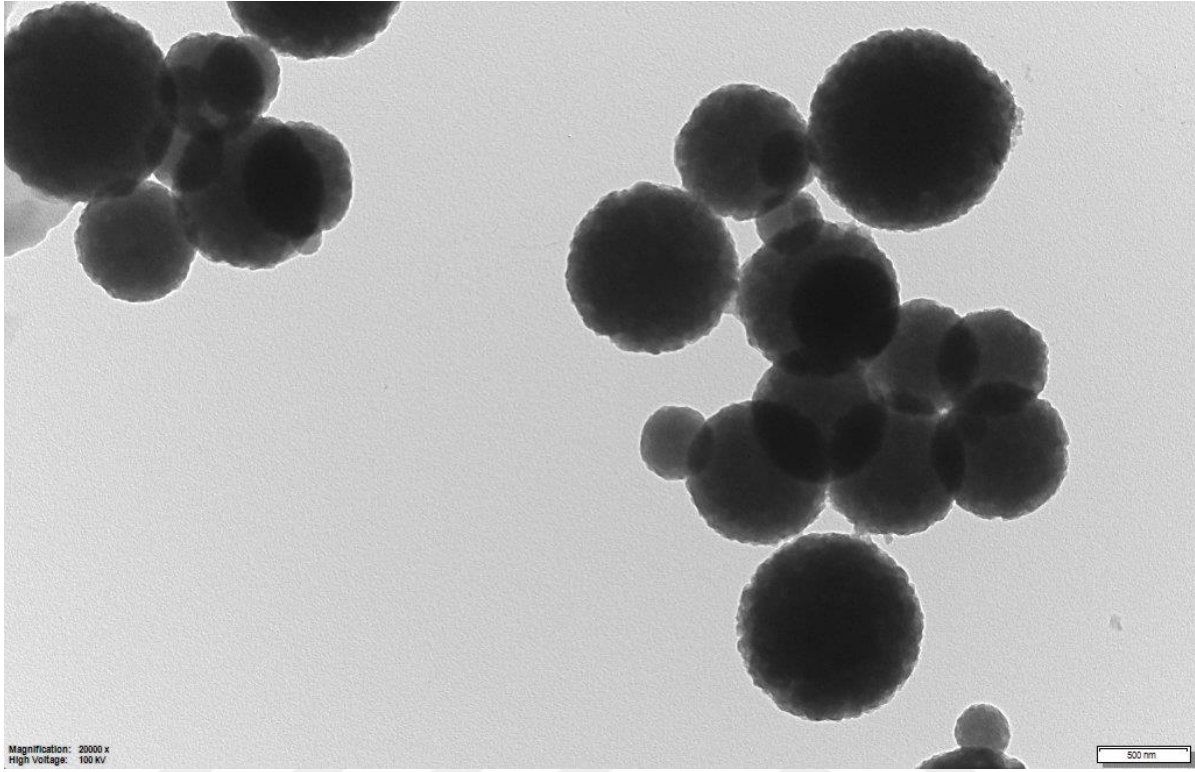
Sentezlenen mikropartiküller ve onların içine gömülen kuantum noktacıklarının TEM görüntüleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12 da verilmiştir. Sentezlenen mikropartiküllerin boyut dağılımı polidispers olup, boyutlar 500 nm ile 1 μ m arasındadır. Görüntüye yakından bakıldığında, yapıda kuantum nanoparçacıkların varlığı görülmektedir.



Şekil 4.10. PMAQ@CdSe TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).



Şekil 4.11. PMAQ@CdSe/CdS TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).

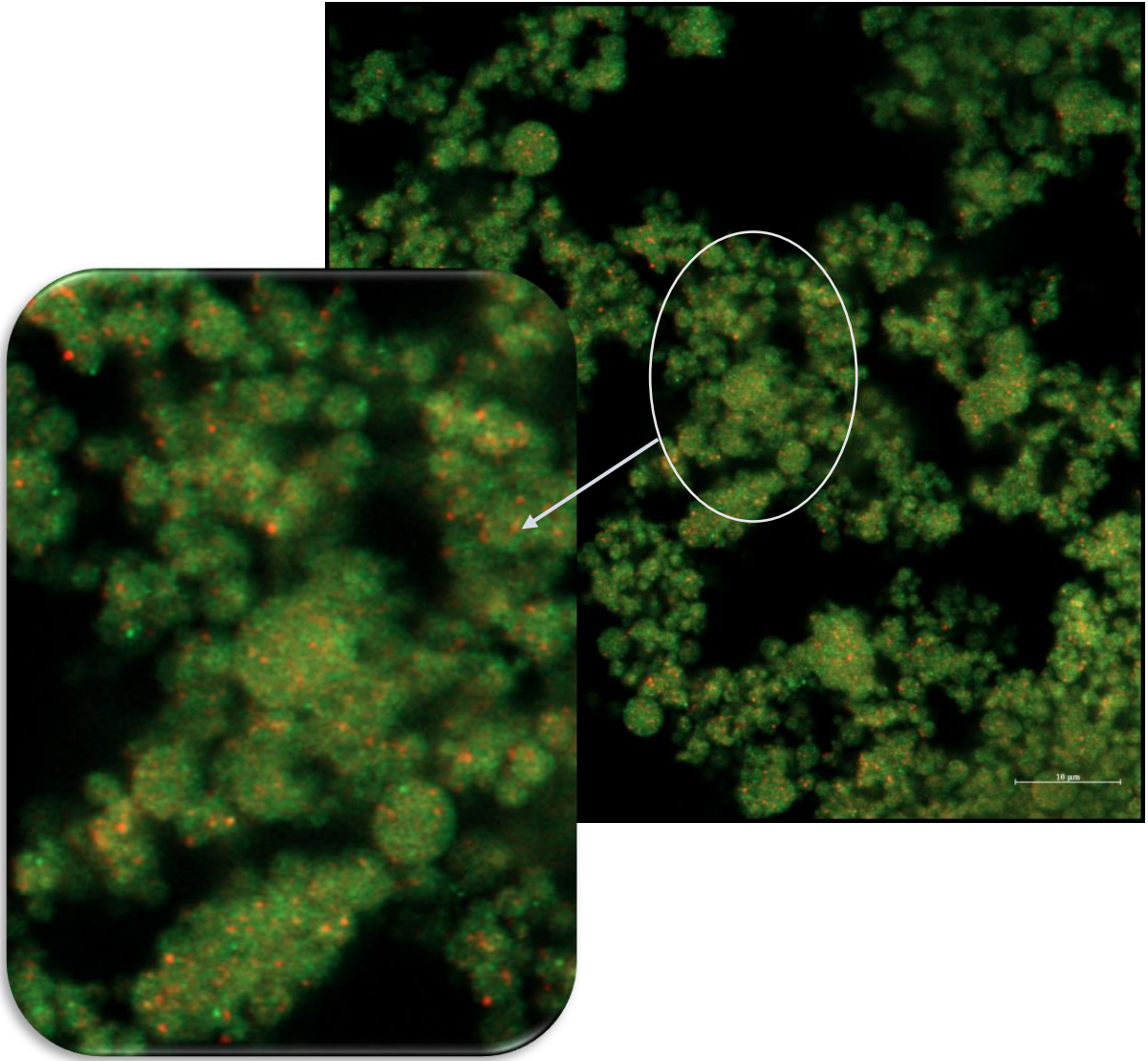


Şekil 4.12. PMAQ@PbSe TEM görüntüsü (ölçek 500 nm).

