

Metal Nanopartikül İçeren Fe₃O₄@SiO₂-Polimer Kompozit Sistemlerinin Hazırlanması ve
Katalitik Uygulama Çalışmaları

Çağdaş Yurdakul

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2021

Preparation and Catalytic Application Studies of Fe₃O₄@SiO₂-Polymer Composite
Systems Containing Metal Nanoparticle

Çağdaş Yurdakul

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

March 2021

Metal Nanopartikül İçeren $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Polimer Kompozit Sistemlerin Hazırlanması ve
Katalitik Uygulama Çalışmaları

Çağdaş Yurdakul

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer

Mart 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer danışmanlığında hazırlamış olduğum “Metal Nanopartikül İçeren Fe₃O₄@SiO₂-Polimer Kompozit Sistemlerin Hazırlanması ve Katalitik Uygulama Çalışmaları” 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. 24/03/2021

Çağdaş Yurdakul

İmza

ÖZET

Nano boyutlu manyetik partiküller, yüksek yüzey alanlarına sahiptir ve bu partiküllere harici manyetik alan uygulandığında kolaylıkla yönlendirilebilirler. Manyetik nanopartiküllerin manyetik özellikleri sayesinde kataliz, adsorbsiyon gibi uygulama çalışmalarında ortamdaki uzaklaştırılıp tekrar kullanılabilir olmaları ve ilaç taşıyıcı sistemlerde istenilen bölgeye yönlendirilebilmeleri önemli özelliklerindendir. Manyetik nanopartiküllere çeşitli polimerik yapılar bağlanarak manyetik özellikli polimerler elde edilebilir.

Bu çalışmada, ilk olarak Fe_3O_4 nanopartikülleri sentezlenmiştir. Silika kaplı Fe_3O_4 manyetit nanopartikülleri sentezlemek için silisyum kaynağı olarak tetraetil ortosilikat kullanılmış ve çekirdek/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen çekirdek/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinin yüzeyleri amino gruplarına çevrilerek modifiye edilmiş ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ yapısına dönüştürülmüştür. Modifiye edilmiş bu partiküller daha sonra atom transfer radikal polimerizasyonu başlatıcısı olarak kullanılmak üzere alkilbromür ile fonksiyonelize edilmiş ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ yapısı elde edilmiştir. Yüzeyden başlatılan atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi (SI-ATRP) ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerinin, partikül yüzeyinde polimerleşmesi sağlanmıştır. Son aşamada $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polimer kompozit sistemi betainlenerek altın ve gümüş tuzları kompozit sistemlere eklenmiştir. Elde edilen metal nanopartikül içeren $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polimer kompozitlerin dispersiyonları *p*-nitrofenol'ün *p*-aminofenol'e indirgenme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak manyetik özelliğe sahip çekirdek/kabuk yapılı 145-160 nm aralığında $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polimer kompozit sistemler hazırlanmıştır. Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin yapıları PXRD, TEM, TG-DTA ve UV-Vis spektrofotometre cihazları kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanopartikül, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polimer kompozit sistem, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ ATRP başlatıcı

SUMMARY

Nano sized magnetic particles have high surface areas and can be easily oriented by the application of an external magnetic field. Magnetic nanoparticles, thanks to their magnetic properties, can be removed from the environment in application studies such as catalysis and adsorption, can be reused and can be directed to the desired area in drug carrier systems. Magnetic properties bearing polymers can be obtained by adding magnetic nanoparticles to various polymeric structures.

In this study, Fe_3O_4 nanoparticles were firstly synthesized. Tetraethyl orthosilicate was used as a silicon source to synthesize silica coated Fe_3O_4 magnetite nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles with the core/shell structure were synthesized. The outer surface of the core/shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were modified to amine groups and converted into $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ structure. These modified particles were then functionalized with alkyl bromide to be used as an atom transfer radical polymerization initiator and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ structure was obtained. The polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate monomer on the particle surface was achieved by the surface-initiated atom transfer radical polymerization method. In the last step, betainization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polymer composites are worked, and the salts of gold and silver were added to composite systems. The dispersions of the metal loaded $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polymer composites were obtained and used as catalysts in the reduction reaction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. Consequently, the core/shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polymer composite systems with magnetic properties in the range of 145-160 nm were prepared. The structures of synthesized magnetic nanoparticles are characterized instrumentally by PXRD, TEM, TG-DTA and UV-Vis spectrophotometer.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -polymer composite system, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ ATRP initiator

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Polimer	2
2.2. Polimerizasyon Teknikleri	4
2.2.1. Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon	5
2.2.2. Katılma polimerizasyonu	6
<u>2.2.2.1. Radikalik katılma polimerizasyonu.....</u>	<u>7</u>
<u>2.2.2.2. İyonik katılma polimerizasyonu.....</u>	<u>7</u>
2.3. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri	9
2.3.1. Grup transfer polimerizasyonu (GTP)	9
2.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)	12
2.3.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	13
2.3.4. Yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP).....	19
2.3.5. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).....	20
2.3.6. Oksianyonik polimerleşme	21
2.4. Polimerizasyon Sentez Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	22
2.5. Uyarıya Cevap Veren Polimerler	23
2.5.1. pH'ya duyarlı polimerler	24
2.5.2. Sıcaklığa duyarlı polimerler.....	24
<u>2.5.2.1. LCTS ölçüm yöntemleri.....</u>	<u>25</u>
<u>2.5.2.2. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin kullanım alanları.....</u>	<u>26</u>
2.5.3. Manyetik alana duyarlı polimerler.....	27

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.5.4. Elektriksel alana duyarlı polimerler.....	28
2.5.5. Işık duyarlı polimerler	28
2.6. Demir Oksit Nanopartiküller.....	28
2.7. Silika Nanopartiküller	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Materyal	32
3.2. Yöntem.....	34
3.2.1. Kriyojenik geçirimli elektron mikroskobu (Kriyo-TEM).....	34
3.2.2. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA)	34
3.2.3. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometre.....	34
3.2.4. Toz X-ışını difraktometresi (PXRD)	34
3.2.5. Ultrasonik banyo.....	35
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	35
3.3.1. Fe ₃ O ₄ nanopartikül sentezi	35
3.3.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanopartikül sentezi	36
3.3.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ nanopartikül sentezi.....	37
3.3.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Br nanopartikül sentezi.....	37
3.3.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -PDMA kompozit sisteminin sentezi	38
3.3.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA kompozit sisteminin sentezi	39
3.3.7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Au/Ag) kompozit sisteminin sentezi	40
3.3.7.1. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Au) kompozit sisteminin sentezi	40
3.3.7.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Ag) kompozit sisteminin sentezi	41
3.3.7.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Ag-Au) kompozit sisteminin sentezi.....	41
3.3.7.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA Ag-Au kompozit sisteminin sentezi	41
3.3.8. Genel reaksiyon şeması	42
3.3.9. Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂ @mSiO ₂ nanopartikül sentezi	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. TEM ile Karakterizasyon	45
4.1.1. Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri	45
4.1.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanopartikülü	46

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -PDMA kompozit sisteminin incelenmesi	47
4.1.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - β PDMA (Au) kompozit sistemi.....	49
4.1.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - β PDMA (Ag) kompozit sistemi.....	50
4.1.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - β PDMA (Ag-Au) kompozit sistemi	50
4.1.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - β PDMA Ag-Au kompozit sistemi	51
4.1.8. $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ nanopartikülü	52
4.2. TG-DTA ile Karakterizasyon.....	53
4.3. PXRD ile Karakterizasyon	54
4.4. UV-Vis Spektrofotometresi ile Nanopartiküllerin Katalitik Etkinlik Çalışması	58
5. GELECEKTE PLANLANAN ÇALIŞMALAR.....	67
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Monomer moleküllerinden polimer molekülü sentezinin şematik gösterimi.....	2
2.2 Polimer zincir konformasyonları	3
2.3 Doğrusal ve dallanmış polimer örnekleri	4
2.4 GTP genel reaksiyonu	10
2.5 ATRP reaksiyon basamakları	15
2.6 ATRP genel reaksiyon şeması.....	15
2.7 ATRP’de sıklıkla kullanılan ligandlar	17
2.8 ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar	17
2.9 ATRP ile polimerleşebilen bazı stiren ve metakrilat monomerleri	18
2.10 ATRP polimerizasyonu	18
2.11 RAFT ajanı genel gösterimi	21
2.12 Silika nanopartiküllerin stabilizasyonu	31
3.1 Fe ₃ O ₄ nanopartikül sentezi	36
3.2 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanopartikül sentezi	36
3.3 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ nanopartikül sentezi.....	37
3.4 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Br nanopartikül sentezi.....	38
3.5 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -PDMA kompozit sisteminin sentezi.....	39
3.6 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA kompozit sisteminin sentezi.....	39
3.7 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Metal) kompozit sisteminin sentezi.....	40
3.8 Tüm sentezlerin genel reaksiyon şeması	42
3.9 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Au/Ag) nanopartiküllerine manyetik alan etkisi	43
3.10 Fe ₃ O ₄ @nSiO ₂ @mSiO ₂ nanopartikül sentezi.....	44
4.1 Fe ₃ O ₄ NP’lerin TEM görüntüleri.....	46
4.2 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NP’lerin TEM görüntüleri	47
4.3 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -PDMA kompozit sisteminin TEM görüntüleri.....	48
4.4 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Au) kompozit sisteminin TEM görüntüleri	49
4.5 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Ag) kompozit sisteminin TEM görüntüleri	50
4.6 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -βPDMA (Au-Ag) kompozit sisteminin TEM görüntüleri.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au kompozit sisteminin TEM görüntüleri.....	52
4.8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP TEM görüntüleri.....	53
4.9 NP TG-DTA ölçümleri.....	54
4.10 Fe_3O_4 NP X-Işını kırınımı analiz ölçümü.....	55
4.11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP'lerin X-Işını kırınımı analiz ölçümü.....	56
4.12 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sisteminin X-Işını kırınımı analiz ölçümü	56
4.13 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP X-Işını kırınımı analiz ölçümü	57
4.14 NP X-Işını kırınımı analiz ölçümleri	58
4.15 $p\text{-NF}$ 'nin $p\text{-AF}$ 'e indirgeme reaksiyonu	58
4.16 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au) kompozit sisteminin UV-Vis absorbands ölçümleri	59
4.17 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) kompozit sisteminin UV-Vis absorbands ölçümleri	60
4.18 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au) NP 2. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri	60
4.19 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) NP 2. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri	61
4.20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP UV-Vis absorbands ölçümleri.....	62
4.21 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP UV-Vis absorbands ölçümleri	62
4.22 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP 2. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri	63
4.23 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP 3. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri	63
4.24 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP 2. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri.....	64
4.25 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP 3. tekrar UV-Vis absorbands ölçümleri.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1 Radikalik ve iyonik polimerizasyon karşılaştırması.....	8
2.2 Basamaklı ve katılnalı polimerizasyon karşılaştırılması	8
2.3 Demir oksitlerin özellikleri.....	29
3.1 Kullanılan kimyasallar ve molekül yapıları.....	32



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat derece
dk	Dakika
s	Saat
nm	Nanometre
β	Betain
Au	Altın
Ag	Gümüş

Kısaltmalar

<i>p</i> -NF	<i>para</i> -nitrofenol
<i>p</i> -AF	<i>para</i> -aminofenol
NP	Nanopartikül
TEOS	Tetraetil ortosilikat
APTES	(3-Aminopropil)trietoksisilan
TEA	Trietilamin
BIBB	α -Bromoizobütiril bromür
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentametildietilentriamin
DMA	2-(Dimetilamino)etil metakrilat
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
1,3-PS	1,3-Propansulton

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

CTAB	Setrimonyum bromür
PXRD	Toz X-ışını difraktometresi
DLS	Dinamik ışık saçılımı
Kriyo-TEM	Kriyojenik geçirimli elektron mikroskobu
TG-DTA	Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre
(Ag-Au)	Sisteme aynı anda eklenmiş
Ag-Au	Sisteme sıra ile eklenmiş

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nano boyutlu manyetik partiküller, yüksek yüzey alanlarına sahiptir ve bu partiküllere harici manyetik alan uygulandığında kolaylıkla yönlendirilebilirler (Shin ve Jang, 2007; Oliveira vd., 2004; Hu vd., 2004; Hu vd., 2005; Yavuz vd., 2006). Manyetik nanopartiküller manyetik alanda yönlendirilebilme özellikleri sayesinde özellikle ilaç taşıma sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kataliz, adsorbsiyon gibi çalışmalarda, manyetik özellikleri sayesinde ortamdan uzaklaştırılıp tekrar tekrar kullanılabilirler.

Kompozit nanopartiküllerin çekirdek kısımlarında bulunan Fe_3O_4 sayesinde dış bir manyetik alanla istenilen bölgeye yönelmeleri hedeflenmiştir. Ayrıca kabuk kısmındaki polimerik yapı sayesinde, polimerin pH, sıcaklık, ışık gibi hangi uyarıya cevap vermesi isteniyorsa dış kabukta bulunan polimer buna uygun olarak seçilir ve sentezlenebilir.

Tez kapsamında sentezlemeyi hedeflediğimiz polimer kompozit sistemler için öncelikle $Fe_3O_4@SiO_2$ çekirdek/kabuk yapıları oluşturulmuştur. Daha sonra sentezlenen bu çekirdek/kabuk yapı, modifiye edilerek atom transfer radikal polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılmıştır.

Yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu ile $Fe_3O_4@SiO_2$ -PDMA kompozit sistem sentezlenmiş ve sistem üzerindeki PDMA blokları 1,3-propansulton ile betainlenerek blok üzerinde hem pozitif hemde negatif yüke sahip olan $Fe_3O_4@SiO_2$ -βPDMA polimer kompozit sistemi elde edilmiştir. Ayrıca betainleme işlemi sayesinde biyoyumlu olmayan PDMA bloğu biyoyumlu hale getirilmiştir. Bu sisteme taşıdıkları pozitif ve negatif yük sayesinde Au ve Ag metal tuzlarının yüklenmesi yapılarak, Au ve Ag metal tuzları yüklü olan $Fe_3O_4@SiO_2$ -βPDMA kompozit nanopartiküllerinin dispersiyonlarının *p*-nitrofenol'ün *p*-aminofenol'e indirgenme model reaksiyonunda katalitik etkileri incelenmiştir. Çalışma kapsamında yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen ve üzerlerine metal tuzları yüklenen $Fe_3O_4@SiO_2$ -βPDMA nanopartiküllerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer

Monomer, kovalent bağlarla bağlanmış küçük mol ağırlıklı yapılardır. Bu yapılar büyük moleküllerin sentezlenmesinde kullanılır. Polimer ise bu monomerlerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük mol ağırlıklı yapılardır. Polimer kelimesi Latince'den gelen bir kelimedir. Poli- çok anlamına gelirken ve -meros ise küçük parça anlamına gelmektedir (Saçak, 2015).

Polimer molekülünde Şekil 2.1'de gösterildiği gibi onlarca, yüzlerce hatta binlerce monomerden oluşabilir. Polimerlerde tekrarlanan birimlere mer adı verilmektedir. Polimerler merlerin birbirlerine bağlanması ile oluşurlar.



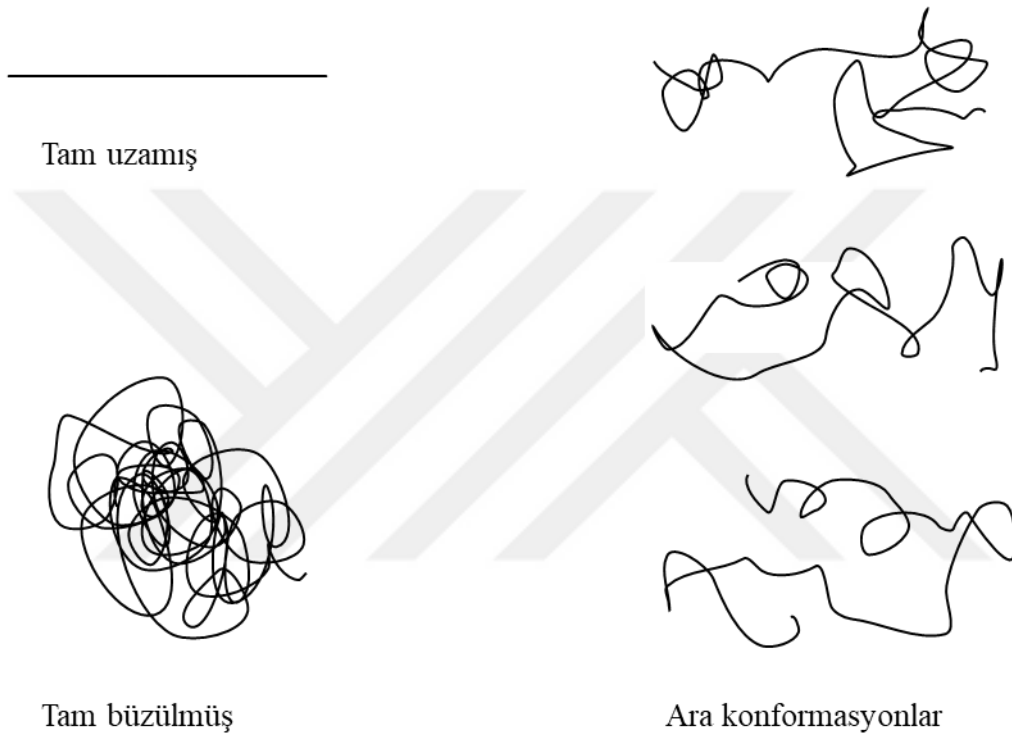
Şekil 2.1 Monomer moleküllerinden polimer molekülü sentezinin şematik gösterimi

Monomerlerin birleşmesiyle oluşan polimerler bir zincire benzetilir ve zincirdeki halkalar ise polimeri oluşturan monomerlere benzetilirler. Bu nedenle polimer molekülleri yerine polimer zinciri ifadesi kullanılır.

Zincir konformasyonu; konformasyon, molekülün atomları arasındaki bağların dönme hareketleri sonrası alabilecekleri her türlü geometrik şekle verilen isimdir. Genel olarak konformasyonları Şekil 2.2'de gösterildiği gibi iki isimle anılır, bunlardan ilki zincirin

tam uzamış halidir. İki ucundan tutulup çekilen zincir parçası bu konformasyona örnektir. Zincirlerin tam büzülmüş hali diğer uç konformasyon türüdür (Saçak, 2015).

Polimer zincirinin bu iki konformasyonda bulunma olasılığı, ara konformasyonda bulunma olasılığına göre daha düşüktür. Ara konformasyon ise ne tam uzamış ne de tam büzülmüş haldeki konformasyon türüdür.



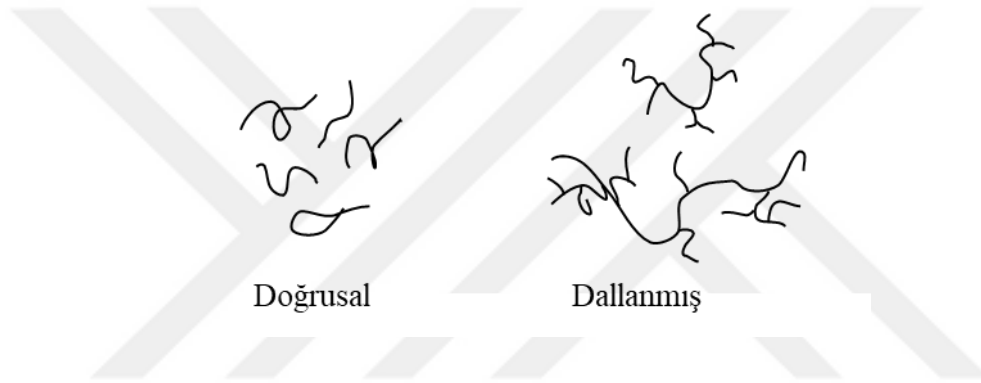
Şekil 2.2 Polimer zincir konformasyonları

Polimer zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış monomerlerden oluştuğunu biliyoruz. Bu polimer zinciri oluşturan yapıya ana zincir adı verilir. Aynı zamanda bu polimer zincirindeki bazı atomlara yan grup denilen farklı moleküller bağlanmış olabilir. Genel olarak polimer zincirinde binlerce atom bulunurken yan gruptaki atom sayısı oldukça azdır.

Polimer ana zincirini oluşturan atomlara yalnız yan grupların bağlı bulunduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka

zincirlere bağılı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünebilir ve eritilerek yeniden şekillendirilebilir.

Polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlar ile bağlanmış ise bu tür polimerlere Şekil 2.3'te görüldüğü gibi dallanmış polimerler adı verilir. Polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimelerin etkisi neden ile yan gruplar oluşurlar. Polimerdeki yan dalların boyu birbirlerinden farklılık gösterebilir. Ayrıca bu dallar üzerinde başka dallarda görülebilir.



Şekil 2.3 Doğrusal ve dallanmış polimer örnekleri

2.2. Polimerizasyon Teknikleri

Polimer moleküllerinin monomer moleküllerinden elde edilme reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerizasyon reaksiyonları üç aşamada gerçekleşir;

Başlama; başlatıcı adı verilen kimyasallar kullanılır ve bu kimyasallar monomerin kimyasal yapısında değişiklikler yapar. Monomerlerin uygun kimyasallarla polimerleşebilecek hale gelebilmesi için monomerde bulunan atomların, başka atomlarla bağ yapması getirilir.

Çoğalma; oluşan aktif monomer başka monomerlerle birleşerek iki ve daha fazla monomer zinciri oluşturacak şekilde birleşirler.

Sonlanma; yapı daha karalı hale gelmek için polimer zincirinde bulunan aktif uçların pasifleşmesi gerekir ve sonuç olarak polimerleşme ile reaksiyon sonlanır.

Polimerleri sentezlemek için çok farklı reaksiyonlar kullanılabilir. Bu polimerleşme reaksiyonları katımlı polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon olarak iki temel yönteme ayrılır.

Basamaklı polimerizasyon (Kondensasyon polimerizasyonu); fonksiyonel grupları bulunan iki molekül arasındaki küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşen reaksiyonlardır. Fonksiyon grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

Katımlı polimerizasyon; monomer moleülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızlı bir şekilde katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyon her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

2.2.1. Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleüller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Oluşan bu dimer diğer bir monomer ile tepkimeye girerek trimer veya kendi gibi bir dimer ile tepkimeye girerek tetrame oluşturur. Benzer tepkimeler ile zincir büyümesi devam eder. Polimerizasyon ortamında her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş uzun sürede artar (Saçak, 2015; Albayrak, 2012).

Basamaklı polimerizasyon, kondenzasyon tepkimeleri, Diels-Alder, Micheal katılması ve Friedel-Crafts tepkimeleri gibi organik tepkimelerle gerçekleşebilir. Bunlar içerisinde basamaklı polimerizasyonda en fazla kondenzasyon tepkimeleri kullanıldığı bu yöntem kondenzasyon polimerizasyonu olarak da anılmaktadır. Kondensasyon tepkimeleri -OH, -NH₂, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleüller arasında gözlenir. Tepkimeye giren moleüller arasında küçük bir molekül ayrılarak birleşirler. Ayrılan molekül çoğunlukla su molekülüdür. Kondensasyon tepkimeleri ile polimerizasyonun

gerçekleşebilmesi için en az iki nokta aktif uç olması gereklidir. Bu aktif uçlardan monomerler art arda eklenerek polimerizasyon ilerler.

Basamaklı polimerizasyon ile;

- Poliesterler
 - Doğrusal poliesterler
 - Polikarbonatlar
 - Çapraz bağlı poliesterler
- Poliamitler
 - Diamin-dikarboksilik asit kondensasyonu
 - Amino asitlerin polimerizasyonu
 - Diamin-dikarboksilik asit klorür kondensasyonu
- Poliüretanlar
 - Poliüretan köpükler
- Polieterler
 - Yükseltgen birleşik tepkimeleriyle polieter sentezi
 - Nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleriyle polieter sentezi
 - Epoksi reçineleri
- Poliimitler
- Polibenzimitazoller
- Fenolik reçineler
- Amino reçineleri
 - Melamin-formaldehit reçineleri
 - Üre-formaldehit reçineleri gibi birçok polimerin sentezi mümkündür.

2.2.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere birer birer ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksel mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur. Katılma polimerleri radikalik ya da iyonik olarak iki grupta incelenmektedir.

2.2.2.1.Radikalik katılma polimerizasyonu

Katılma polimerlerinin sentezlenebilmesi için en uygun olan yöntem radikalik katılma polimerizasyonudur.

Polimerizasyon ortamdaki radikaller üzerinden başlar ve polimer zincirini büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında, aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar (Matyjaszewski, 1999; Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 2000).

Radikalik polimerizasyon için uygun olan bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonun başlamasına neden olan serbest radikalleri oluşturmak için kimyasal maddeler kullanılır veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılır. Serbest radikal oluşturabilmek için gerekli olan bazı kimyasal ve fiziksel etkenler şunlardır; organik peroksitler veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar kimyasal etkenler iken, ısı, ışık, UV-ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemler fiziksel etkenlere örnek olarak verilebilirler (Saçak, 2015).

2.2.2.2.İyonik katılma polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesi için artı veya eksi yüklü aktif merkezlerin gerekli olduğu katılma polimerizasyon türüdür. Aktif merkez yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, aktif merkez artı ise katyonik katılma polimerizasyonu tanımları kullanılır. Çizelge 2.1’de radikalik polimerizasyon ile iyonik polimerizasyonun farklarına değinilmiştir.

Çizelge 2.1 Radikalik ve iyonik polimerizasyon karşılaştırması

Radikalik Polimerizasyon	İyonik Polimerizasyon
Yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir	Başlama aktivasyon enerjisi düşüktür
Sonlanma tepkimesine aktif 2 polimer zincir katılır	Sonlanma tepkimesinde 1 tane polimer zinciri yer alır
Çözücü türü polimerizasyon hızı üzerine fazla etkili değildir	Çözücü türü önemlidir ve polimerizasyon hızını etkiler

Anyonik katılma polimerizasyon; Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedirler. Polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyon ile akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, vinil asetat gibi elektron çekici grupları taşıyan monomerlerin polimerleşmeleri sağlanabilir.

Kasyonik katılma polimerizasyonu; Kasyonik polimerizasyon, artı yüklü merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Kasyonik başlatıcı kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle sentezlenir. Çizelge 2.2’de basamaklı polimerizasyon ile katılmalı polimerizasyonun genel özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.2 Basamaklı ve katılmalı polimerizasyon karşılaştırılması

Basamaklı Polimerizasyon	Katılma Polimerizasyonu
Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür	Yalnız aktif polimer zincirleri monomer katarsa zincir büyür
Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur; dimer monomerle tepkimeye girerek trimer ya da bir başka dimerle tepkimeye girerek tetramer verir ve zincirler bu şekilde büyümeyi sürdürür	Monomerler hızla aktif merkezlere art arda katılırlar

Çizelge 2.2. Basamaklı ve katımlı polimerizasyon karşılaştırılması (devam)

Polimerizasyonun henüz başlarında ortamda çıkış maddesi (monomer) kalmaz.	Monomer derişimi tepkime süresince azalır
Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar	Yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca da polimerin mol kütlesi fazla değişmez
Yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir	Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekli, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
Polimerizasyon ortamdaki her molekül tür birbiriyle tepkimeye girebilir	Yalnız radikalik türler diğer moleküller veya birbirleriyle tepkimeye girebilir
Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır	Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur

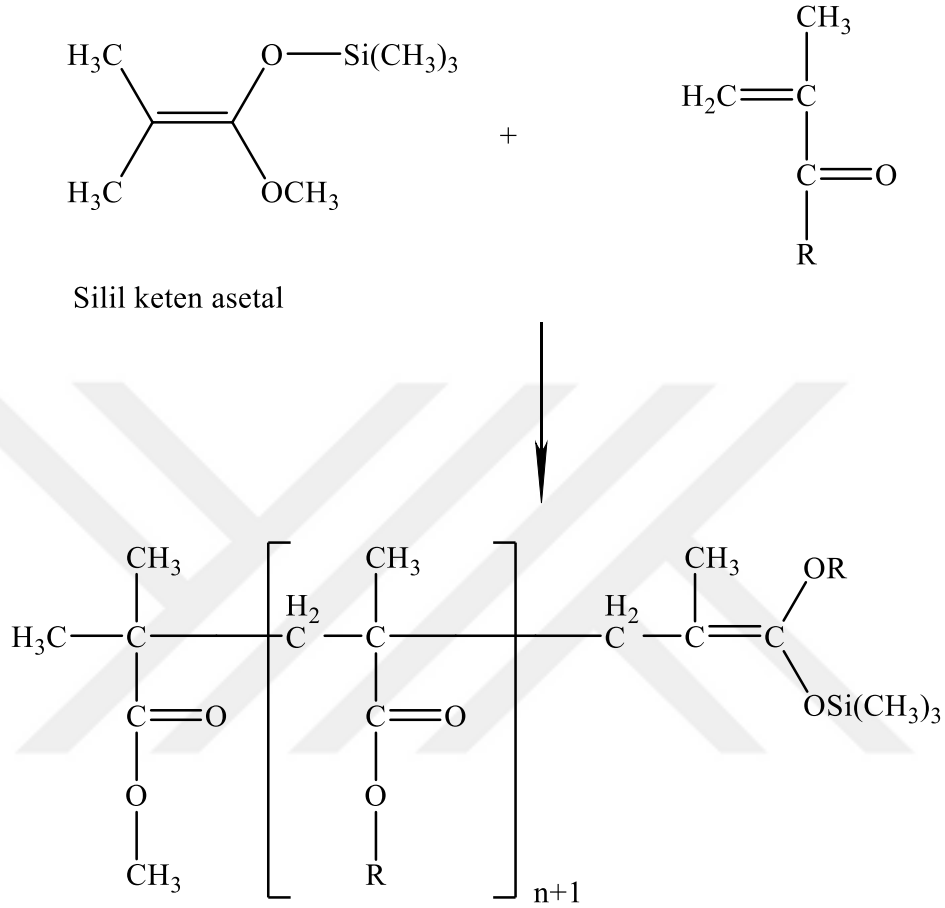
2.3. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri

Kontrollü polimerizasyon tekniğinde molekül ağırlıkları ayarlanmış oldukça monodispers polimerler zincirlerinin sentezi mümkündür. Çünkü polimerler zincir transferinden etkilenmez. Yani pasif türler ve aktif zincirler arasındaki denge sayesinde polimerizasyon devam eder.

2.3.1. Grup transfer polimerizasyonu (GTP)

Grup transfer polimerizasyonu, çift bağın açılmasını kolaylaştıran karbonil veya nitril yan gruplarını içeren monomerlerin polimerizasyonunda uygulanan yeni bir yöntemdir. Tepkimede, büyüyen polimer zincirleri ucunda bulunan karbonil veya nitril parçasında trimetilsilil grubu, yapıya yaklaşan bir diğer monomerin karbonil ya da nitril grubuna

aktarılır (Şekil 2.4). Aynı anda polimer zincirinin iyonları veya ZnBr_2 türü Lewis asitleri katalizör olarak kullanılır (Saçak, 2015).



Şekil 2.4 GTP genel reaksiyonu

GTP'nin avantajları; yüksek molekül ağırlığına sahip (100.000 g/mol'e kadar) oldukça düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip (neredeyse monodispers) polimer zincirlerinin oda sıcaklığında kantitatif olarak sentezlenebilmesidir. Molekül ağırlığı monomerin başlatıcıya mol oranı ile kontrol edilebilir. GTP'nin living özelliği kopolimer sentezlenmesine de olanak verir.

GTP ekzotermik bir reaksiyondur. Ekzotermik bir reaksiyon oluşundan reaksiyonun başlangıcında sıcaklık artışı ile reaksiyonun başladığı fark edilebilir. Düşük kaynama

noktasına sahip çözümler ile polimerizasyon yapıyor ise reflux sistemi ile çözücü kontrol altına alınabilir.

GTP’de kullanılan monomerler; özellikle akrilat ve metakrilatların polimerizasyonu için uygun olsa da ketonlar, akrilonitriller, metakrilonitriller ve poli-doymamış esterler de uygulanabilirler. Metakrilik asit ya da 2-hidroksi etil metakrilat gibi fonksiyonel gruplar içeren monomerler, aktif gruplardaki protonların polimerleşmeyi sonlandırmasından dolayı GTP’de kullanılmazlar.