4.10. Lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüleri (CLSM)

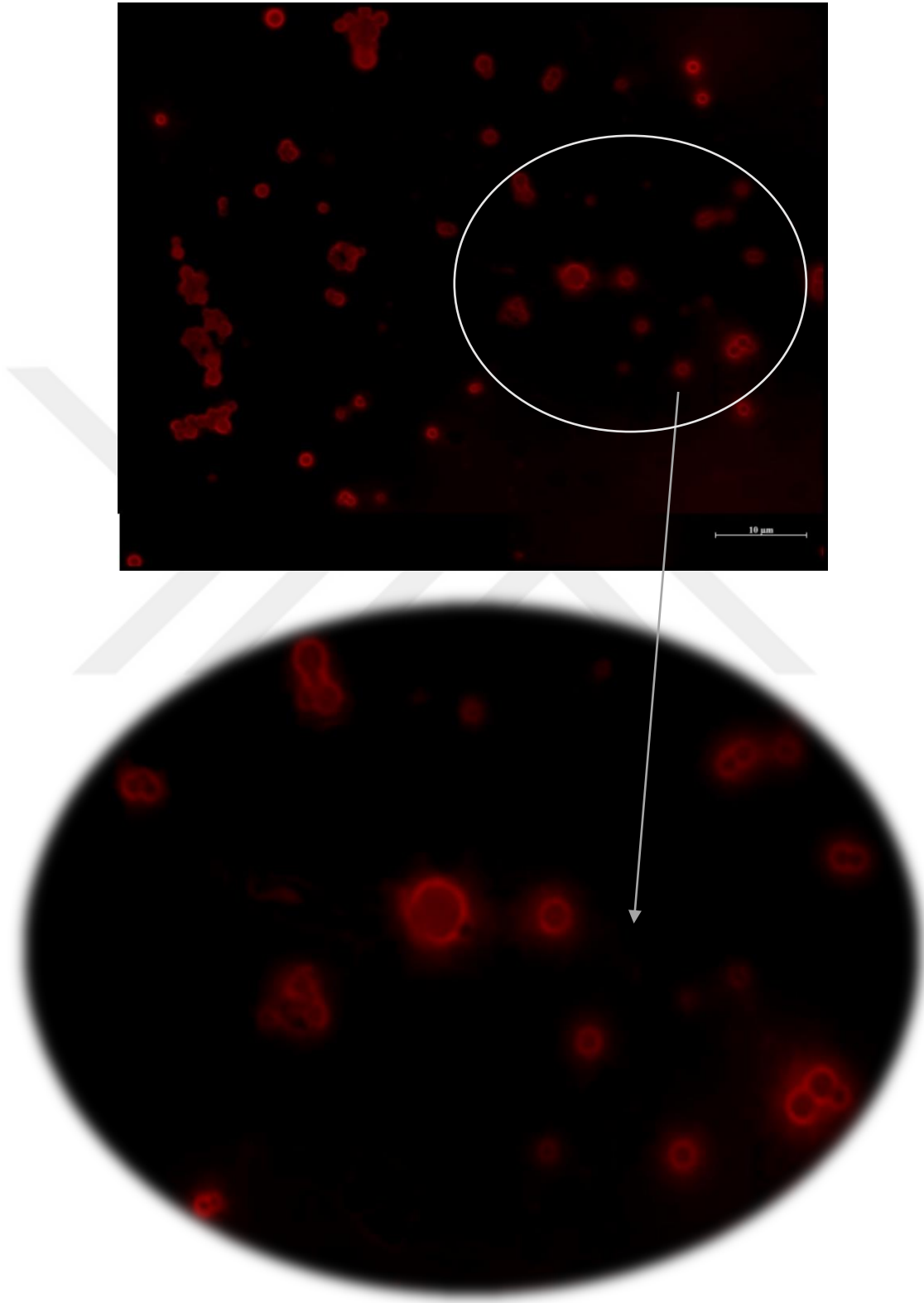
Kuantum noktacıklarının mikropartiküller içerisinde yerleştiğini daha iyi kanıtlamak için lazer taramalı konfokal mikroskopu kullanıldı. Bu görüntülerde çok net bir şekilde mikropartiküller ve içindeki kuantum noktacıklar tespit edildi.

Şekil 4.13’de verilen görüntü PMAQ@CdSe konfokal görüntüsüdür. Bu analizde PMAQ@CdSe suda dağıtıldı ve sıvı şeklinde bu analiz gerçekleştirildi. Bu görüntüde PMAQ mikropartikülleri yeşil renk ile boyanmış ve CdSe kuantum parçacıkları kırmızı renk ile gösterilmiştir. Görüntü mikropartiküllerin polidispers doğası yanında yapıda kuantum parçacıkların varlığına işaret etmektedir.



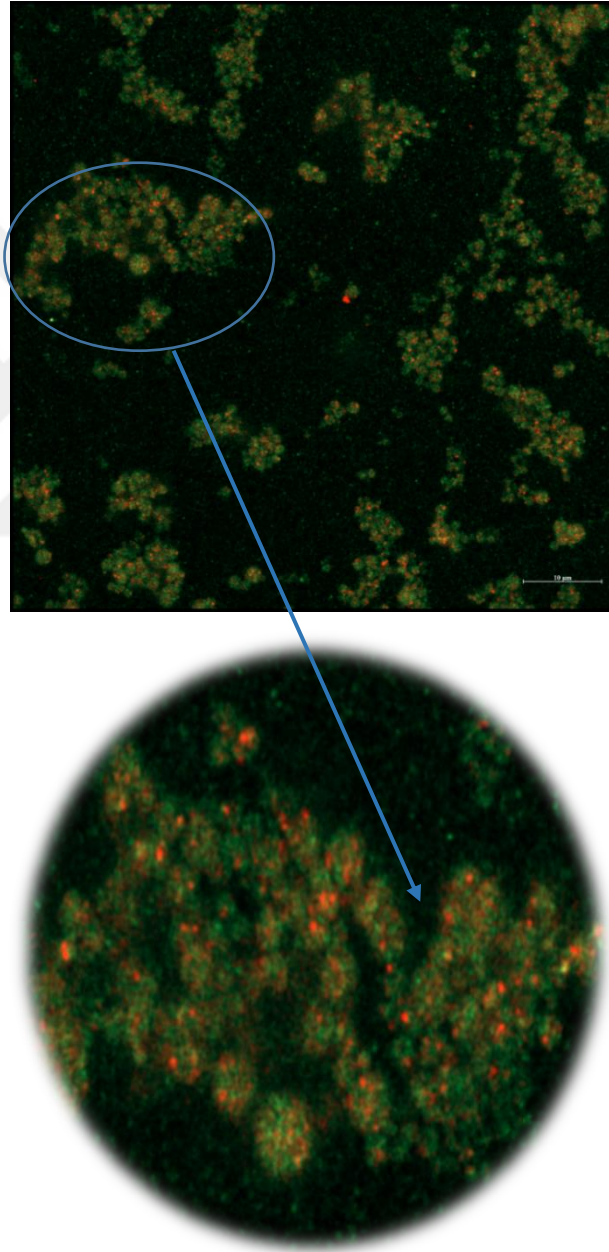
Şekil 4.13. PMAQ@CdSe lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 μm).