Silil keten asetal başlatıcılar GTP’de yeterince reaktif olmadıklarından GTP’de katalizörler kullanılır. Bu katalizörler başlatıcıları aktif etmek için gereklidir. Siyanitler, florürler, biflorürler, azitler, oksianyonlar ve bioksiyanonlar içeren nükleofilik GTP katalizörleri kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin en büyük avantajı, GTP’nin en çok kullanılan çözücüsü olan tetrahidrofuranda (THF) çözülmeleridir. GTP’de dikkat edilmesi gerek en önemli kriterlerden biri de ortamda nem olmamasıdır. Kullanılan bu katalizörlerin ekstra avantajlarından biri de yapılarının nem çekici olmamaları ve kolay hazırlanabilmeleridir.

Tetrabütilamonyumbibenzoat (TBABB) GTP için en iyi katalizör olduğu iddia edilmektedir. Diğer bir kataliz sınıfı Lewis asitleridir. Lewis asitleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen polimerizasyonda düşük molekül ağırlığı dağılımlı poliakrilatlar sentezlenebilir.

GTP için en çok kullanılan başlatıcı olarak silil keten asetaller tercih edilir. Silil keten asetal grupları içinde ise yaygın olarak kullanılan başlatıcı olarak metilmetakrilatın GTP’inde çoğalma merkezine yapısal olarak benzeyen 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi-1-propen kısaca MTS olarak bilinen başlatıcısıdır.

GTP’de çözücü olarak isemonomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüğüne bağlı olarak değişir. En yaygın olarak bilinen GTP çözücüsü THF’dir. Diğer çözücüler ise tolüen, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, *N,N*-dimetilformamit (DMF), *N*-heptan ve propilen karbonattır.

GTP’de aktif olan zincir uçları dışarıdan gelen en ufak bir kirlilik ile sonlanmaya müsaittirler. Protik ve e^- veren çözücüler GTP için uygun değildirler. Bu neden dolayı alkol, ketonlar, esterler ve nitriller kullanılmazlar. GTP’yi sonlandırmak için 1-2 damla metanol ilavesi yeterlidir.

GTP genel olarak özenli bir şekilde nemsiz, kuru şartlar altında protik kaynaklardan ve diğer elektrofilik ajanlardan uzak olarak ve inert atmosfer koşulları altında gerçekleştirilmelidir.

2.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonunun bir diğer adı da nitroksit vasıtalı polimerizasyondur (NMP). NMP, eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizması gibi birbirini takip eden iki basamaklı bir mekanizma üzerinden yürür (Matyjaszewski, 1998; Zhang, 2005).

SFRP mekanizmasının başlaması için bir başlatıcıya ihtiyaç vardır. Ayrıca başlatıcı ile birlikte kararlı bir nitroksit radikali kullanılması gereklidir. Bu radikal büyüme adımını kontrol eden, ‘TEMPO’ olarak kısaltılan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilozil bileşiğidir. TEMPO radikali reaksiyonu tek başına başlatamaz ancak polimerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak görev alır.

Serbest radikal polimerizasyonunda sadece başlatıcı kullanıldığında polimer zincirleri kontrolsüz bir şekilde büyüyecektir. TEMPO bileşiğinin başlatıcının yanı sıra reaksiyon ortamına eklenmesi kontrollü büyümeyi sağlayacak, polidispers polimerler yerine neredeyse monodispers polimerlerin üretilmesine sebep olacak ve polimerlerin polidispersite indeksi değeri düşecektir.

Polimerizasyon ortamındaki monomerlerin bitmesi ile sonlanır. Sonlanmış zincirler TEMPO bileşiği birleşir ve zincirler aktivitesini yitirir. Sonlanma sonrası yüksek mol kütleli polimerler elde edilir. Bu bakımdan SFRP canlı polimerleşmeye benzetilebilir. Ortam sıcaklığının düşürülmesi ile birlikte polimerleşme durdurulur. Ayrıca gerek görülürse pasif uçlardan tekrar başlatılarak polimerizasyon devam ettirilebilir. Bu yöntemin dezavantajları

da vardır. Bunlar; polimerizasyonun 125 °C'nin üzerinde yüksek sıcaklıklarda olması, reaksiyon süresinin uzun olması (30-70 saat gibi) ve sınırlı sayıda monomere uygulanabilir olmasıdır.

2.3.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) Matyjaszewski ve Sawamoto'nun grupları tarafından geliştirilmiş yeni canlı-kontrollü radikal polimerizasyon türüdür. ATRP'nin özelliği dar molekül ağırlığı dağılımı ve istenilen molekül ağırlığında polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlayan geniş bir monomer yelpazesinin olmasıdır. Sentezlenen polimerlerin makrobaşılatıcı olarak davranmaları bu yöntemin canlı polimerizasyon olmasını sağlamıştır. Başka bir şekilde tanımlamak gerekirse, polimerizasyon bittikten sonra ortama eklenen aynı veya yeni bir türde monomer ilavesi ile polimerizasyonun devam etmesi ve kontrollü bir şekilde zincirlerin istenilen uzunluğa getirilebilmesine olanak sağlamasıdır. Bu polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerin polidispersite indeksleri genellikle 1,5 değerinin altında olup, gerekli koşulların ayarlanması sonucu polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının iyi kontrol edilemektedir. Kontrollü polimerizasyon sayesinde ortamdaki bütün polimer moleküllerinin neredeyse hepsinin aynı molekül ağırlığında ve neredeyse bütün polimerlerin aynı uzunlukta olmaları sağlanabilir.

ATRP aynı zamanda polimerik yüzeylerin türevlendirilmesinde son yıllarda oldukça kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Partikül yüzeyine bağlanan polimer zincirlerinin molekül ağırlıkları kontrol edilebildiğinden istenilen uzunlukta polimer zincirleri yüzeye kaplanır ve bu sayede istenilen nanometre boyutunda yüzey kaplaması yapılabilmektedir.

ATRP sistemi çok bileşenli bir sistemdir, katalizör, transfer edilebilir bir halojen içeren başlatıcı ve monomer içerir. Etkinleştirici ve deaktif edici bileşen gruplarının katalitik sistemde bulunması gerekir. Çözücü, sıcaklık, derişim, çözünürlük ve polimerizasyona ekleme sırası dikkat edilmesi gereken parametrelerdendir.

ATRP, bir tersinir redoks tepkimesi üzerinden yürür. Bunun için amin ligant ile kompleks oluşturan geçiş metali bileşikler ile katalize edilir. Bu polimerleşmede

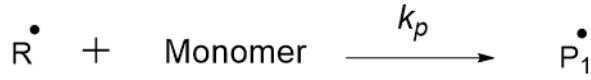
monomerler ardışık olarak zincire eklenerek polimerizasyonu devam ettirirler. Aktif uçlu zincir ve aktif olmayan zincirler arasındaki denge radikallerin yayılmasını sağlar ve sonlanmayı azaltır. Polimerizasyonda sonlanma radikallerin birbirleri ile eşleşmesi veya kimyasal bir tepkimeyle olabilir, bu sonlanma polimerizasyonda ihmal edilebilir bir ölçüde gerçekleşmektedir.

Şekil 2.5'te ATRP'nin başlama basamağı, monomerlerin polimer zincirine nasıl katıldığı ve polimerizasyonun son adımı olan sonlanma basamağı gösterilmiştir.

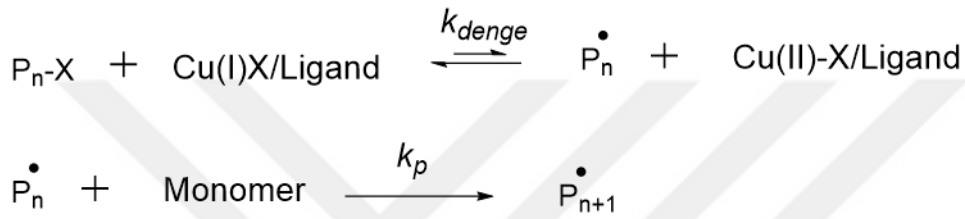
ATRP yöntemin özellikleri;

- Polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için gerekli olan başlama adımının hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar.
- ATRP'de radikal sonlanma olasılığı düşüktür. Çünkü geçiş metal kompleksi ve alkil halojenür arasındaki bir denge vardır ve bu denge genellikle uyuyan yöne kayar. Bu da radikal konsantrasyonunun düşük olmasına sebep olur.
- ATRP dar molekül ağırlık dağılımlı polimerlerin üretilmesine neden olur.
- Komplekste bulunan halojenin reaksiyon boyunca transfer edilmesi sayesinde aktif radikallerin deaktivasyonu gerçekleşir ve polimer zincirlerinin neredeyse birbirlerine yakın oranlarda büyümeleri sağlanır.

Başlama Basamağı



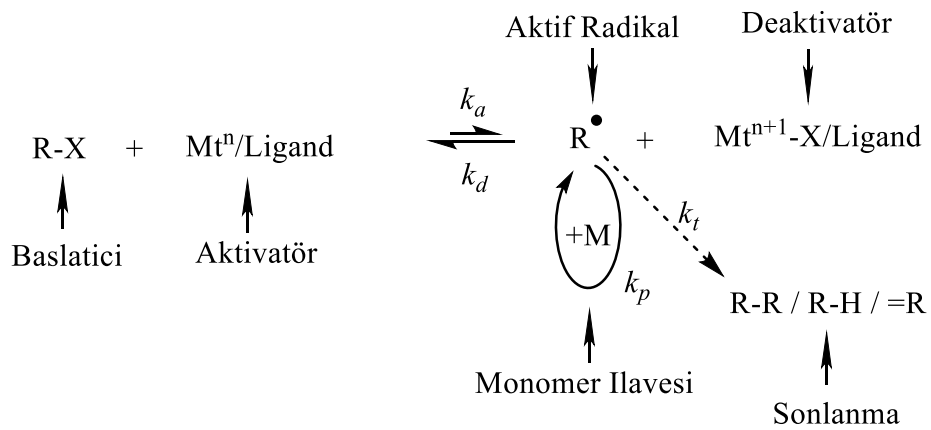
Çoğalma Basamağı



Sonlanma Basamağı



Şekil 2.5 ATRP reaksiyon basamakları



Şekil 2.6 ATRP genel reaksiyon şeması

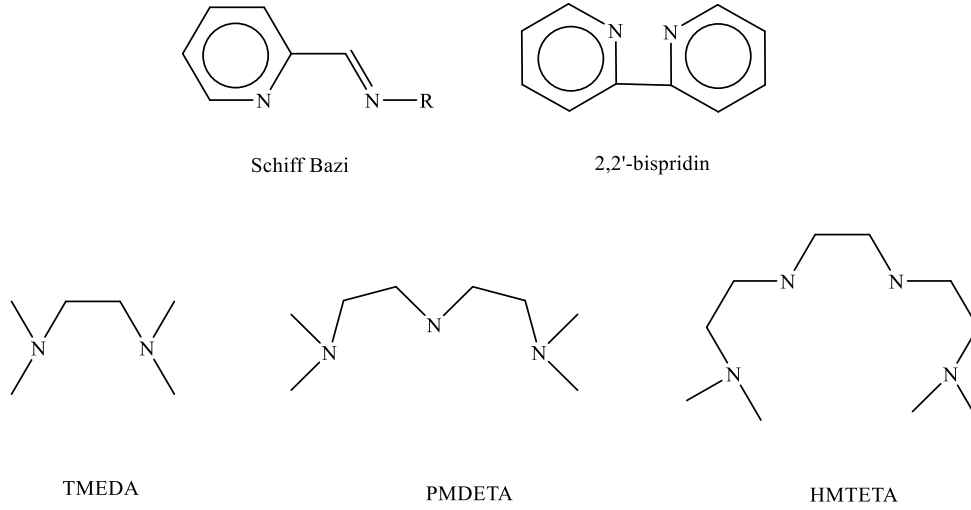
Şekil 2.6’da gösterilen ATRP mekanizmasına göre k_a aktivasyon hız sabiti, k_d ise deaktivasyon hız sabitidir. Polimer zincirleri k_p çoğalma hız sabiti ile monomerlerin zincire eklenmesi ile büyür. k_t sonlanma reaksiyonunu ifade eder. Bu sonlanma radikal birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Polimerizasyona eklenen Mt^{n+1} halojenin polimerizasyon hızının azalmasına neden olur ve böylece daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur.

ATRP’ yi etkileyen faktörler;

- Çözücü türü
- Ligandın metal ile kompleks oluşturabilme yeteneği
- Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığı
- Katalizör yapısı
- Katalizörün yan reaksiyon verip vermemesidir.

Genel olarak ATRP ortamında, başlatıcı görevi yapan aktif bir halojen bileşiği (R-X), katalizör görevi yapan Mt^n halojenür ve fosfor veya azot içeren bir ligand bulunur (Wayland, 1994; Matyjaszewsk, 1995).

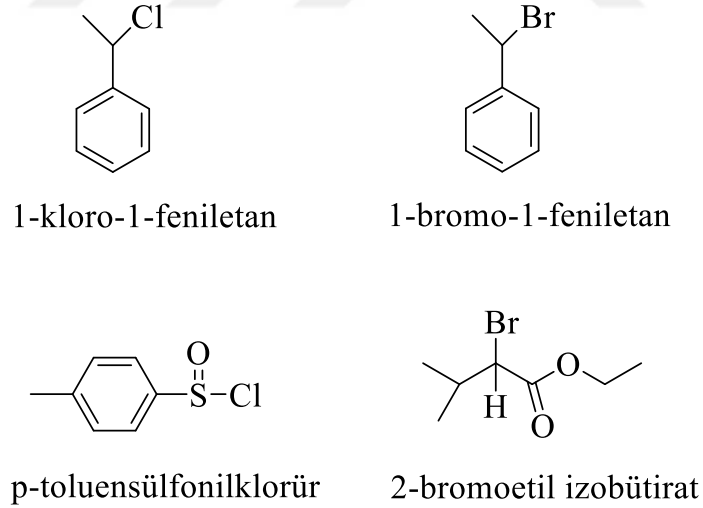
ATRP’de yaygın olarak bakır molekülü katalizör görevinde kullanılır. Başlatıcı olarak makromolekül kullanılması durumunda blok ve aşırı kopolimerler sentezlenebilir. Bakır ile kullanılan önemli ligandlar sübstitüe bispiridinler ve Schiff bazlarıdır (Şekil 2.7). ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 ATRP’de sıklıkla kullanılan ligandlar

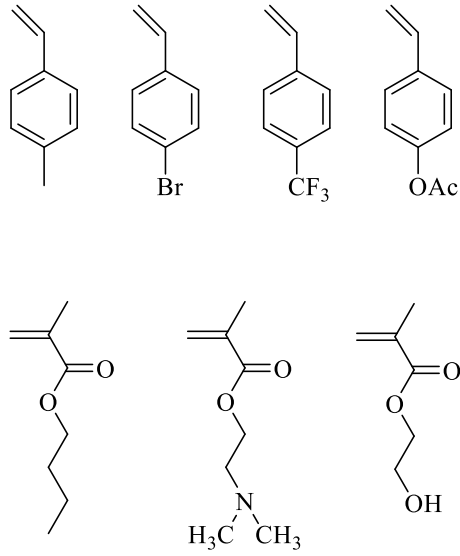
ATRP’nin başarılı olması için başlatıcıda iki önemli özellik aranır. Bunlar;

1. Başlama basamağının hızı büyüme basamağından fazla olmalı
2. Mümkünse yan reaksiyon vermemesi ya da çok yan reaksiyon vermesidir.



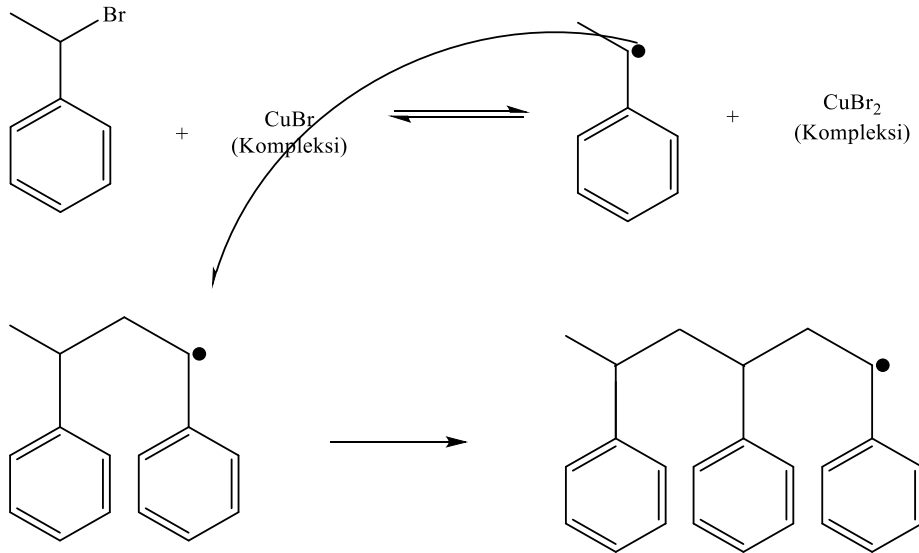
Şekil 2.8 ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar

ATRP yoluyla birçok monomer polimerleştirebilir. Bu monomerler arasında stiren, dimetil (1-etoksikarbonil) vinil fosfat, 4-vinil piridin, metakrilamit, akrilat, metakrilat, asetonitril ve akrilonitril sayılabilir (Şekil 2.9). Fakat ATRP yöntemi asidik ve akrilamit monomerleri ile iyi sonuç vermez (Yorulmaz, 2009).



Şekil 2.9 ATRP ile polimerleşebilen bazı stiren ve metakrilat monomerleri

ATRP'nin başlama adımı, düşük oksidasyon basamağına sahip metal kompleksi ve halojen içeren başlatıcının ortama eklenmesi ile başlar. Sonuçta başlatıcı aktiflenerek polimerizasyonu başlatmış olur. Metal bileşiği, ligandı ve katalizörü dengede tutar (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 ATRP polimerizasyonu

ATRP yönteminde sonlanma reaksiyonun yok denecek kadar az olması en önemli özelliklerinden biridir. Polimerleşme ortamındaki tüm monomerler bitene kadar reaksiyon devam eder. Polimerizasyonun durması için dışarıdan sıcaklık, çözücü ilavesi, karıştırma hızı gibi bir müdahale olması gereklidir.

ATRP yönteminde de çoğu polimerizasyonda olduğu gibi avantaj ve dezavantajlar mevcuttur. Avantajlarından bazıları, endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok kapsamlı polimerlerim elde edilebilmesidir, ortamda bulunan eser miktarda oksijen su gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Diğer polimerizasyon türlerine göre çok fazla monomer yelpazesinin olması ve bu monomerlerin kopolimerleşmelerinde kolaylık sağlaması ATRP'nin avantajlarındanıdır. Diğer bir avantajı ise polimerizasyonda elde edilen polimerlerin hemen hepsinin aynı molekül ağırlığında ve özdeş boyutlarda olmalarıdır.

ATRP'nin dezavantajları ise yüksek miktardaki oksijene duyarlı olması ve inert atmosferde polimerizasyonun yapılması, akrilat ve asidik monomerlerin iyi polimerleşmemesi ayrıca katalizörün polimerden uzaklaştırılıp polimerin saflaştırılması gerektiği dezavantajlarına örnek olarak verilebilir. Dezavantajlarının yanı sıra ATRP metodu kullanılarak blok, graft, random ve star gibi çeşitli geometrilere kopolimerlerin hazırlanması ve monomerlerin fonksiyonel uç gruplarının kontrolü mümkündür.

2.3.4. Yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP)

'-den aşılama' yöntemi ATRP'nin son uygulamalarından biridir. Bu yöntem kullanılarak yüzey başlatıcılı olarak polimerler sentezlenebilir. SI-ATRP'de öncelikle polimer türüne bağlı olarak, yüzeyde polimerizasyonun başlamasına uygun fonksiyonel grupların oluşturulmasıdır.

Yüzeyde polimerizasyona uygun fonksiyonel grupların olmuştan sonra ATRP ile polimerizasyon yüzeyde başlar. Polimerizasyon derecesi, polimer film kalınlığı SI-ATRP'de kontrol edilebilir.

Çeşitli polimerik kaplamaların sentezinde SI-ATRP yöntemi birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. SI-ATRP birçok monomere (akrilat, akrilamid, metakrilat vb.), düz ve kavisli yapıya sabit birçok yüzeyde (silikon, nanoküreler, karbon nanotüpler vb.) rahatlıkla uygulanabilirler.

‘ile aşılama’ yöntemi kullanılarak da SI-ATRP’de polimerler sentezlenebilir. ‘ile aşılama’ yönteminde aktif merkezli polimer zincirleri sentezlenir ve yüzeye fiziksel ya da kimyasal absorpsiyonla bağlanırlar.

‘-den aşılama’ yöntemi ‘ile aşılama’ yöntemine göre daha etkilidir. Bunun nedeni ‘-den aşılama’ yönteminde polimer zincirleri yüzeye kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Kovalent bağlar sayesinde daha sağlam kaplamalar elde edilir.

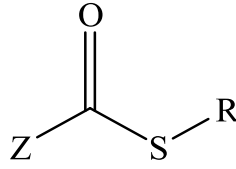
2.3.5. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

RAFT polimerizasyonu, Avustralya'nın Commonwealth Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Örgütü (CSIRO) tarafından 1998 yılında keşfedilen ATRP ve NMP gibi kontrollü radikal polimerizasyon tekniğinden biridir (Chieffari vd., 1998). ATRP’de polimer zincirlerinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol altında tutulurken RAFT’ta zincir büyümesi tersinir zincir transferi ile kontrol edilir (Buzoğlu, 2012).

ATRP’ye oranla daha fazla monomer RAFT metodu ile sentezlenebilir. SFRP ve ATRP’de sentezlenemeyen stiren, akrilamid, metakrilamid, vinil asetat gibi birçok monomerin polimerizasyonu RAFT metodu ile mümkündür. Aynı zamanda polimerlerin geometrileri ile oynayarak tarak, yıldız, halka ve fırça tipi polimerlerin sentezine olanak vermektedir.

SFRP’de reaksiyonu kontrol altında tutmak için TEMPO’ya, ATRP’de ise yükseltgenenebilir hale sahip bir geçiş metaliye ihtiyaç duyulurken, RAFT metodunda reaksiyonu kontrol altında tutabilmek için zincir transfer edici ajanlara ihtiyaç duyulur

(Şekil 2.11). Bu ajanlara örnek olarak ditiyoesterler, ditiyokarbamatlar, tritiyokarbonatlar ve ksantat gibi tiyokarbonil bileşikleri kullanılır.



Ditiyoester yapısı

Şekil 2.11 RAFT ajanı genel gösterimi

Polimer zincirleri hem -Z fonksiyonel grubundan, hem de -R fonksiyonel grubundan eklenebilir. RAFT metodu bu özelliğinden dolayı çok yönlü olarak kullanılabilen polimerizasyon reaksiyonlarında biridir (Yorulmaz, 2009).

RAFT metodu farklı fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olup geniş bir sıcaklık aralığında polimerizasyonun gerçekleşebildiği bilinmektedir. Diblok ve çoklu blok kopolimerler rahatlıkla sentezlenebilirler.

RAFT metodunun dezavantajı olarak ise;

- Bakır ya da diğer metal içeren polimerlerin sentezinde kullanılamaması,
- RAFT ajanlarının yaygın olmaması,
- RAFT ajanlarının pahalı olması,
- Ditiyoester grupları içerdiğinden polimerlerin kokulu ve renkli olmaları söylenebilir.

2.3.6. Oksianyonik polimerleşme

Anyonik polimerleşmenin özel bir tipidir. Dietil amino etilmetakrilatın (DEA) alkol başlatıcısı olarak potasyum etoksi kullanılarak oda sıcaklığındaki polimerizasyonu oksianyonik polimerizasyona örnek olarak verilebilir. Çok yaygın bir polimerizasyon metodu değildir. Oda sıcaklığında polimerizasyonun gerçekleşmesi en önemli avantajıdır. Polimerizasyonun tam mekanizması net olmamakla birlikte tersiyer amin bazındaki

heteroatomların (azot) potasyum katyonu ile koordinasyon kompleksi oluşturduğu bilinmektedir.

Oksianyonik polimerizasyonun sadece ester grubunun β -pozisyonunda azot içeren monomerleri polimerleştirdiği yani monomer seçici olduğu bilinmektedir.

2.4. Polimerizasyon Sentez Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Grup transfer polimerizasyonu (GTP), monomer çeşitliliği fazla olup yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi için uygun bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde neredeyse monodispers polimerlerin sentezi mümkündür. Fonksiyonel uçlar ve zincir yapılarının kontrolü zordur. Polimerizasyon çok hızlı gerçekleşir. Ortamdaki en ufak safsızlık polimerizasyonu sonlandırabilir. Tekrarlanabilir kinetiklerin elde edilmesi zordur.

Karalı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP), monomer seçicidir, her monomer için uygun olan bir metot değildir. Akrilatlar, metakrilatlar ve akrilamidler bu metot ile sentezlenemezler. Çalışma aralığı bazı monomerler ile sınırlıdır. Polimerizasyon süresi uzudur ve yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon gerçekleşir. Herhangi bir metal katalizörü olmadan polimerizasyon gerçekleştiği için saflaştırma işlemine gerek yoktur.

Atom transfer radikalik polimerizasyonu (ATRP), bu metot safsızlıklara karşı duyarlıdır. Asidik monomerlerle polimerizasyon işlemi yapılamaz. Kullanılan geçiş metalinin polimerden uzaklaştırılması gerekir. Neredeyse tüm monomerlerin polimerizasyonu ATRP metodu ile gerçekleştirilebilir olması bu metodu diğer metotlardan üstün kılmaktadır. Ayrıca diğer polimerizasyon metotları ile aynı şartlar altında farklı monomerlerin polimerleri polidispersite indeksi düşürülmeden sentezlenebilmektedir.

Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), bu metot da kontrollü olarak birçok monomer çeşidi polimerleştirilebilir ve iki canlı polimer zincir ucu sayesinde, istenilen geometriye sahip polimerler elde edilebilir. Polimerizasyonda zincir transfer basamağının etkili olması nedeniyle, polimerizasyon hızı düşüktür. Zincir transfer maddeleri ticari olarak satılmadıkları için sentezlenmeleri gerekir fakat zehirli oldukları için sentezlenmesi zordur. Ditiyoester grupları içerdiklerinden dolayı polimerler renkli ve

kokuludurlar. Ayrıca içerisinde metal olan polimerlerin bu metot ile sentezlenmesi olanaksızdır.

Genel olarak kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemlerinde polisitesisi düşük, zincir boyut dağılımları monodisperse yakın polimerler sentezlenebilir. Ayrıca canlı aktif uçları bünyelerinde barındırdıkları için sonradan eklenen monomer ile diblok, triblok, aş, tarak vb. geometrik yapılaraya sahip polimerlerin sentezi mümkündür.

2.5. Uyariya Cevap Veren Polimerler

Polimerlerin çok farklı uygulamalarda kullanabilmesi için çevreden gelen etkilere tepki göstererek bir şekilde cevap vermesi gerekir. Aynı zamanda bu sistemlerin gerçek sistemlere benzeyecek şekilde tasarlanmaları önemlidir. Eğer dışarıdan bir uyarı geldiğinde polimer buna karşı kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebiliyor ve yapı olarak tersinir bir cevap verebiliyorsa bu tarz polimerlere uyarıya cevap veren polimerler denir. Uyarıya cevap veren polimerler, uyarıya duyarlı polimerler, çevreye duyarlı polimerler ya da akıllı polimerler olarak da adlandırılabilirler (Koçak vd., 2020; Bajpai ve Giri, 2002; Yalaz, 2006; Junzhang vd., 2008; Carrillo vd., 2008; Zhang vd., 2009).

Uyarıya cevap veren polimerler uyarı türlerine göre sınıflandırılabilirler;

- Sıcaklık duyarlı polimerler
- pH duyarlı polimerler
- Manyetik alan duyarlı polimerler
- Elektriksel alan duyarlı polimerler
- Işık duyarlı polimerler

Uyarı-cevap polimerleri tıp, eczacılık ve biyomühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günlük hatta kullanımına bakılacak olursak çocuk bezi, kontak lensler ve bitki toprağı örnek olarak gösterilebilir.

Bu polimerlerin uyarıya cevap vermesi birçok mekanizmanın arka arkaya gerçekleşmesi ile olur. Cevaplar bazen kesikli bir şekilde bazen de hızlı bir şekilde olabilir.

Sentetik polimerlerin uyarıya karşı cevap vereceği bu mekanizmalar arasında; redoks reaksiyonları, su moleküllerinin hidrofobik olarak bağlanması-ayrılması, iyon alışverişi, iyonlar arası etkileşimler, iyonlaşma veya nötralleşme ve zincir arasındaki izomerleşme sayılabilir (Koçak vd., 2020; Birgersson vd., 2007; Kabra vd., 1998; Ebara vd., 2014).

2.5.1. pH'ya duyarlı polimerler

Yapısındaki iyonize olabilen gruplar ile pH değişimine cevap verebilen polimerler pH'ya duyarlı polimer olarak adlandırılırlar. Bu tür polimerler asidik ortamlarda şişebilen polibazik, bazik ortamlarda şişebilen poliasidik ve her iki ortamda şişebilen poliamfolitler olmak üzere üçe ayrılabilirler (Koçak vd., 2017; Koçak vd., 2020; Qiu ve Park, 2001; Kim ve Bae, 1999; Grupta vd., 2002; Bell ve Peppas, 1995).

pH duyarlı polimerler iyonize olabilen gruplar içermediğinde polielektrolit polimerler olarak adlandırılırlar.

Poliakrilik asit, polimetakrilik asit, polietilenimin, poli(l-lisin) ve *N,N*-dimetilaminoetil metakrilamid pH duyarlı polimerlere örnek olarak verilebilirler.

2.5.2. Sıcaklığa duyarlı polimerler

Polimerlerdeki sıcaklık faz geçişi iki gruba ayrılabilir,

- Isısal şişme (sıcaklığın artmasıyla genleşme)
- Isısal kasılma (sıcaklığın artmasıyla büzülme)

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin sentezinde, çapraz bağlayıcı ajan olarak sıcaklığa duyarlı ajanlar seçilerek sıcaklığa duyarlı polimerler sentezlenebilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofobik ve hidrofilik gruplar su ile etkileşime girerek sıcaklığa bağlı olarak hacimlerinde büyüme ya da küçülmeye sebep olmaktadır. Bu polimerlerin genel özellikleri metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik gruplar içermeleridir (Koçak vd., 2020, Ebara vd., 2014; Qui ve Park, 2001).

Sıcaklığa duyarlı polimerlerde hacimse faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık, hacimsel faz geçişi sıcaklığı ‘volume phase transition temperature’ (VPTT) veya alt kritik çözünme sıcaklığı ‘lower critical solution temprature’ (LCTS) olarak adlandırılır (Schild, 1992; Pelton, 2000; Candace vd., 2000; Makino vd., 2000; Gündoğan vd., 2003; Yıldız vd., 2001; Kartz vd., 2000).

Sıcaklık duyarlı polimerlerin genel olarak ortak özellikleri polimer yan gruplarında bulunan hidrofilik ve hidrofobik grupların bir denge içerisinde olmasıdır.

Düşük sıcaklıklarda polimerdeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki oluşmuş kuvvetli hidrojen bağları, hidrofobik grupların su molekülleri ile etkileşmesine bağlı olan istenmeyen serbest enerjiye ağır basarak polimerin suda çok iyi çözünmesini sağlar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, hidrofobik yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler artarken hidrojen bağları zayıflar (Taylor ve Cerankowski, 1975; Urry, 1992).

Sıcaklığa duyarlı polimerlerde, hidrofilik gruplar artırıldığında polimer çözeltisinin LCTS değerinin arttığı, hidrofobik gruplar azaltıldığında ise polimer çözeltisinin LCTS değerinin azaldığı bilinmektedir. Hidrofobik monomerlerin katılmasıyla LCTS’nin düştüğü, hidrofilik monomerlerin katılmasıyla da LCTS’nin arttığı bilinmektedir (Chen ve Hoffman, 1995).

2.5.2.1.LCTS ölçüm yöntemleri

Bir polimerin herhangi bir ortamdaki davranışı, polimerin yapısındaki segmentler ve çevre molekülleri arasındaki benzer ve zıt etkileşimler tarafından belirlenmektedir (Chen vd., 2008). PNIPAAm polimerleri zincirsel polimer veya çapraz bağlı olmalarına göre LCTS değerinin altındaki sıcaklıklarda sırasıyla suda çözünür veya şişerler. Ancak sıcaklığın LCTS değerinin üzerine çıkarılmasıyla hidrofobik etkileşimler yüzünden düz zincirli veya çapraz bağlı polimer durumlarında sırasıyla çökelme veya büzülme gerçekleşir.