Şekil 4.14’de verilen görüntü PMAQ@PbSe mikropartiküllerin lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsüdür. Bu analizde PMAQ@PbSe suda dağıtıldı ve sıvı şeklinde bu analiz gerçekleştirildi. Bu görüntüde PMAQ mikro partikülleri kırmızı boyanmış ve kuantum nanopartiküller siyah renkli olan kümecikler, PMAQ mikropartiküllerin içindeki siyahlıklardır.



Şekil 4.14. PMAQ@PbSe lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 μm).

Şekil 4.15’de verilen görüntü PMAQ@CdSe/CdS lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsüdür. Bu analizde PMAQ@CdSe/CdS suda dağıtıldı ve sıvı şeklinde bu analiz yapıldı. Bu görüntüde PMAQ mikropartikülleri yeşil boyanmış ve kuantum nanopartikülleri kırmızı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. PMAQ@CdSe/CdS lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü (ölçek 10 µm).

4.11. Sitotoksisite analizlerinin sonuçları

Sentezlenen mikropartiküllerin toksisitelerini kuantum nanopartiküller gömüldükten sonra incelemek ve birbiriyle karşılaştırmak için sitotoksisite analizleri yapıldı. Örneklerle dair tüm sonuçlar Tablo 3’de verilmiştir. Özetle, tüm örnek gruplarında doza bağlı sitotoksisite görülmüştür. Hem düşük konsantrasyonda hem de yüksek konsantrasyonlarda diğer numunelere göre en düşük hücre canlılığı 101 (PMAQ@CdSe) numaralı örnekte gözlemlenmiştir. R77 (PMAQ) üzerinde yapılan değişikliklerle elde edilen 101 (PMAQ@CdSe), 102 (PMAQ@CdSe/CdS) ve 103 (PMAQ@PbSe) nolu örneklerin hücre canlılık değerlerine bakıldığında konsantrasyon bağımsız en düşük değer 101 nolu örnekte (20 mg/mL konsantrasyonda %2,61), konsantrasyon bağımsız en yüksek değer 102 nolu örnekte (1 mg/mL konsantrasyonda %63,45) olarak gözlemlenmiştir. Bu analizin sonucuna göre kuantum nanopartikülleri toksisitelerini düşürmek amacıyla onları çekirdek/kabuk halinde sentezleme ve kullanımda daha avantajlı olabilecekleri söylenebilir.

Çizelge 4.1. WST testi ile ortaya çıkan L929 fibroblast üzerinde değişen konsantrasyonlarda örneklerin sitotoksik etkileri. 440 nm’de ortalama absorbans değerlerine dayalı hücre canlılığı (%) sunulmuştur. Veriler, 3 ayrı deneyden hesaplanan ortalama $\pm$ standart hata olarak verilmiştir.

Örnek	% Canlılık	Std Sp	Örnek	% Canlılık	Std Sp	Örnek	% Canlılık	Std Sp	Örnek	% Canlılık	Std Sp
101-1	34.37	3.98	102-1	63.45	6.90	103-1	57.88	13.96	R77-1	79.09	9.38
101-5	27.48	5.87	102-5	34.04	1.63	103-5	32.76	5.76	R77-5	29.59	11.90
101-10	13.93	2.19	102-10	32.66	4.91	103-10	29.65	3.92	R77-10	34.53	5.19
101-20	2.61	1.88	102-20	8.86	9.46	103-20	29.42	3.51	R77-20	31.22	6.04
101-40	3.93	3.22	102-40	13.07	12.15	103-40	8.74	3.62	R77-40	20.72	1.00

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 8-metakriloksikinolin monomeri (MAQ), metakrilik asidin 8-hidroksikinolin ile reaksiyonu sonucu başarı ile elde edildi. Saflaştırılan monomer, ^1H NMR ve ATR-IR analizi ile karakterize edildi. MAQ monomeri emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilerek poli(8-metakriloksikinolin) (PMAQ) mikropartikülleri elde edildi. Polimerleşmenin gerçekleştiğini anlamak için mikropartiküllerin ^1H NMR ve ATR-IR analizi yapıldı ve MAQ monomerin ^1H NMR ile karşılaştırıldı. Sentezlenen mikropartiküllerin boyut tayini ve yüzey özelliklerini incelemek için SEM analizi yapıldı. Elde edilen mikropartitüllerin boyutu 500 nm ile 1 μm arasında ve mikropartiküller düz bir yüzeye sahip olmaları tespit edildi. PMAQ mikropartikülleri CdSe, CdSe/CdS ve PbSe nanokristallerin kaplamasına kullanıldı. CdSe, CdSe/CdS ve PbSe nanokristaller sıcak injeksiyon metodu ile sentezlendi ve TEM analizi ile monodispers oldukları ve boyut tayini yapıldı ve optik özellikleri ise UV-Vis analizi ile incelendi.

Hedeflenen PMAQ@CdSe, PMAQ@CdSe/CdS (çekirdek/kabuk) ve PMAQ@PbSe mikropartikülleri kuantum nanopartiküller gömülü başarıyla sentezlendi ve yüzey özellikleri SEM analizi ile incelendi. Konfokal mikroskop analizi ile mikropartikülleri ve kuantum nanopartikülleri farklı renklerle tarandı ve kuantum nanokristallerin, polimerik partiküllerin içinde yer aldıkları ve gömülü oldukları tespit edildi.

Son olarak mikropartiküllerin toksisitelerini karşılaştırmak için sitotoksosite analizi yapıldı ve PMAQ@CdSe/CdS mikropartikülleri en düşük ve PMAQ@CdSe en yüksek toksisiteye sahip olduğu tesbit edildi. PMAQ@CdSe/CdS en düşük toksisteye sahip olmasının nedeni kuantum nanokristallerin çekirdek/kabuk (CdSe/CdS) yapıya sahip olması olarak değerlendirildi. Sonuçlara göre kuantum nanopartiküllerin toksisitelerini düşürmek için onları çekirdek/kabuk halinde örneğin CdSe/CdS gibi nanopartiküller şeklinde sentezlemek çok avantajlıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdou, L. A. W., M. M. El-Molla, O. A. Hakeim, M. S. El-Gammal, and R. Shamey. 2013. 'Synthesis of Nanoscale Binders through Mini Emulsion Polymerization for Textile Pigment Applications', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 2195-200.
- Alivisatos, A Paul. 1996. 'Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots', *Science*, 271: 933-37.
- Almog, Y, S Reich, and M Levy. "British Polym. J., 14, 131 (1982)." In.: Wiley Online Library| Web of Science® Times Cited.
- Alvarez, Jesús, José Alvarez, and Martín Hernández. 1994. 'A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors', *Chemical Engineering Science*, 49: 99-113.
- Andreev, AD, and AA Lipovskii. 1999. 'Anisotropy-induced optical transitions in PbSe and PbS spherical quantum dots', *Physical Review B*, 59: 15402.
- Anthony, Savarimuthu Philip, Won Joon Cho, Jeong In Lee, and Jin Kon Kim. 2009. 'Synthesis of lead chalcogenide nanoparticles in block copolymer micelles: investigation of optical properties and fabrication of 2-D arrays of nanoparticles', *Journal of Materials Chemistry*, 19: 280-85.
- Antonietti, Markus, and Klaus Tauer. 2003. '90 years of polymer latexes and heterophase polymerization: more vital than ever', *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204: 207-19.
- Araujo, Pedro Henrique Hermes de, Claudia Sayer, Reinaldo Giudici, and Joao GR Poco. 2002. 'Techniques for reducing residual monomer content in polymers: a review', *Polymer Engineering & Science*, 42: 1442-68.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Arz, Christof. 2002. "The use of nonionic polymerizable surfactants in latexes and paints." In *Macromolecular Symposia*, 199-206. Wiley Online Library.
- Asua, JM, and HAS Schoonbrood. 1998. 'Reactive surfactants in heterophase polymerization', *Acta Polymerica*, 49: 671-86.
- Bailey, Robert E, Andrew M Smith, and Shuming Nie. 2004. 'Quantum dots in biology and medicine', *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25: 1-12.
- Bakueva, Ludmila, Ivan Gorelikov, Sergei Musikhin, Xu Sheng Zhao, Edward H Sargent, and Eugenia Kumacheva. 2004. 'PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range', *Advanced Materials*, 16: 926-29.
- Bao, YZ, and BW Brooks. 2002. 'Influences of some polymerization conditions on particle properties of suspension poly (vinyl chloride) resin', *Journal of applied polymer science*, 85: 1544-52.
- Barkhouse, D Aaron R, Andras G Pattantyus-Abraham, Larissa Levina, and Edward H Sargent. 2008. 'Thiols passivate recombination centers in colloidal quantum dots leading to enhanced photovoltaic device efficiency', *ACS nano*, 2: 2356-62.
- Barrett, KEJ. 1975. 'Dispersion Polymerisation in Organic Media Wiley', New York, NY.
- Battaglia, David, Bridgette Blackman, and Xiaogang Peng. 2005. 'Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal', *Journal of the American Chemical Society*, 127: 10889-97.
- Benbayer, Chahinez, Salima Saidi-Besbes, Elisabeth Taffin de Givenchy, Sonia Amigoni, Frédéric Guittard, and Aicha Derdour. 2014. 'Copolymerization of novel reactive