Zincirsel polimer için ‘bulutlanma noktası’ (cloud point, CP) metodu olarak adlandırılan basit bir LCTS ölçüm yöntemi geliştirilmiştir (Schild, 1992). Bu yöntemde standart bir UV-Vis spektrofotometresi ile 500nm veya 600nm dalga boylarında

çalışılmaktadır. Isıtma hızları genelde 1°C/dak'dır ve sonuçları çözeltinin çok seyreltik olmadığı durumda konsantrasyona bağlı değildir. Polimerin sulu çözeltisi kontrollü olarak ısıtılı ve UV-Vis spektrofometresi ile geçirgenlik ölçülür. Belirli sıcaklıkta geçirgenlik düşmeye başlar. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda genel olarak %50 geçirgenliğin olduğu sıcaklık LCTS olarak kabul edilmiştir (Chen vd., 2008; Chung vd., 1999).

Bulutlanma noktası tayininde polimerin ortalama molekül ağırlığının bulutlanma eğrisine etkisi vardır.

Hem zincirsel hemde jel yapıdaki polimerin LCTS noktalarını bulmak için kullanılan bir yöntemde 'Differential Scanning Calorimetry' (DSC) metodudur (Schild, 1992). Isıtma esnasında LCTS noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmektedir. DSC metodu kullanılırken polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının (M_n) büyük etkisi vardır. M_n değerinin yükselmesi LCTS değerini düşürür.

Çapraz bağlı polimerlerin LCTS değerlerinin belirlenmesinde ilk kullanılan ve hala en yaygın olarak kullanılan metot mikroskop ile hacim değişimi gözlenme metodudur. Bu metotta ani hacim değişiminin gözlemlendiği sıcaklık LCTS değeri olarak kabul edilir (Schild, 1992).

Diğer bir metot ise çapraz bağlı polimerlerin ölçülü silindirik kaplara konup, bir sıcak su banyosuna daldırılıp cathetometre denilen küçük yükseklik farklılıklarını ölçebilen cihaz ile kolondaki çok küçük yükseklik değişimlerini algılayarak ölçülmesidir.

2.5.2.2.Sıcaklığa duyarlı polimerlerin kullanım alanları

Hacimlerindeki değişimlerden yararlanılarak sıcaklığa duyarlı polimerler birçok türdeki maddelerin bir ortamdan uzaklaştırılmasına imkan verir. Bu yüzden çözeltideki çözünen maddelerin seçimli uzaklaştırılması ve salınımında kullanılabilirler.

2.5.3. Manyetik alana duyarlı polimerler

Bu tür polimerler bir dış manyetik alan etkisiyle şişip büzülebilen polimerlerdir. Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı NIPA ve PVA hidrojellerinin içine yerleştirilmesiyle oluşturulurlar. Manyetik partiküller polimer içerisine homojen olarak dağılmışlardır. Manyetik polimerler demir elementinin yapmış olduğu bileşik ile sentezlenmiş bir jel ise ferrojel adını verilir. Ferrojeller diğer manyetik jellerin tersine yumuşak ve elastiktir. Jel manyetik alanda sınırken bu manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıçtaki konumuna geri gelir. Bu sistemler çoğunlukla ilaç salınım, yapay kas uygulamalarında kullanılmaktadır (Koçak vd., 2020; Albayrak, 2012; Uysal, 2017).

Manyetizma, canlı organizmalar üzerinde önemli bir etkidir. Kandaki hemoglobin, demir içeren bir proteindir ve manyetik özelliktedir. Son zamanlara yapılan araştırmalarda hayvanlarda ve insanlarda manyetik reseptör işlevi gören manyetik parçacıkların olduğu keşfedilmiştir. Biyolojik uygulamalarda ve insan sağlığında manyetik partiküllerin rolü büyüktür. İlaç ve gen taşınımı, kanser tedavisi, hücre ayrılması gibi konularda manyetik partiküller yaygın olarak kullanılmaktadır (Koçak vd., 2020).

Manyetik nanopartikülleri polimerler ile kaplamak basit ve klasik bir metottur. Tipik bir emülsiyon polimerizasyonunda, manyetik nanoparçacıklar polimerleşme ortamına süspanse edilirler. Miniemülsiyon polimerizasyonu manyetik polimerik parçacık üretimi için oldukça uygundur. Sentezlenen polimer kaplı manyetik nanopartiküllere dış uyarı ile vücut içinde ilaç salımı ve terapik ajan taşıyan manyetik nanopartiküller tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Hedeflenmiş vücut içindeki dokuya manyetik alan uygulaması ile ilaç veya ajanların ulaşması sağlanmaktadır.

Pankhurst vd., manyetik nanopartiküllerin biyomedikal uygulamalarının fiziksel prensiplerini araştırmışlardır. Bu araştırmaya göre, manyetik alana duyarlı nanopartikülleri 4 gruba ayırmışlardır.

Bunlar;

- Belirlenmiş hücrelerin ayrılması
- Terapik ajan, ilaç veya gen taşınımı

- Radyo frekanslı ışın ile tümörlü hücrenin katabolize edilmesi
- Manyetik rezonansgörüntüleme uygulamalarının zenginleştirilmesi

2.5.4. Elektriksel alana duyarlı polimerler

Bu polimerler gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanırlar. Bu membranlar büzüldüğü zaman içindeki gözenekler genişler. Genişlemiş bu gözeneklerden sıvılar ve çözünmüş moleküller geçiş yapabilirler. Membran şiştiği zaman gözenekler küçülür, sıvı ve çözünmüş moleküllerin geçişi yavaşlar ya da tamamen durur. Akım değeri ayarlanarak membrandaki şişme oranı ayarlanır ve gözenek boyutu istenilen molekül veya sıvının geçebileceği büyüklüğü getirilir. Bu sayede istenilen molekül veya sıvının geçişine izin verilmiş olunur. Bu sistemler özellikle değişik molekülleri içeren sistemlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Elektrik alan duyarlı polimerler en yaygın olarak kontrollü ilaç salımı uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Koçak vd., 2020; Qui ve Park, 2001).

2.5.5. Işık duyarlı polimerler

Işık duyarlı polimerlerin yapılarında ışığa karşı tepki gösterebilen trifenil metan ve azobenzen gibi özel gruplar bulunur. Bu gruplar sayesinde ışık duyarlı polimerler ışık ile etkileştiklerinde tersinir bir şekilde yapılarında değişiklik sergileyebilirler (Koçak vd., 2017; İlboğa, 2014).

2.6. Demir Oksit Nanopartiküller

Demir oksitler doğada farklı moleküler formlarda bulunabilirler. Bunlar, α -Fe₂O₃ hematit formu, γ -Fe₂O₃ maghemit formu ve Fe₃O₄ manyetit formu şeklindedir. Çizelge 2.3'te yer alan farklı formlarda bulunan bu demir oksitler kimyasal, fiziksel ve manyetik özellikleri nedeniyle teknolojik açıdan önemlidir ve farklı amaçlar için kullanılırlar.

Çizelge 2.3 Demir oksitlerin özellikleri

	Hematit	Manyetit	Maghemit
Molekül formülü	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Yoğunluğu (g/cm^3)	5,26	5,18	4,78
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Manyetik yapı	Zayıf ferromanyetik veya antiferromanyetik	Ferrimanyetik	Ferrimanyetik
Curie sıcaklığı (K)	956	850	820-986
300 K'de doyum manyetizasyonu $M_s(\text{A.m}^2/\text{kg})$	0,3	92-100	60-80
Sertlik	6,5	5,5	5
Kristal yapılar	Rombohedral, hekzagonal	Kübik	Kübik, tetrahedral
Hücre parametresi	$a=0,5034$ $c=1375$ (hekzagonal) $a_{RH}=0,5427$ $\alpha=55,3^{\circ}$ (rombohedral)	$a=0,8396$	$a=0,83474$ (kübik) $c=2501$ (tetragonal)
$\mu_m (\mu_B)$	5	4,1	5

Hematit bilinen ilk demir oksittir. Toprak ve kayalarda yaygın olarak bulunur. Hematit kan renginde olmasına rağmen kristal haldeyse siyah veya gri renktedir. Diğer demir oksit türlerinin dönüşümlerinin son ürünüdür ve çevre koşullarına oldukça karardır. Manyetit, mıknatıs taşı, herkül taşı veya siyah demir oksit olarak bilinmektedir. Metal oksitler arasındaki en güçlü manyetik özelliğe sahip demir oksittir. Maghemit ise diğer oksitlerin yakılması veya toprakta bulunan manyetitin hava ile teması sonrası meydana gelen demir oksit türüdür.

Tüm malzemeler, atomik manyetik momentlerin birbiriyle etkileşip etkileşmediğine ve bu etkileşimlerin yoğunluğuna bağlı olarak farklı manyetik özellikler gösterir. Beş ana gruba ayrılanlar; diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, ferrimanyetizma antiferromanyetizma. Manyetik momentlerin dış manyetik alana bağımsız tepkisi diyamanyetik ve paramanyetik davranışlara neden olurken, bu manyetik momentlerin birbirleriyle "değişim etkileşimleri" ile etkileşerek manyetik alan altında kolektif hareketi ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik özelliklere neden olur. Bu manyetik davranışlar büyük ölçüde boyuta bağlıdır. Herhangi bir malzemenin manyetik davranışı boyutu ayarlanarak değiştirilebilir.

Demir oksit nanopartikülleri; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sentezlenebilir. Kimyasal yöntemler sentezlenen demir oksitler, homojen ve monodispers olduklarından diğer sentez yöntemlerine göre daha üstündür ve diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir oksit nanopartiküller için mikroemülsiyon, birlikte çöktürme, hidrotermal sentez, solvotermal yöntem, termal ayrışma yöntemi gibi zengin çeşitli kimyasal sentez yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında, bir su ortamında Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonların birlikte çöktürme en basit yöntemdir, ancak genellikle sentezlenmiş nanopartiküller geniş bir boyut dağılımına ve zayıf kristal özelliklerine sahiptir. Sentez hızlı gerçekleşmesine rağmen, yöntemin dezavantajları nanopartiküllerin oksidasyonu ve topaklaşmasıdır. Hidrotermal sentezle, nanopartiküller nispeten dar bir boyut dağılımına sahiptir ve partikül boyutu kontrol edilebilir. Bununla birlikte, uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Mikroemülsiyon yönteminin ise verim düşüktür ve büyük miktarlarda çözücüye ihtiyaç vardır. Termal ayrıştırma tekniği ile nanopartiküllerin boyut, şekil ve boyut dağılımı diğerlerine göre termal olarak daha hassas kontrol edilebilmekte ve en yüksek kalitede Fe_3O_4 nanopartikülleri elde edilebilmektedir. Termal bozunma tekniği ile nanopartiküllerin termal olarak boyut, şekil ve boyut dağılımı diğerlerine göre daha hassas kontrol edilebilmekte ve en yüksek kalitede Fe_3O_4 nanopartiküller elde edilebilmektedir.

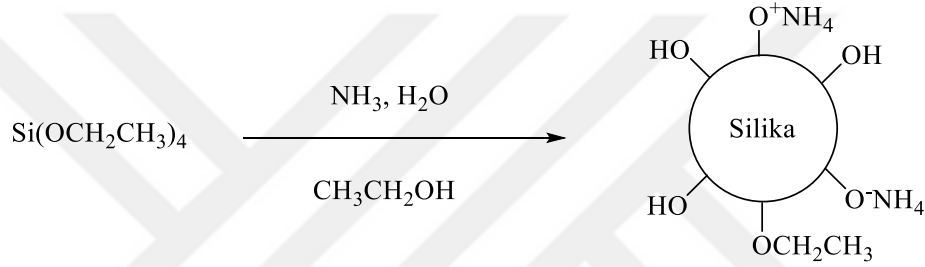
2.7. Silika Nanopartiküller

Silisyum dioksit (SiO_2), genellikle silis olarak adlandırılan bir silikon ve oksijen bileşiğidir. SiO_2 'ler elementler kovalent bağ ile bağlanırlar. Kumun bileşenlerinden biridir ve doğada doğal olarak bulunabilir. Genellikle beyaz veya renksizdirler ve su veya etanolde çözünmezler. SiO_2 , gıda endüstrisinde katkı maddesi olmakla birlikte çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Endüstride ki işlevi ise bağlayıcı, köpük önleyici madde, viskozite kontrolörü, kurutucu, içecek temizleyici ve ilaç-vitamin yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Suda çözünmezliği nedeniyle, silika biyolojik olarak çok az bulunur ve bir silikon kaynağı olarak kabul edilmez. Daha çözünür formlarda bulunan silikon, kemiklerin ve kırıkdağın oluşumuna ve korunmasına katkıda bulunur.

SiO_2 'lerin kolaylıkla sentezlenmeleri ve yaygın kullanım alanlarının olması, organik-inorganik kompozit malzemeler arasında, silika-polimer kompozitlerinin literatürde yaygın olarak rapor edilmelerinin nedenlerindendir. Silika nanopartiküller dolgu maddesi olarak,

boyalar, plastik bağlayıcıların üretiminde ve kauçuk ürünlerde kullanılmaktadır (Hommel vd. 1993).

Büyüklikleri ve dağılımları konusundaki stabilliği sebebi ile koloidal silikaların sentezlenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Monodispers küresel silika partiküllerin basit bir sentezi literatürde rapor edilmiştir (Stöber vd. 1968). Sentez su ve alkol çözeltisine katalizör olarak ilave edilen amonyak karışımı içinde tetraetil ortosilikatın (TEOS) hidrolizi ve yoğunlaşmasıyla başlatılmıştır. Hidroliz sonucunda elde edilen nanopartiküllerin iyonik yapılarından amonyak çözeltisinde elektrostatik itme sonucu stabil hale Şekil 2.12'deki gibi gelmişlerdir.



Şekil 2.12 Silika nanopartiküllerin stabilizasyonu

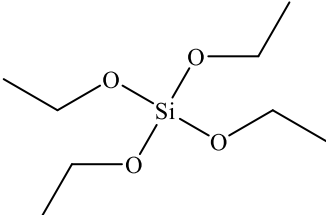
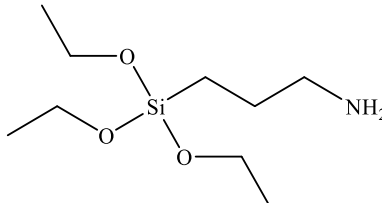
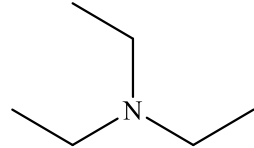
Son yıllarda silika nanopartiküllerin yüzeylerinde gerçekleştirilen polimerizasyon sonrası, silika nanopartiküllerin yüzeylerinde elde edilen fırça polimerler literatürde sıklıkla kullanılmaktadır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

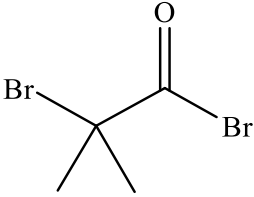
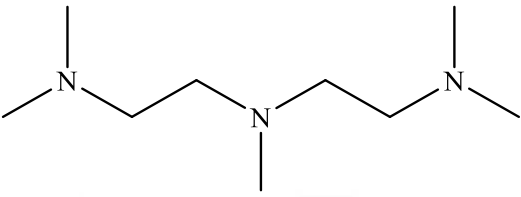
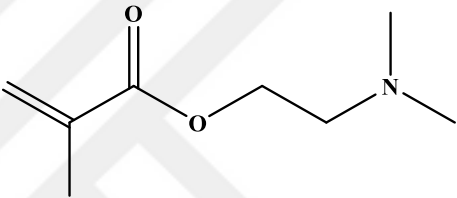
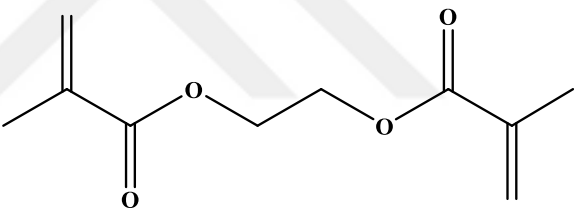
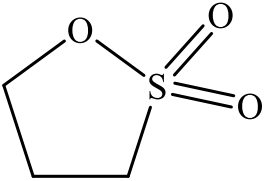
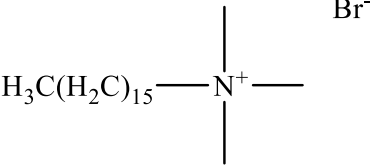
3.1. Materyal

Tez kapsamında sentezler sırasında kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup isimleri şu şekildedir; demir (III) klorür hekzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), etanol (EtOH), su (H_2O), amonyak (NH_3), tetraetil ortosilikat (TEOS), toulén, (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES), aseton, trietilamin (TEA), α -bromoizobütiril bromür (BIBB), bakır (I) bromür (CuBr), bakır (II) bromür (CuBr_2), metanol (MeOH), *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilen triamin (PMDETA), Setrimonyum bromür (CTAB), 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 1,3-propansulton (1,3-PS), tetrahidrofuran (THF), potasyum tetrakloroaurat (III) [$\text{K}(\text{AuCl}_4)$], gümüş nitrat (AgNO_3), sodyum borhidrür (NaBH_4), sodyum hidroksit (NaOH). Tez için önem arzeden kimyasalların molekül formülleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar ve molekül yapıları

Tetraetil ortosilikat (TEOS)	
(3-Aminopropil)trietoksisilan (APTES)	
Trietilamin (TEA)	

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve molekül yapıları (devam)

α -Bromoizobütiril bromür (BIBB)	
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentametildietilen triamin (PMDETA)	
2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMA)	
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	
1,3-Propansulton (1,3-PS)	
Setrimonyum bromür (CTAB)	

3.2. Yöntem

3.2.1. Kriyojenik geçirimli elektron mikroskobu (Kriyo-TEM)

Sentezlenen nanopartiküllerin boyutlarının tayini için 1200 kriyojenik geçirimli elektron mikroskobu (Kriyo-TEM) olarak Hitachi HT 7800 elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bütün TEM numuneleri karbon kaplı bakır TEM gridlerinde hazırlanmıştır.