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- fluorinated acrylic monomers with styrene: reactivity ratio determination', *Colloid and Polymer Science*, 292: 1711-17.
- Billmeyer, FW. 1971. 'Measurement of molecular weight and size', *Textbook of Polymer Science*. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 87.
- Binks, BP, and SO Lumsdon. 2001. 'Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size', *Langmuir*, 17: 4540-47.
- Bleuse, Joël, Sophie Carayon, and Peter Reiss. 2004. 'Optical properties of core/multishell CdSe/Zn (S, Se) nanocrystals', *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 21: 331-35.
- Blythe, PJ, A Klein, JA Phillips, ED Sudol, and MS El-Aasser. 1999. 'Miniemulsion polymerization of styrene using the oil-soluble initiator AMBN', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37: 4449-57.
- Borwankar, RP, SI Chung, and DT Wasan. 1986. 'Drop sizes in turbulent liquid-liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. I. The breakage mechanism', *Journal of applied polymer science*, 32: 5749-62.
- Brooks, Brian. 2010. 'Suspension polymerization processes', *Chemical Engineering & Technology*, 33: 1737-44.
- Brooks, BW. 1990. "Basic aspects and recent developments in suspension polymerisation." In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 121-40. Wiley Online Library.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brumer, Maya, Ariel Kigel, Lilac Amirav, Aldona Sashchiuk, Olga Solomesch, Nir Tessler, and Efrat Lifshitz. 2005. 'PbSe/PbS and PbSe/PbSexS_{1-x} core/shell nanocrystals', *Advanced Functional Materials*, 15: 1111-16.
- Brus, Louis E. 1984. 'Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state', *The Journal of chemical physics*, 80: 4403-09.
- Capek, I., and C. S. Chern. 2001. 'Radical polymerization in direct mini-emulsion systems', *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*, 155: 101-65.
- Chen, Ching-Wen, and Chuh-Yung Chen. 2009. 'Preparation of monodisperse polystyrene microspheres: effect of reaction parameters on particle formation, and optical performances of its diffusive agent application', *Colloid and Polymer Science*, 287: 1377.
- Chen, Yun, and Hung-Wen Yang. 1992. 'Hydroxypropyl cellulose (HPC)-stabilized dispersion polymerization of styrene in polar solvents: Effect of reaction parameters', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30: 2765-72.
- Chern, C. S. 2006. 'Emulsion polymerization mechanisms and kinetics', *Progress in Polymer Science*, 31: 443-86.
- Chern, CS. 2008. "Emulsion polymerizations in nonuniform latex particles. Principles and applications of emulsion polymerization." In.: John Wiley & Sons.
- Cho, Kwangjae, XU Wang, Shuming Nie, and Dong M Shin. 2008. 'Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer', *Clinical cancer research*, 14: 1310-16.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Croucher, MD, and MA Winnik. 1990. 'Preparation of polymer particles by dispersion polymerization.' in, *An Introduction to Polymer Colloids* (Springer).
- Dahl, Jennifer A, Bettye LS Maddux, and James E Hutchison. 2007. 'Toward greener nanosynthesis', *Chemical reviews*, 107: 2228-69.
- Davidson, JA, and DE Witenhafer. 1980. 'Particle structure of suspension poly (vinyl chloride) and its origin in the polymerization process', *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18: 51-69.
- Du, Hui, Chialing Chen, Rishikesh Krishnan, Todd D Krauss, Jeffrey M Harbold, Frank W Wise, Malcolm G Thomas, and John Silcox. 2002. 'Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals', *Nano letters*, 2: 1321-24.
- Efros, Alexander L, and Al L Efros. 1982. 'Interband absorption of light in a semiconductor sphere', *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 16: 772-75.
- El-Aasser, MS, CM Miller, and JM Asua. 1997. 'Polymeric dispersions: principles and applications', *Kluwer Acad Publ, Dordrecht*.
- El-hoshoudy, Abdelaziz N, Saad M Desouky, Mohamed H Betiha, and Ahmed M Alsabagh. 2017. 'Hydrophobic Polymers Flooding', *Application and Characterization of Surfactants. InTechopen*: 75-95.
- El-hoshoudy, Abdelaziz Nasr Moawed Bakr. 2018. 'Emulsion Polymerization Mechanism', *Recent Research in Polymerization*: 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- El-Hoshoudy, AN, SEM Desouky, AM Al-Sabagh, MA Betiha, El-kady MY, and S Mahmoud. 2017. 'Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate', Egyptian journal of petroleum, 26: 779-85.
- El-Hoshoudy, AN, SEM Desouky, MA Betiha, and AM Alsabagh. 2016. 'Use of 1-vinyl imidazole based surfmers for preparation of polyacrylamide–SiO₂ nanocomposite through aza-Michael addition copolymerization reaction for rock wettability alteration', Fuel, 170: 161-75.
- El-Hoshoudy, AN, SEM Desouky, MY Elkady, AM Al-Sabagh, MA Betiha, and S Mahmoud. 2017. 'Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery—Article review', Egyptian journal of petroleum, 26: 757-62.
- El-Hoshoudy, AN, SEM Desouky, MY Elkady, AM Alsabagh, MA Betiha, and S Mahmoud. 2015. 'Investigation of optimum polymerization conditions for synthesis of cross-linked polyacrylamide-amphoteric surfmer nanocomposites for polymer flooding in sandstone reservoirs', International Journal of Polymer Science, 2015.
- FREEDMAN, HAROLD H, J PHILIP MASON, and AI Medalia. 1958. 'Polysoaps. II. The preparation of vinyl soaps¹', The Journal of Organic Chemistry, 23: 76-82.
- Gao, J, and A Penlidis. 2002. 'Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations', Progress in Polymer Science, 27: 403-535.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, Quanxing, Chaoyang Wang, Hongxia Liu, Chenhong Wang, Xinxing Liu, and Zhen Tong. 2009. 'Suspension polymerization based on inverse Pickering emulsion droplets for thermo-sensitive hybrid microcapsules with tunable supracolloidal structures', *Polymer*, 50: 2587-94.
- Georgiadou, Styliani, and Brian W Brooks. 2005. 'Suspension polymerisation of methyl methacrylate using sodium polymethacrylate as a suspending agent', *Chemical Engineering Science*, 60: 7137-52.
- 'Suspension polymerisation of methyl methacrylate using ammonium polymethacrylate as a suspending agent', *Chemical Engineering Science*, 61: 6892-901.
- Golemanov, K, S Tcholakova, PA Kralchevsky, KP Ananthapadmanabhan, and A Lips. 2006. 'Latex-particle-stabilized emulsions of anti-Bancroft type', *Langmuir*, 22: 4968-77.
- Grabolle, Markus, Monika Spieles, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller, and Ute Resch-Genger. 2009. 'Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: suitable procedures and achievable uncertainties', *Analytical chemistry*, 81: 6285-94.
- Guyot, Al, and K Tauer. 1994. 'Reactive surfactants in emulsion polymerization.' in, *Polymer Synthesis* (Springer).
- Hainfeld, JF, DN Slatkin, TM Focella, and HM Smilowitz. 2006. 'Gold nanoparticles: a new X-ray contrast agent', *The British journal of radiology*, 79: 248-53.
- Harkins, William D. 1947. 'A general theory of the mechanism of emulsion polymerization1', *Journal of the American Chemical Society*, 69: 1428-44.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hashim, S, and BW Brooks. 2004. 'Mixing of stabilised drops in suspension polymerisation', Chemical Engineering Science, 59: 2321-31.
- Hassinen, Antti, Iwan Moreels, Kim De Nolf, Philippe F Smet, José C Martins, and Zeger Hens. 2012. 'Short-chain alcohols strip X-type ligands and quench the luminescence of PbSe and CdSe quantum dots, acetonitrile does not', Journal of the American Chemical Society, 134: 20705-12.
- Hinds, Sean, Stefan Myrskog, Larissa Levina, Ghada Koleilat, Jun Yang, Shana O Kelley, and Edward H Sargent. 2007. 'NIR-emitting colloidal quantum dots having 26% luminescence quantum yield in buffer solution', Journal of the American Chemical Society, 129: 7218-19.
- Hines, Margaret A, and Gregory D Scholes. 2003. 'Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution', Advanced Materials, 15: 1844-49.
- Hoshoudy, AE, Saad Desouky, Ahmed Al-sabagh, Mohammed El-kady, Mohammed Betiha, and Sawsan Mahmoud. 2015. 'Synthesis and characterization of polyacrylamide crosslinked copolymer for enhanced oil recovery and rock wettability alteration', International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering, 3: 43-55.
- Hu, J, Z Zheng, F Wang, W Tu, and L Lin. 2009. 'Synthesis and characterisation of thermally expandable microcapsules by suspension polymerisation', Pigment & Resin Technology.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ito, Koichi. 1998. 'Polymeric design by macromonomer technique', *Progress in Polymer Science*, 23: 581-620.
- Ito, Koichi, and Seigou Kawaguchi. 1999. 'Poly (macromonomers): homo-and copolymerization.' in, *Branched Polymers I* (Springer).
- Jain, Prashant K, Xiaohua Huang, Ivan H El-Sayed, and Mostafa A El-Sayed. 2007. 'Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems', *Plasmonics*, 2: 107-18.
- Jonsson, Magnus, Ove Nordin, Eva Malmström, and Claes Hammer. 2006. 'Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles', *Polymer*, 47: 3315-24.
- Joo, Jin, Jae Sung Son, Soon Gu Kwon, Jung Ho Yu, and Taeghwan Hyeon. 2006. 'Low-temperature solution-phase synthesis of quantum well structured CdSe nanoribbons', *Journal of the American Chemical Society*, 128: 5632-33.
- Kamiyama, Masafumi, Kikuhiko Koyama, Hideomi Matsuda, and Yoshiki Sano. 1993. 'Micron-sized polymeric microsphere by suspension polymerization', *Journal of Applied Polymer Science*, 50: 107-13.
- Kang, Inuk, and Frank W Wise. 1997. 'Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots', *JOSA B*, 14: 1632-46.
- Kawaguchi, Seigou, and Koichi Ito. 2005. 'Dispersion polymerization.' in, *Polymer Particles* (Springer).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Koleilat, Ghada I, Larissa Levina, Harnik Shukla, Stefan H Myrskog, Sean Hinds, Andras G Pattantyus-Abraham, and Edward H Sargent. 2008. 'Efficient, stable infrared photovoltaics based on solution-cast colloidal quantum dots', ACS nano, 2: 833-40.
- Lander, Eric S. 2001. 'Initial sequencing and analysis of the human genome. International Human Genome Sequencing Consortium', Nature, 409: 860-921.
- Landfester, K. 2001. 'Polyreactions in miniemulsions', Macromolecular Rapid Communications, 22: 896-936.
- Law, Matt, Joseph M Luther, Qing Song, Barbara K Hughes, Craig L Perkins, and Arthur J Nozik. 2008. 'Structural, optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines', Journal of the American Chemical Society, 130: 5974-85.
- Lee, H. C., and G. W. Poehlein. 1986. 'Continuous Tube-Cstr Reactor System for Emulsion Polymerization Kinetic-Studies', Chemical Engineering Science, 41: 1023-30.
- Lee, Jong-Soo, Elena V Shevchenko, and Dmitri V Talapin. 2008. 'Au– PbS core– shell nanocrystals: plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer', Journal of the American Chemical Society, 130: 9673-75.
- Leontidis, Epameinondas, Maria Orphanou, Tasoula Kyprianidou-Leodidou, Frank Krumeich, and Walter Caseri. 2003. 'Composite nanotubes formed by self-assembly of PbS nanoparticles', Nano letters, 3: 569-72.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lerner, F, and S Nemet. 1999. 'Effects of poly (vinyl acetate) suspending agents on suspension polymerisation of vinyl chloride monomer', *Plastics, rubber and composites*, 28: 100-04.
- Lewandowski, Kevin, Frantisek Svec, and Jean MJ Fréchet. 1998. 'Preparation of macroporous, monodisperse, functionalized styrene–divinylbenzene copolymer beads: Effect of the nature of the monomers and total porogen volume on the porous properties', *Journal of Applied Polymer Science*, 67: 597-607.
- Li, Hongbo, Dong Chen, Linlin Li, Fangqiong Tang, Lin Zhang, and Jun Ren. 2010. 'Size-and shape-controlled synthesis of PbSe and PbS nanocrystals via a facile method', *CrystEngComm*, 12: 1127-33.
- Li, XF, DS Zhu, XJ Wang, N Wang, JW Gao, and H Li. 2008. 'Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H₂O nanofluids', *Thermochimica Acta*, 469: 98-103.
- Liu, Guangyu, Longyu Li, Xinlin Yang, and Zhao Dai. 2008. 'Preparation of silica/polymer hybrid microspheres and the corresponding hollow polymer microspheres with functional groups', *Polymers for Advanced Technologies*, 19: 1922-30.
- Liu, Tzu-Yu, Minjie Li, Jianying Ouyang, Md Badruz Zaman, Ruibing Wang, Xiaohua Wu, Chen-Sheng Yeh, Quan Lin, Bai Yang, and Kui Yu. 2009. 'Non-injection and low-temperature approach to colloidal photoluminescent PbS nanocrystals with narrow bandwidth', *The Journal of Physical Chemistry C*, 113: 2301-08.
- Lok, Kar P, and Christopher K Ober. 1985. 'Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene', *Canadian Journal of Chemistry*, 63: 209-16.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lopez-Quintela, M. A. 2003. 'Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8: 137-44.
- Lopez-Quintela, M. A., C. Tojo, M. C. Blanco, L. G. Rio, and J. R. Leis. 2004. 'Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9: 264-78.
- Lovell, Peter A, Mohamed S El-Aasser, and Peter Lovell. 1997. *Emulsion polymerization and emulsion polymers* (Wiley New York).
- Luong, Bich Thi, Eunsu Hyeong, Seokhwan Ji, and Nakjoong Kim. 2012. 'Green synthesis of highly UV-orange emitting ZnSe/ZnS: Mn/ZnS core/shell/shell nanocrystals by a three-step single flask method', *Rsc Advances*, 2: 12132-35.
- Macintyre, Fiona S, and David C Sherrington. 2004. 'Control of porous morphology in suspension polymerized poly (divinylbenzene) resins using oligomeric porogens', *Macromolecules*, 37: 7628-36.
- Mahdavian, Ali-Reza, and Mahdi Abdollahi. 2004. 'Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene–butadiene–acrylic acid', *Polymer*, 45: 3233-39.
- Matsumura, Yasuhiro, and Hiroshi Maeda. 1986. 'A new concept for macromolecular therapeutics in cancer chemotherapy: mechanism of tumortropic accumulation of proteins and the antitumor agent smancs', *Cancer research*, 46: 6387-92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McDonald, Steven A, Gerasimos Konstantatos, Shiguo Zhang, Paul W Cyr, Ethan JD Klem, Larissa Levina, and Edward H Sargent. 2005. 'Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics', *Nature materials*, 4: 138-42.
- Medintz, Igor L, H Tetsuo Uyeda, Ellen R Goldman, and Hedi Mattoussi. 2005. 'Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing', *Nature materials*, 4: 435-46.
- Meyer, Thierry, and JTF Keurentjes. 2005. *Handbook of polymer reaction engineering* (Wiley-VCH Verlag).
- Michalet, Xavier, Fabien F Pinaud, Laurent A Bentolila, James M Tsay, SJLL Doose, Jack J Li, G Sundaresan, AM Wu, SS Gambhir, and S Weiss. 2005. 'Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics', *Science*, 307: 538-44.
- Mie, GJAP. 1908. 'Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions', *Ann. Phys*, 25: 377-445.
- Mokari, Taleb, Minjuan Zhang, and Peidong Yang. 2007. 'Shape, size, and assembly control of PbTe nanocrystals', *Journal of the American Chemical Society*, 129: 9864-65.
- Murray, CBea, David J Norris, and Mouni G Bawendi. 1993. 'Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites', *Journal of the American Chemical Society*, 115: 8706-15.