3.2.2. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA)

Numuneye bir sıcaklık programı uygulanırken, incelenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin belirlenmesine dayanır. Sentezlenen nanopartiküllerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Analizler 200 mL/dk akışı olan N₂ atmosferinde 50-850 °C aralığında 10 °C'lik ısıtma hızlarında yapılmıştır.

3.2.3. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometre

Sentezlenen nanopartiküller *para*-nitrofenol'ün (*p*-NF) *para*-aminofenol'e (*p*-AF) indirgeneme reaksiyonundaki katalitik aktivite etkisine, 400 ve 300 nm'lerdeki dalga boylarındaki absorbans şiddetlerindeki değişimler bakılarak analiz edilmiştir.

3.2.4. Toz X-ışını difraktometresi (PXRD)

Toz X-ışını kırınım yöntemi (PXRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Sentezlenen nanopartiküllerin mineralojik yapılarını Rigaku D/Max 2200 cihazı ile analiz edilmiştir.

3.2.5. Ultrasonik banyo

Yüksek frekanslı ses dalgalarından yararlanarak, ultrasonik enerjisi ‘kavitasyon’ adı verilen etkiyi açığa çıkması sağlanır. Nanopartiküllerin sentezinde, Bandelin Sonorex Digital 10P cihazı kullanılarak bu enerjiden yararlanılmıştır. Ultrasonik etki sayesinde partikül boyutlarının daha homojen olması sağlanmıştır.

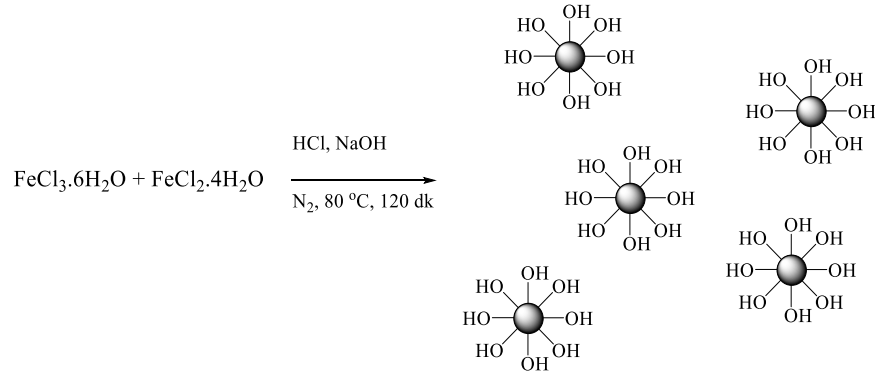
3.2.6. Mekanik karıştırıcı

Nanopartiküller (NP) manyetik alana duyarlı oldukları için, manyetik karıştırıcı yerine Heidolph marka RZR2020 model mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenmiştir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Fe₃O₄ nanopartikül sentezi

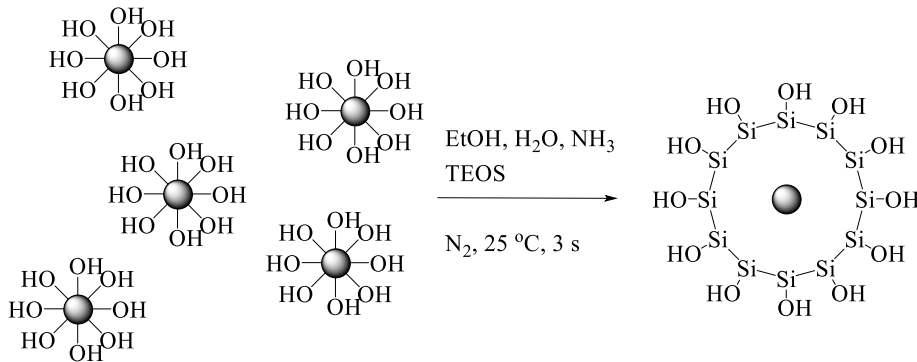
Fe₃O₄ nanopartikül sentezi literatüre benzer bir şekilde yapılmıştır (Ghasemzadeh vd., 2015). FeCl₃.6H₂O (8,1 g), FeCl₂.4H₂O (3,0 g) ve 300 mL 1,2 mmol L⁻¹ HCl çözeltisinde ultrasonik banyo kullanılarak çözelti oluşturulmuştur. 450 mL 1,25 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. İlk çözelti 3 boyunlu balonda mekanik karıştırıcı kullanılarak N₂ atmosferinde karıştırılmıştır. Üzerine NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve siyah çökeleklerin oluştuğu gözlenmiştir. 80 °C sıcaklıkta, 120 dk boyunca N₂ atmosferinde karıştırılmıştır. 120 dk boyunca karıştırıldıktan sonra N₂ atmosferinden oda koşullarına alınıp reaksiyon sonlandırılmış ve nanopartiküller önce su ardından etanol ile 10000 rpm’de 3’er kez santrifüjlenip yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası ürün 50 °C’lik vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentez sonunda 3,7 g Fe₃O₄ elde edilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄ (Şekil 3.1) nanopartiküllerinin renginin siyah ve ince toz halinde olduğu görülmüştür. Tez boyunca manyetik özelliklerinden dolayı Fe₃O₄ nanopartikül içeren yapıların sentezi Heidolph marka RZR2020 model mekanik karıştırıcıda yapılmıştır.



Şekil 3.1 Fe_3O_4 nanopartikül sentezi

3.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikül sentezi

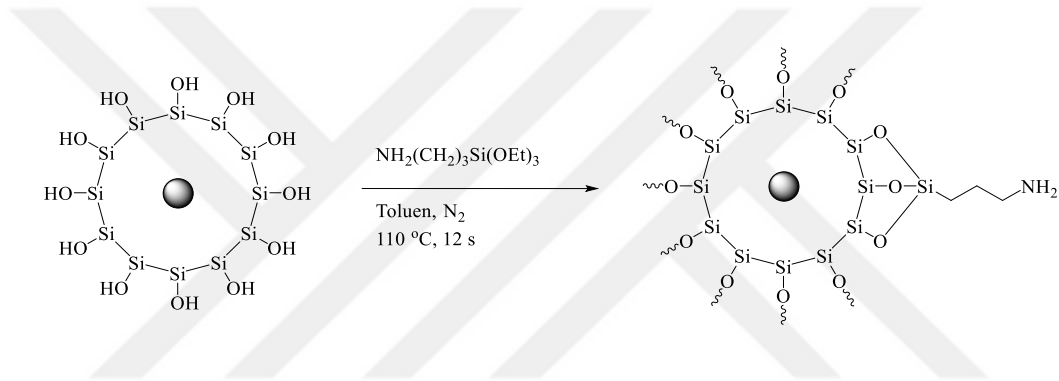
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ çekirdek-kabuk partikülleri Stöber sol-gel prosesi ile hazırlanmıştır (Deng vd., 2008; Zhang vd., 2012). Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülünden 1,0 g alınarak, 500 mL EtOH, 125 mL H_2O ve 32 mL %26'lık NH_3 'te ultrasonik banyo kullanılarak çözelti oluşturulmuştur. Üzerine 13,5 mL TEOS damla damla ilave edilerek, N_2 atmosferinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. 3 saatin sonunda N_2 atmosferinden oda koşullarına alınarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Nanopartiküller manyetik alana duyarlı oldukları için bütün çalışmalarda mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Nanopartiküller önce su ardından etanol ile 10000 rpm'de 3'er kez santrifüjlenip yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası ürün 50 °C'lik vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinin (Şekil 3.2) açık gri-kahverenginde olduğu gözlenmiş ve 2,60 g tartılıp şişelenmiştir.



Şekil 3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikül sentezi

3.3.3. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanopartikül sentezi

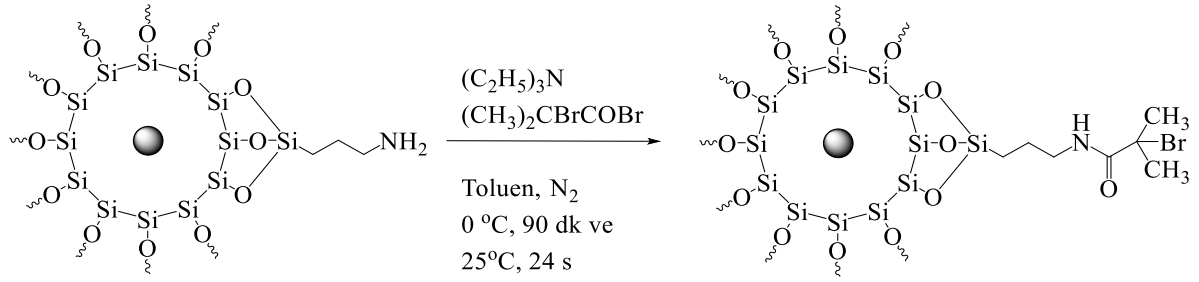
Fe₃O₄@SiO₂ nanopartikülünden 2,0 g alınarak, 50 mL toluende ultrasonik banyoda 15 dk boyunca homojen hale getirilmiştir (Wang vd., 2010). Üzerine 4 mL APTES ilave edilip ve karışım 3 boyunlu balona alınmıştır. Reflux sistemi kurulup mekanik karıştırıcıda N₂ atmosferinde, 12 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırılıp önce etanol ardından aseton ile 10000 rpm'de 3'er kez santrifüjlenip yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası ürün 50 °C'lık vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ (Şekil 3.3) 1,92g'dır ve partiküllerin açık gri-kahverenginde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.3 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanopartikül sentezi

3.3.4. Fe₃O₄@SiO₂-Br nanopartikül sentezi

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanopartikülünden 1,5 g alınıp, 30 mL toluende çözülmüştür. Üzerine 2,25 mL TEA ilave edilip, mekanik karıştırıcıda 0 °C sıcaklıkta karışmaya bırakılmıştır. Karışma işlemi devam ederken 0,75 mL BIBB yavaş yavaş ortama ilave edilmiştir. BIBB ilavesinden sonra 90 dk boyunca 0 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırılıp etanol ile 10000 rpm'de 4 kez santrifüjlenip yıkama işlemi yapılmıştır. Ardından 50 °C'lık vakum etüvünde kurutulmuştur. 1,36 g elde edilen Fe₃O₄@SiO₂-Br (Şekil 3.4) açık gri-kahverenginde olduğu gözlenmiştir.

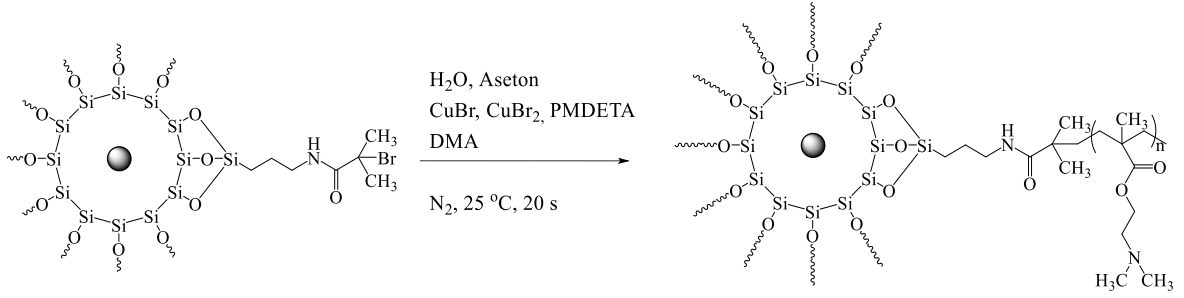


Şekil 3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ nanopartikül sentezi

3.3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sisteminin sentezi

Yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyon (SI-ATRP) yöntemi kullanılarak sentezlenecek (Matyjaszewski vd., 1999) olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sistemi için sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ nanopartikülü ATRP makrobaşlatıcısı olarak kullanılmıştır.

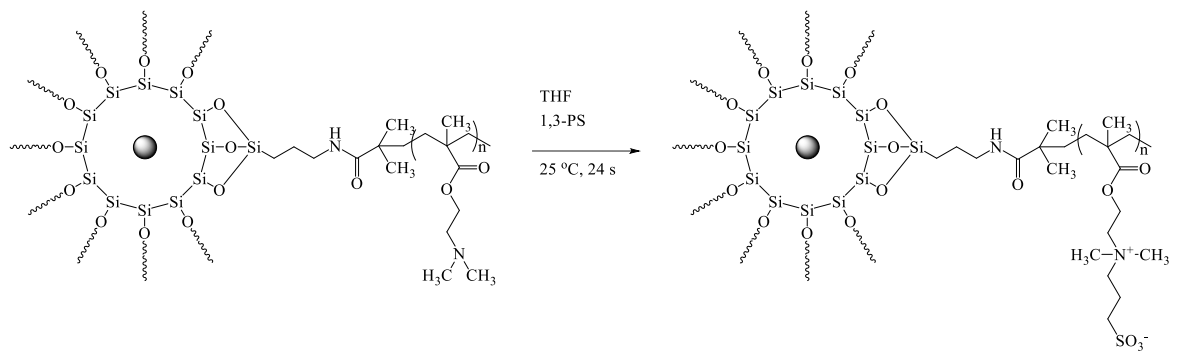
Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ nanopartikülünden 0,5 g alınmış, 7,5 mL su ve 15 mL asetonunda çözülmüştür. Çözelti 300 rpm'de mekanik karıştırıcıda N_2 atmosferinde karıştırılmıştır. Başka bir şişede 0,0125 g CuBr , 0,0015 g CuBr_2 ve 0,15 mL PMDETA çözeltisi N_2 atmosferinde hazırlanmıştır. Diğer bir şişede ise 1 mL DMA N_2 atmosferinde bekletilmektedir. Mekanik karıştırıcıdaki manyetik nanopartikül çözeltisine ikinci hazırlanan çözelti aktarılmıştır. Çözelti N_2 atmosferinde karışırken üzerine DMA monomeri aktarılmıştır (Şekil 3.5). Tüm çözelti 20 saat karışmış ve reaksiyonu sonlandırmak için hava ile teması sağlanmıştır. Çözelti 10000 rpm'de santrifüjlenip metanol ile 3 kez yıkanmış ve 50°C 'lik vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ nanopartikülüne göre renginin biraz daha açıldığı gözlenmiştir. 0,47 g ürün elde edilmiştir.



Şekil 3.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sisteminin sentezi

3.3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ kompozit sisteminin sentezi

Yapı üzerinde bulunan PDMA bloğunun betainizasyonu için (Bütün vd., 1997; McCormack ve Lowe, 2004; Doncom vd., 2017; Bütün, 2003) için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ yapısından 0,3318 g alınıp 20 mL THF’de çözülmüştür. Daha sonra 0,312 mL 1,3-PS üzerine ilave edilip 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.6). 24 saat sonunda çözücü uçurulup THF ile 3 kez yıkama işlemi yapılmıştır. Son yıkama işleminden sonra rotary evaporatör cihazı ile THF uzaklaştırılıp liyafilizatörde kurutma işlemi yapılmıştır. Nanopartiküllerin rengi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ yapısının rengi ile aynıdır. 0,35 g nanopartikül tartılıp şişelenmiştir.

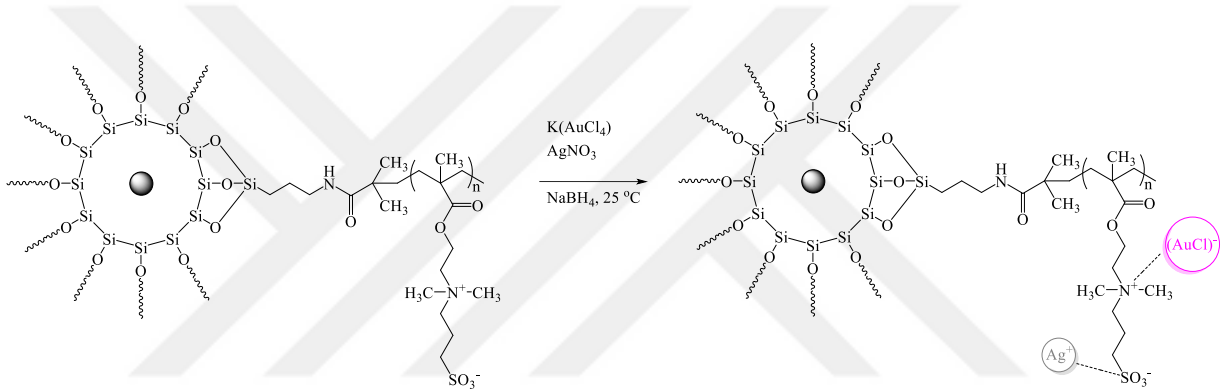


Şekil 3.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ kompozit sisteminin sentezi

3.3.7. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au/Ag) kompozit sisteminin sentezi

Negatif sülfonat (SO₃⁻) grubu ve pozitif kuaterner amin (N⁺) grubu ile zıt yüklere sahip Au ve Ag öncü tuzlarının etkileşmesine dayanan adsorpsiyon ile Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA yüzeyinde homojen şekilde biriktirilmiştir.

Elde edilen bu metal yüklü kompozit sistemler [Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au), Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag), Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag-Au) ve Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA Ag-Au] *p*-NF'nin *p*-AF'ye indirgeme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.7 Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Metal) kompozit sisteminin sentezi

3.3.7.1. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au) kompozit sisteminin sentezi

Sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA nanopartikülünden 0,1 g alınıp 10 mL suda ultrasonik banyoda homojenize edilip dağıtılmıştır. Üzerine, 0,1401 g K(AuCl₄)'ün 1 mL suda çözünerek hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 60 dk boyunca 30 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. Ardından 0,5 mL suda çözülmüş olan 0,05612 g NaBH₄ eklenerek 60 dk daha homojenize edilip karışması sağlanmıştır. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au) kompozit sisteminin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.3.7.2. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag) kompozit sisteminin sentezi

Sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA kompozit sistemininden 0,1 g alınıp 10 mL suda ultrasonik banyoda homojenize edilip dağıtılmıştır. Üzerine, 1 mL suda çözerek hazırlanmış olan 0,0630 g AgNO₃ çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 60 dk boyunca 30 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. Son olark 0,5 mL suda çözünmüş olan 0,05612 g NaBH₄ eklenerek 60 dk daha homojenize edilip karışması sağlanmıştır. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag) sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.3.7.3. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag-Au) kompozit sisteminin sentezi

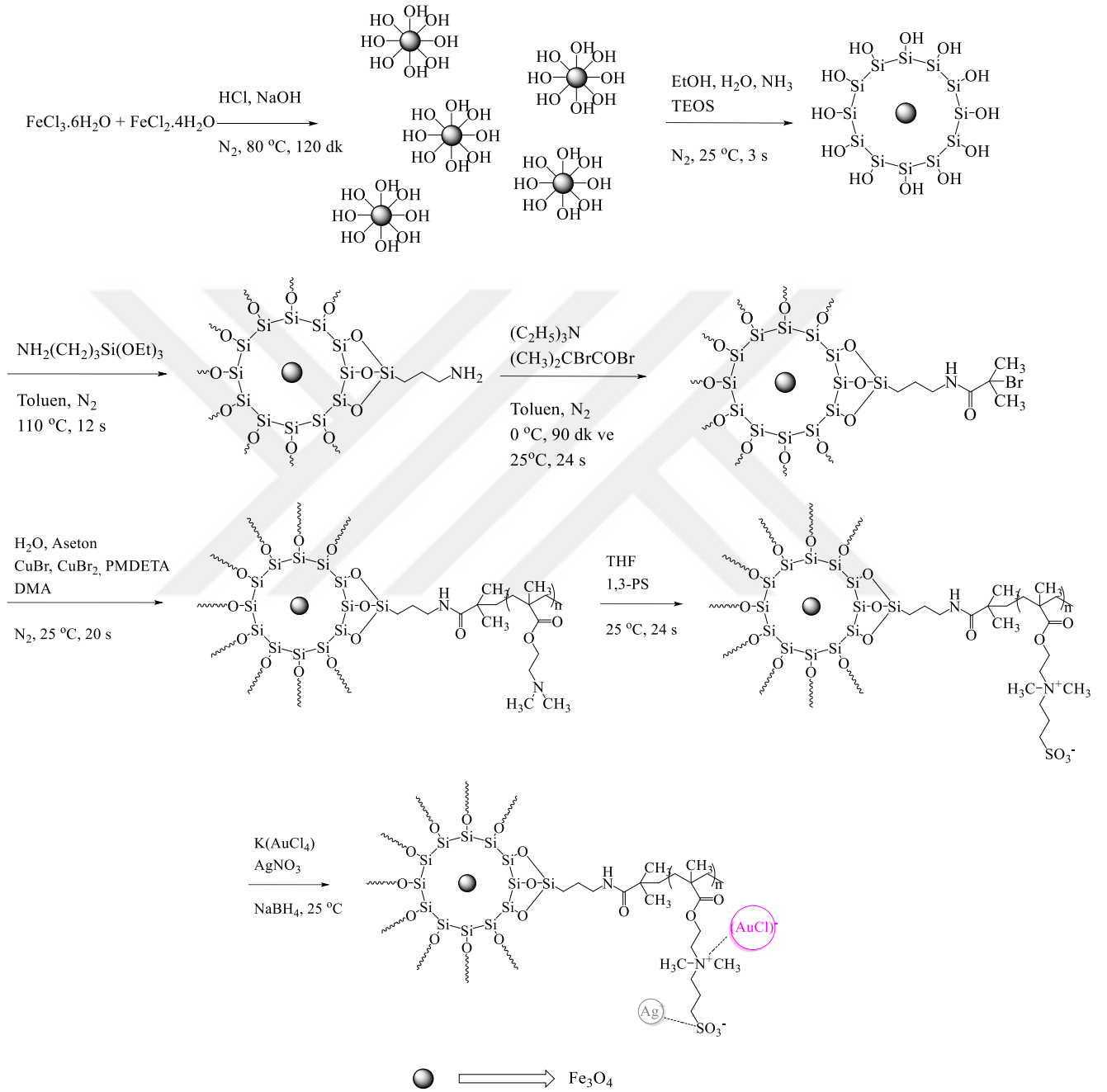
Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA kompozit sistemininden 0,1 g alınıp 10 mL suda ultrasonik banyoda homojenize edilip dağıtılmıştır. 0,0630 g AgNO₃ ve 0,1401 g K(AuCl₄)'ün 3 mL suda çözülerek hazırlanan çözeltisi Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım 60 dk boyunca 30 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. En son karışım üzerine 0,5 mL suda çözünmüş olan 0,112 g NaBH₄ eklenerek 60 dk daha homojenize edilip karışması sağlanmıştır. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Ag-Au) kompozit sisteminin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.3.7.4. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA Ag-Au kompozit sisteminin sentezi

Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA kompozit sistemininden 0,1 g alınıp 10 mL suda ultrasonik banyoda homojenize edilip dağıtılmıştır. Üzerine, 0,0630 g AgNO₃'ün 1mL suda çözerek hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 60 dk boyunca 30 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. Üzerine 1 mL suda çözünmüş 0,05612 g NaBH₄ eklenerek 60 dk daha homojenize edilip karışması sağlanmıştır. Daha sonra 1 mL suda çözerek hazırlanmış olan 0,1401 g K(AuCl₄) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım 60 dk boyunca 30 °C sıcaklıkta ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. Son işlem olarak 1 mL suda çözünmüş 0,05612 g NaBH₄ tekrar eklenerek 60 dk boyunca homojenize edilip karışması sağlanmıştır. Yapılan bütün aşamaların sonucunda Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA Ag-Au kompozit sisteminin sentezi gerçekleştirilmiştir.

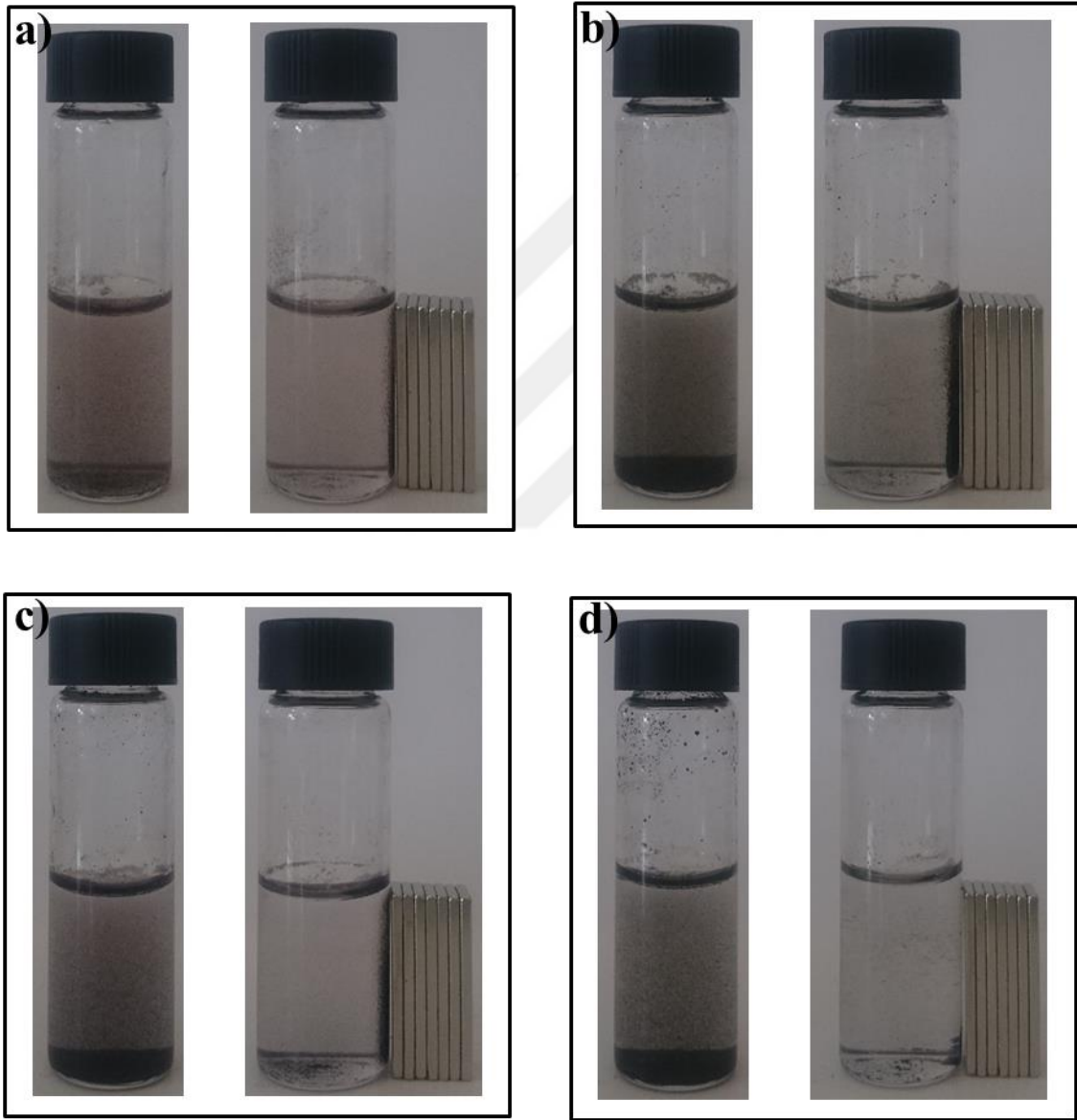
3.3.8. Genel reaksiyon şeması

Tez boyunca yapılan tüm sentezlerin reaksiyon şeması Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8 Tüm sentezlerin genel reaksiyon şeması

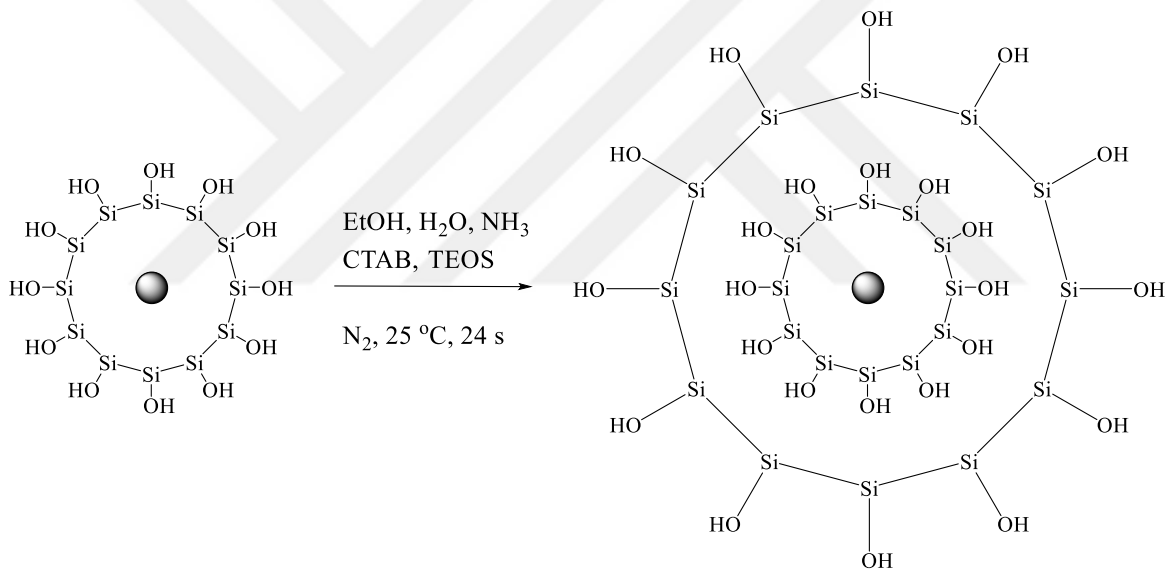
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au/Ag) kompozit sisteminin en önemli özelliği manyetik alanla kolaylıkla yönlendirilebilmeleridir. Şekil 3.9’da sentezlediğimiz metal tuzları içeren nanopartiküllerin dış manyetik alan kullanılarak ortamdan kolaylıkla uzaklaştırıldığı görülmektedir [Şekil 3.9 a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au), b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag), c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) ve d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Au-Ag].



Şekil 3.9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au/Ag) nanopartiküllerine manyetik alan etkisi

3.3.9. Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ nanopartikül sentezi

Fe₃O₄@SiO₂ nanopatikülünden 0,3 g alınıp 180 mL EtOH, 240 mL H₂O, 3,3 mL NH₃, 0,9 g CTAB ile birlikte çözelti oluşturulmuştur (Liu vd., 2017; Liu vd. 2014). Bu çözelti 50 dk arası sonikatörde karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Daha sonra çözelti mekanik karıştırıcıda N₂ atmosferinde 550-600 rpm’de karıştırılmaya alınıp üzerine 1,5 mL TEOS ilavesi yapılmış (1,5 mL TEOS yavaş yavaş 40 dakikada eklendi) ve 24 saat karıştırılmıştır. Süzülerek çözeltden süzüntü alındı. Süzüntü HCl ve EtOH (5:95 h/h) oranında hazırlanan çözeltden kuvvetli bir şekilde karıştırılmış ve tekrar süzölmüştür. Sentezlenen Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ (Şekil 3.10) EtOH ve su ile 3’er kez yıkama işlemi yapıp 50 °C’lik vakum etüvünde kurutulmuştur.