- Murray, Christopher B, a CR Kagan, and MG Bawendi. 2000. 'Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies', *Annual review of materials science*, 30: 545-610.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Murray, Christopher B, Shouheng Sun, Wolfgang Gaschler, Hugh Doyle, Theodore A Betley, and Cherie R Kagan. 2001. 'Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices', IBM Journal of Research and Development, 45: 47-56.
- Neto, W. S., A. T. Jensen, G. R. Ferreira, L. F. Valadares, R. Gambetta, S. B. Goncalves, and F. Machado. 2015. 'A Survey on Synthesis Processes of Structured Materials for Biomedical Applications: Iron-based Magnetic Nanoparticles, Polymeric Materials and Polymerization Processes', Current Pharmaceutical Design, 21: 5336-58.
- Ni, Henmei, Guanghui Ma, Masatoshi Nagai, and Shinzo Omi. 2001. 'Effects of ethyl acetate on the soap-free emulsion polymerization of 4-vinylpyridine and styrene. II. Aspects of the mechanism', Journal of applied polymer science, 82: 2692-708.
- Nicholson, John. 2017. The chemistry of polymers (Royal Society of Chemistry).
- Norako, ME. 2009. 'M. a. Franzman and RL Brutchey', Chem. Mater, 21: 4299-304.
- O'shima, E. 1982. 'Effect of solid powders on stability of suspension polymerization of styrene', Kagaku Kogaku Ronbunshu, 8: 188-93.
- Ober, Christopher K, and Kar P Lok. 1986. "Dispersion polymerization process for toner compositions." In.: Google Patents.
- 'Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization', Macromolecules, 20: 268-73.
- Odian, George. 2004. Principles of polymerization (John Wiley & Sons).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ohtsuka, Yasuji, Haruma Kawaguchi, and Teiichiro Hamasaki. 1982. 'Preparation of functional polymer microspheres by suspension copolymerization of diallyl phthalate with carboxylic monomers', *Journal of Applied Polymer Science*, 27: 1771-82.
- Okay, O, E Soner, A Güngör, and TI Balkas. 1985. 'Phase separation in the synthesis of styrene–divinylbenzene copolymers with di-2-ethylhexyl phthalate as diluent', *Journal of Applied Polymer Science*, 30: 2065-74.
- Okubo, M, K Ikegami, and Y Yamamoto. 1989. 'Preparation of micron-size monodisperse polymer microspheres having chloromethyl group', *Colloid and Polymer Science*, 267: 193-200.
- Okubo, M, Y Katayama, and Y Yamamoto. 1991. 'Preparation of micron-size monodisperse polymer microspheres having crosslinked structures and vinyl groups', *Colloid and Polymer Science*, 269: 217-21.
- Okubo, M, M Shiozaki, M Tsujihiro, and Y Tsukuda. 1991. 'Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method', *Colloid and Polymer Science*, 269: 222-26.
- Omi, Shinzo, Ken'ichi Katami, Arihiro Yamamoto, and Mamoru Iso. 1994. 'Synthesis of polymeric microspheres employing SPG emulsification technique', *Journal of Applied Polymer Science*, 51: 1-11.
- Ormondroyd, Stephen. 1988. 'The influence of poly (vinyl alcohol) suspending agents on suspension poly (vinyl chloride) morphology', *British polymer journal*, 20: 353-59.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ou, Jinn-Luh, Jia-Kuen Yang, and Hui Chen. 2001. 'Styrene/potassium persulfate/water systems: effects of hydrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and the particle size', *European Polymer Journal*, 37: 789-99.
- Paciotti, Giulio F, Lonnie Myer, David Weinreich, Dan Goia, Nicolae Pavel, Richard E McLaughlin, and Lawrence Tamarkin. 2004. 'Colloidal gold: a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery', *Drug delivery*, 11: 169-83.
- Paine, Anthony J. 1990a. 'Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: I. Grafting mechanism of stabilization by hydroxypropyl cellulose', *Journal of Colloid and Interface Science*, 138: 157-69.
- Paine, Anthony James. 1990b. 'Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size', *Macromolecules*, 23: 3109-17.
- Paine, Anthony James, Wayne Luymes, and James McNulty. 1990. 'Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions', *Macromolecules*, 23: 3104-09.
- Pan, Zheng Wei, Zu Rong Dai, and Zhong Lin Wang. 2001. 'Nanobelts of semiconducting oxides', *Science*, 291: 1947-49.
- Peng, Xiaogang. 2002. 'Green Chemical Approaches toward High-Quality Semiconductor Nanocrystals', *Chemistry—A European Journal*, 8: 334-39.
- Peng, Z Adam, and Xiaogang Peng. 2001. 'Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor', *Journal of the American Chemical Society*, 123: 183-84.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pickering, Spencer Umfreville. 1907. 'Cxcvi.—emulsions', Journal of the Chemical Society, Transactions, 91: 2001-21.
- Pietryga, Jeffrey M, Richard D Schaller, Donald Werder, Michael H Stewart, Victor I Klimov, and Jennifer A Hollingsworth. 2004. 'Pushing the band gap envelope: mid-infrared emitting colloidal PbSe quantum dots', Journal of the American Chemical Society, 126: 11752-53.
- Qiao, Zheng-Ping, Yong Zhang, Liang-Tian Zhou, and Qucuo Xire. 2007. 'Shape control of PbS crystals under microwave irradiation', Crystal Growth and Design, 7: 2394-96.
- Rao, J. P., and K. E. Geckeler. 2011. 'Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters', Progress in Polymer Science, 36: 887-913.
- Reb, Philippe, Kristina Margarit-Puri, Markus Klapper, and Klaus Müllen. 2000. 'Polymerizable and nonpolymerizable isophthalic acid derivatives as surfactants in emulsion polymerization', Macromolecules, 33: 7718-23.
- Reed, MA, JN Randall, RJ Aggarwal, RJ Matyi, TM Moore, and AE Wetsel. 1988. 'Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure', Physical Review Letters, 60: 535.
- Rosen, MJ. 1989. 'Surface and interfacial phenomena 2nd edn', Wiley, New York, 151.
- Sahoo, Prafulla K, and Roomky Mohapatra. 2003. 'Synthesis and kinetic studies of PMMA nanoparticles by non-conventionally initiated emulsion polymerization', European Polymer Journal, 39: 1839-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Samakande, Austin, Patrice C Hartmann, Valeska Cloete, and Ronald D Sanderson. 2007. 'Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene–clay nanocomposites', *Polymer*, 48: 1490-99.
- Santoni, A, G Paolucci, Gino Santoro, KC Prince, and NE Christensen. 1992. 'Band structure of lead sulphide', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4: 6759.
- Savitskii, VG, NN Posnov, AM Malyarevich, KV Yumashev, EL Raaben, and AA Zhilin. 2004. 'Relaxation of bleaching in lead sulfide nanoparticles at different pump powers', *Journal of Applied Spectroscopy*, 71: 83-88.
- Schild, H. G. 1992. 'Poly (N-Isopropylacrylamide) - Experiment, Theory and Application', *Progress in Polymer Science*, 17: 163-249.
- Shaffei, KA, MMH Ayoub, MN Ismail, and AS Badran. 1998. 'Kinetics and polymerization characteristics for some polyvinyl acetate emulsions prepared by different redox pair initiation systems', *European Polymer Journal*, 34: 553-56.
- Smith, Wendell V, and Roswell H Ewart. 1948. 'Kinetics of emulsion polymerization', *The journal of chemical physics*, 16: 592-99.
- Sperling, Ralph A, Pilar Rivera Gil, Feng Zhang, Marco Zanella, and Wolfgang J Parak. 2008. 'Biological applications of gold nanoparticles', *Chemical Society Reviews*, 37: 1896-908.
- Stanisavljevic, Maja, Sona Krizkova, Marketa Vaculovicova, Rene Kizek, and Vojtech Adam. 2015. 'Quantum dots-fluorescence resonance energy transfer-based nanosensors and their application', *Biosensors and Bioelectronics*, 74: 562-74.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Steckel, Jonathan S, Seth Coe-Sullivan, V Bulović, and Moungi G Bawendi. 2003. '1.3 μm to 1.55 μm tunable electroluminescence from PbSe quantum dots embedded within an organic device', *Advanced Materials*, 15: 1862-66.
- Summers, M., and J. Eastoe. 2003. 'Applications of polymerizable surfactants', *Advances in Colloid and Interface Science*, 100: 137-52.
- Summers, Mark, Julian Eastoe, and Robert M Richardson. 2003. 'Concentrated polymerized cationic surfactant phases', *Langmuir*, 19: 6357-62.
- Tardy, Antoine, Julien Nicolas, Didier Gigmes, Catherine Lefay, and Yohann Guillauneuf. 2017. 'Radical ring-opening polymerization: Scope, limitations, and application to (bio) degradable materials', *Chemical reviews*, 117: 1319-406.
- Tarimala, Sowmitri, and Lenore L Dai. 2004. 'Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions', *Langmuir*, 20: 3492-94.
- Tauer, K, R Deckwer, I Kühn, and C Schellenberg. 1999. 'A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene', *Colloid and Polymer Science*, 277: 607-26.
- Thickett, Stuart C, and Robert G Gilbert. 2007. 'Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms', *Polymer*, 48: 6965-91.
- Tomczak, Nikodem, Rongrong Liu, and Julius G Vancso. 2013. 'Polymer-coated quantum dots', *Nanoscale*, 5: 12018-32.
- Trindade, Tito, Paul O'Brien, and Nigel L Pickett. 2001. 'Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives', *Chemistry of Materials*, 13: 3843-58.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ugelstad, J, A Berge, T Ellingsen, R Schmid, T-N Nilsen, PC Mørk, P Stenstad, E Hornes, and Ø Olsvik. 1992. 'Preparation and application of new monosized polymer particles', *Progress in Polymer Science*, 17: 87-161.
- Ugelstad, J, PC Mork, K Herder Kaggerud, T Ellingsen, and A Berge. 1980. 'Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation', *Advances in colloid and interface science*, 13: 101-40.
- Ugelstad, John, Preben C Mørk, Ruth Schmid, Turid Ellingsen, and Arvid Berge. 1993. 'Preparation and biochemical and biomedical applications of new monosized polymer particles', *Polymer International*, 30: 157-68.
- Van Berkel, Kim Y, and Craig J Hawker. 2010. 'Tailored composite polymer-metal nanoparticles by miniemulsion polymerization and thiol-ene functionalization', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48: 1594-606.
- Vanderhoff, JW, MS El-Aasser, FJ Micale, ED Sudol, CM Tseng, A Silwanowicz, DM Kornfeld, and FA Vicente. 1984. 'Preparation of large-particle-size monodisperse latexes in space: Polymerization kinetics and process development', *Journal of Dispersion Science and Technology*, 5: 231-46.
- Vanderhoff, JW, MS El-Aasser, FJ Micale, ED Sudol, CM Tseng, A Silwanowicz, HR Sheu, and DM Kornfeld. 1986. 'Preparation of large-particle-size monodisperse latexes in space'.
- Vivaldo-Lima, Eduardo, Philip E Wood, Archie E Hamielec, and Alexander Penlidis. 1997. 'An updated review on suspension polymerization', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36: 939-65.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Volkov, Yuri. 2015. 'Quantum dots in nanomedicine: recent trends, advances and unresolved issues', *Biochemical and biophysical research communications*, 468: 419-27.
- Wang, Chang-Wei, Hong-Guo Liu, Xiang-Tao Bai, Qingbin Xue, Xiao Chen, Yong-Ill Lee, Jingcheng Hao, and Jianzhuang Jiang. 2008. 'Triangular PbS nano-pyramids, square nanoplates, and nanorods formed at the air/water interface', *Crystal Growth and Design*, 8: 2660-64.
- Wang, Q Ching, Ken Hosoya, Frantisek Svec, and Jean MJ Frechet. 1992. 'Polymeric porogens used in the preparation of novel monodispersed macroporous polymeric separation media for high-performance liquid chromatography', *Analytical chemistry*, 64: 1232-38.
- Wang, Robert Y, Joseph P Feser, Jong-Soo Lee, Dmitri V Talapin, Rachel Segalman, and Arun Majumdar. 2008. 'Enhanced thermopower in PbSe nanocrystal quantum dot superlattices', *Nano letters*, 8: 2283-88.
- Wang, WH, L Meng, RJ Hackett, and DL Keefe. 2001. 'Developmental ability of human oocytes with or without birefringent spindles imaged by Polscope before insemination', *Human Reproduction*, 16: 1464-68.
- Wang, Y-M, and CY Pan. 1999. 'Study of the mechanism of the emulsifier-free emulsion polymerization of the styrene/4-vinylpyridine system', *Colloid and Polymer Science*, 277: 658-65.
- Wehrenberg, BL. 2002. 'Congjun-Wang, and P. Guyot-Sionnest', *J. Phys. Chem. B*, 106: 10634.
- Wehrenberg, Brian L, Congjun Wang, and Philippe Guyot-Sionnest. 2002. 'Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots', *The Journal of Physical Chemistry B*, 106: 10634-40.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wolters, D, W Meyer-Zaika, and F Bandermann. 2001. 'Suspension polymerization of styrene with pickering emulsifiers', *Macromolecular Materials and Engineering*, 286: 94-106.
- Xie, Renguo, Ute Kolb, Jixue Li, Thomas Basché, and Alf Mews. 2005. 'Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe— core CdS/ZnO. 5CdO. 5S/ZnS multishell nanocrystals', *Journal of the American Chemical Society*, 127: 7480-88.
- Xu, Jun, Yumin Wu, Chuanxing Wang, and Yupeng Wang. 2009. 'Dispersion polymerization of acrylamide with 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonate in aqueous solution of sodium sulfate', *Journal of Polymer Research*, 16: 569-75.
- Xu, Xiao-Jun, and Fengxi Chen. 2004. 'Semi-continuous emulsion copolymerization of butyl methacrylate with polymerizable anionic surfactants', *Polymer*, 45: 4801-10.
- Xue, Wei, Ian W Hamley, Valeria Castelletto, and Peter D Olmsted. 2004. 'Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties', *European Polymer Journal*, 40: 47-56.
- Yamak, Hale Berber. 2013. 'Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers.' in, *Polymer Science (IntechOpen)*.
- Yan, Cui'e, Shiyuan Cheng, and Linxian Feng. 1999. 'Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion copolymerization: Styrene-methyl methacrylate-acrylic acid system', *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37: 2649-56.
- Ye, Lei, Klaus Mosbach, David A Spivak, and Martha Sibrian-Vazquez. 2002. 'Molecularly imprinted materials: towards the next generation', *MRS Online Proceedings Library Archive*, 723.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yu, William W, Joshua C Falkner, Bertram S Shih, and Vicki L Colvin. 2004. 'Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent', *Chemistry of Materials*, 16: 3318-22.
- Yuan, HG, G Kalfas, and WH Ray. 1991. 'Suspension polymerization', *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 31: 215-99.
- Zerfa, M, and BW Brooks. 1996. 'Vinyl chloride dispersion with relation to suspension polymerisation', *Chemical Engineering Science*, 51: 3591-611.
1998. 'Experimental investigation of PVA adsorption at the vinyl chloride/water interface in monomer suspensions', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132: 267-73.
- Zhang, Jinzhi, Qichao Zou, Xiaoqin Li, and Shiyuan Cheng. 2003. 'Soap-free cationic emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate with comonomer in the presence of alcohols', *Journal of applied polymer science*, 89: 2791-97.
- Zhang, Yanjie. 2011. 'Surface functionalization of quantum dots for biotechnological applications'.
- Zhiping, Wang, and BW Brooks. 1993. 'Drop stabilisation by inorganic solids in suspension polymerisation: Effect of inorganic particle size using a wax model', *Polymer International*, 30: 317-26.
- Zhou, Min, and Indraneel Ghosh. 2007. 'Quantum dots and peptides: a bright future together', *Peptide Science: Original Research on Biomolecules*, 88: 325-39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhou, Shu-Xue, Zhi-Xue Weng, Zhi-Ming Huang, and Zu-Ren Pan. 2001. 'Effects of water solubility of acrylonitrile on vinylidene chloride/acrylonitrile/styrene suspension polymerization', Journal of applied polymer science, 79: 1431-38.

Zhu, Huiguang, Arjun Prakash, Denise N Benoit, Christopher J Jones, and Vicki L Colvin. 2010. 'Low temperature synthesis of ZnS and CdZnS shells on CdSe quantum dots', Nanotechnology, 21: 255604.