Şekil 3.10 Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ nanopartikül sentezi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. TEM ile Karakterizasyon

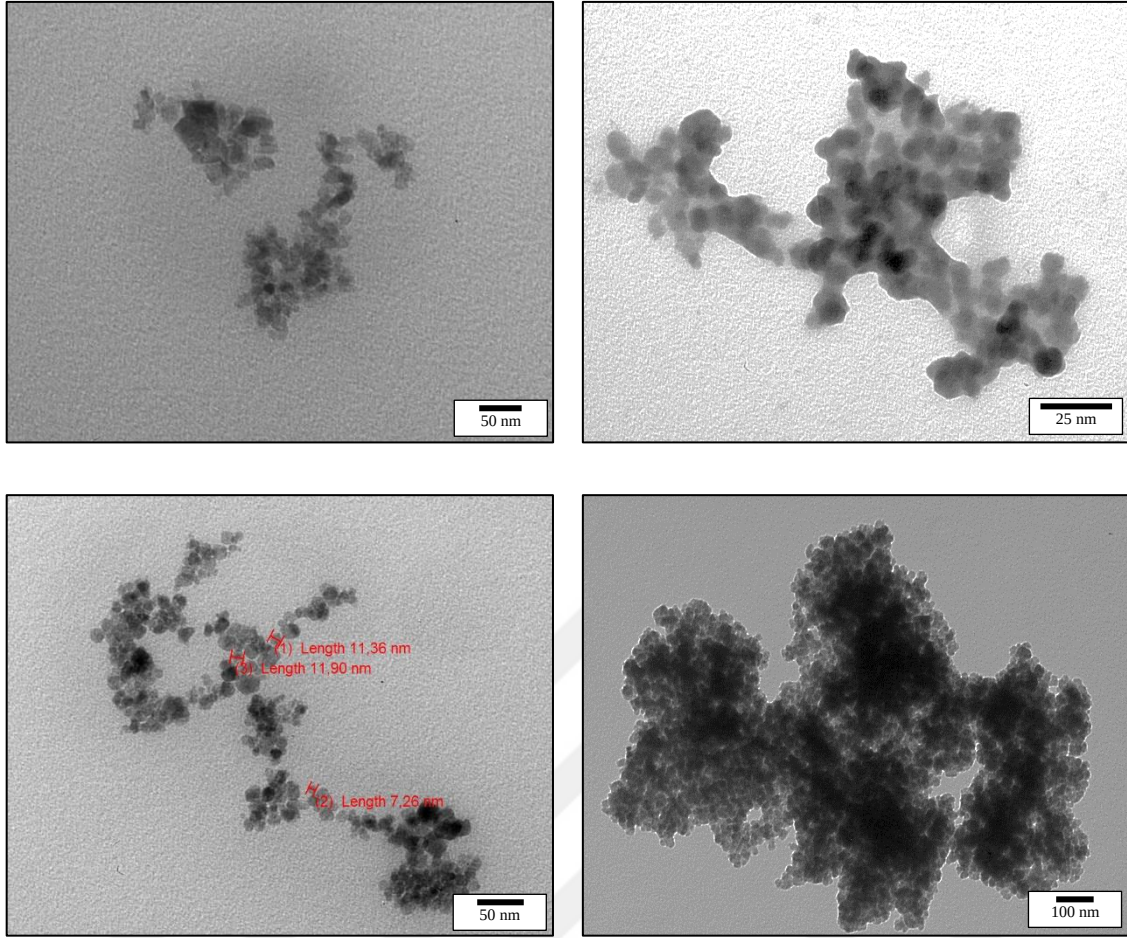
4.1.1. Fe₃O₄ nanopartikülleri

Yapılan denemelerde karıştırma hızının NP boyutlarında etkisinin olduğu, aynı zamanda NaOH'in eklenme hızının NP boyutlarına etki ettiği görülmüştür.

NP'lere dış bir manyetik alan uygulandığında hızlı bir şekilde agreve oldukları bilinmektedir. NP'lerin hızlı agreve oluşları çekirdek/kabuk yapının oluşturulmasında sorun yaşatacağı için Fe₃O₄ sentezinde ve bundan sonraki çekirdek/kabuk yapıların sentezinde manyetik karıştırıcı yerine mekanik karıştırıcı tercih edilmiştir. Genel olarak bütün sentezlerden önce ultrasonik banyo kullanılmış, hızlı bir şekilde monodispers olmaları sağlanmıştır.

Yapılan denemelerde sentez öncesinde ultrasonik banyo kullanılarak agregasyonları engellenen NP'lerin, mekanik karıştırıcı ile sentezlendikten sonra çekirdek/kabuk yapılarının daha küçük çapta sentezlenmesi sağlanmıştır.

Fe₃O₄ NP'lerin TEM ile boyutları incelendiğinde yaklaşık olarak 10-15 nm arasında homojen bir dağılımda oldukları gözlenmiştir. Yapılan denemelerde Fe₃O₄ NP'lerin çaplarının artması direkt olarak çekirdek/kabuk yapının çapında artışa neden olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.1'de Fe₃O₄ NP'lerin TEM görüntüleri farklı büyütme kullanılarak verilmiştir.



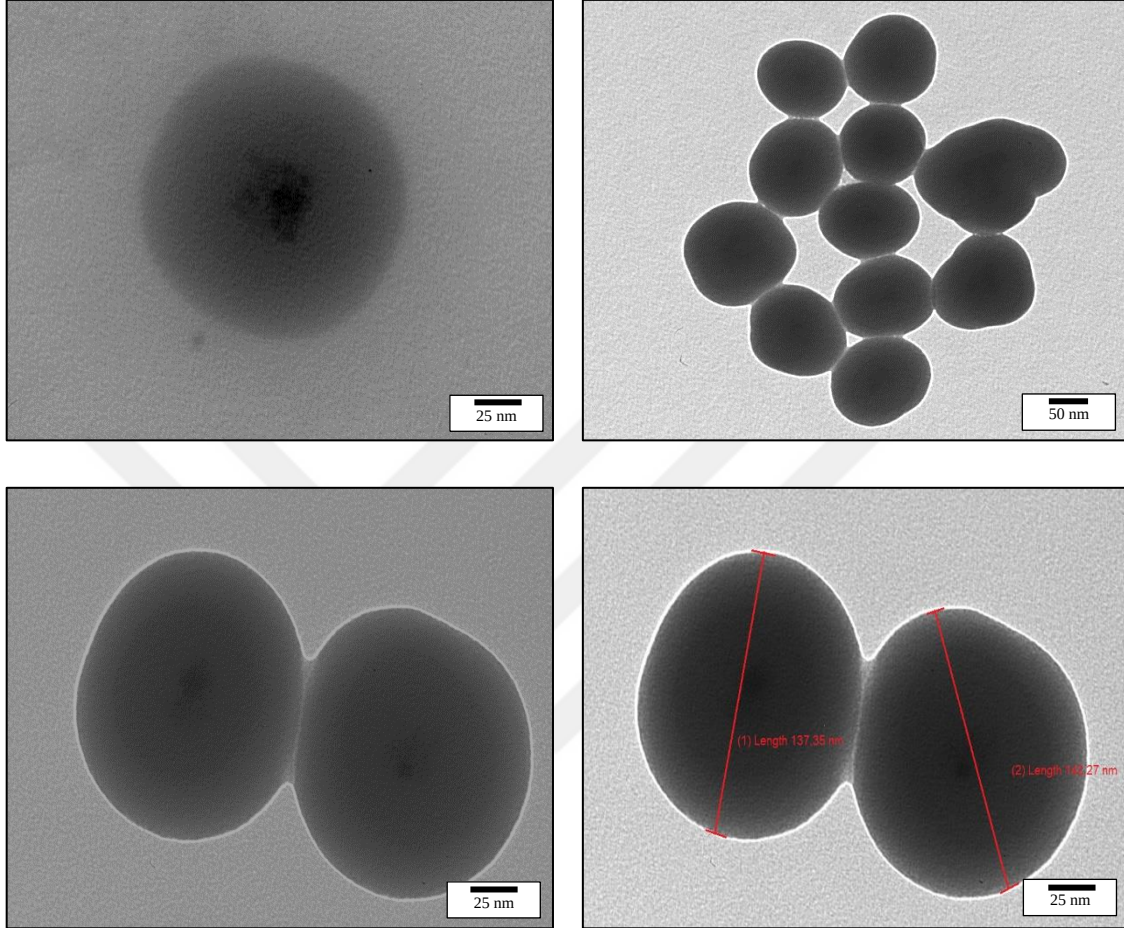
Şekil 4.1 Fe_3O_4 NP'lerin TEM görüntüleri

4.1.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülü

Yapılan denemelerde karıştırma hızının NP boyutlarında etkisinin olduğu bilinmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP sentezinde de TEOS ekleme hızının NP çaplarına doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. TEOS ekleme hızı arttığında çapların daha büyük olduğu ve aynı zamanda çekirdek/kabuk yapının oluşmadığı SiO_2 'lerin serbest halde kaldıkları görülmüştür.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP'lerin TEM ile boyutların incelendiğinde yaklaşık 120-150 nm arasında oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.2). Vücut içi ilaç taşınımı ve salımında ideal boyut olarak damar yolundan vücuda verilebilmesi için çapların 140 nm civarında olması gerektiği bilinmektedir (Lui vd., 2017). Sentezler anlatılan oranların ve karıştırma hızının yeterli

olduğu gözlenmiştir. Ayrıca TEM görüntülerinde Fe_3O_4 nanopartiküllerinin koyu noktalar şeklinde yapının içinde olduğu görülmektedir.



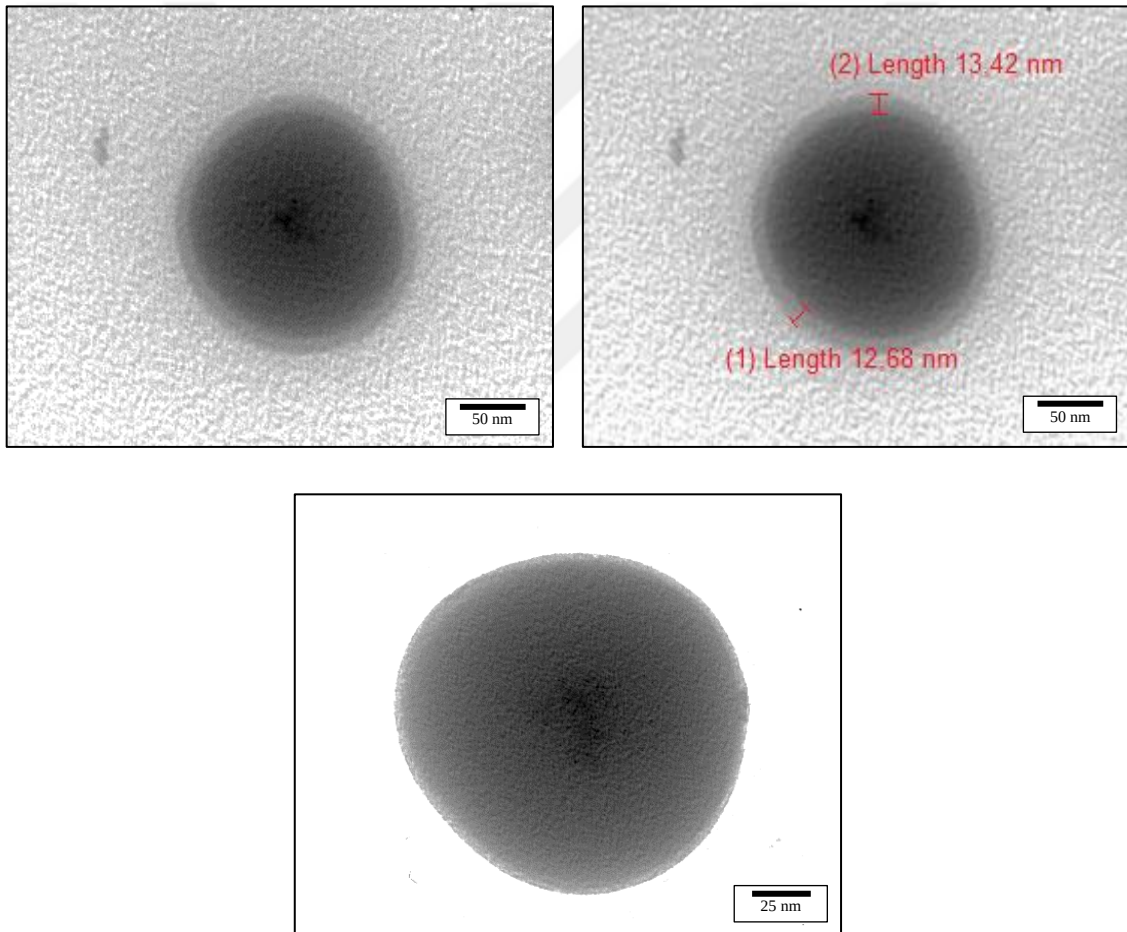
Şekil 4.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP'lerin TEM görüntüleri

4.1.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -PDMA kompozit sisteminin incelenmesi

Yapılan çalışmada, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -PDMA NP'lerinin TEM görüntüleri incelendiğin başarılı bir şekilde sentezlenmiş olduğu görülmektedir. TEM görüntüleri incelendiğinde makrobaşılatıcısı olarak sentezlenip kullanılan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Br makro başlatıcısının, ATRP yöntemi kullanılarak DMA monomerinin başarılı bir şekilde polimerleştirildiği görülmektedir.

TEM görüntüleri incelediğinde polimerizasyon öncesi NP çaplarının 120-150 nm aralığında olduğu görülmüştü. Polimerizasyon sonrası çapların 145-160 nm arasında değiştiği görülmüştür. Çaptaki bu artış polimerizasyonun partikül yüzeyinde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

NP çaplarında yaklaşık olarak 26-30 nm'ye yakın büyüme olduğu görülmüş ve bu büyümenin sonucu olarak 13-15 nm kalınlığında polimerin yapıya bağlandığı yorumlanmıştır. Şekil 4.3'e bakıldığında partikül yüzeyinde gözlemlenen daha açık renkli tabaka polimer kaynaklıdır.



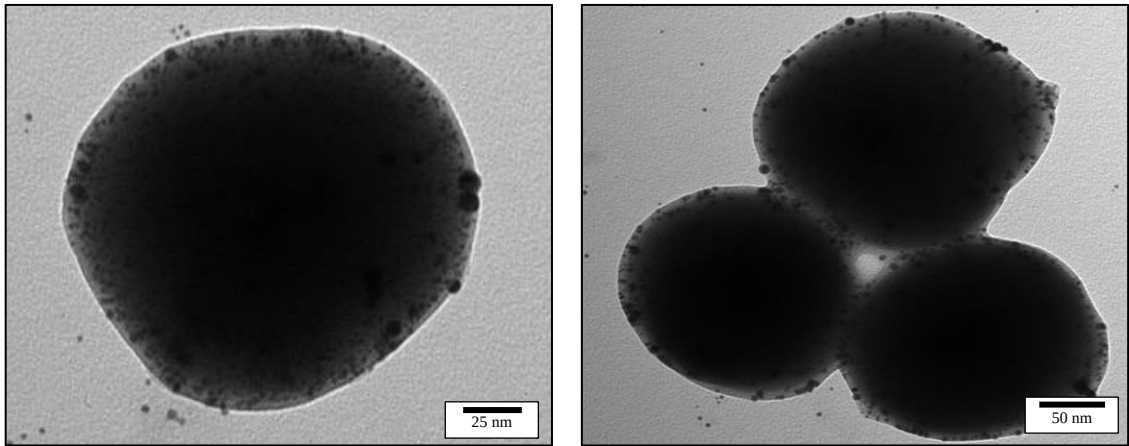
Şekil 4.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sisteminin TEM görüntüleri

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -PDMA kompozit sistemleri Bölüm 3.3.6.'da belirtildiği gibi öncelikle betainlenerek polimerlerin uç grupları fonsiyonelleştirilmiştir. Betainizasyon sayesinde yapı biyoyumlu hale gelmiştir.

Bu fonksiyonel uç grupları kullanarak; ' $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Au), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Ag), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Ag-Au) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA Ag-Au' NP'lerinin sentezleme çalışmaları yapılmış ve sonuç olarak başarılı bir şekilde sentezlenmişlerdir.

4.1.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Au) kompozit sistemi

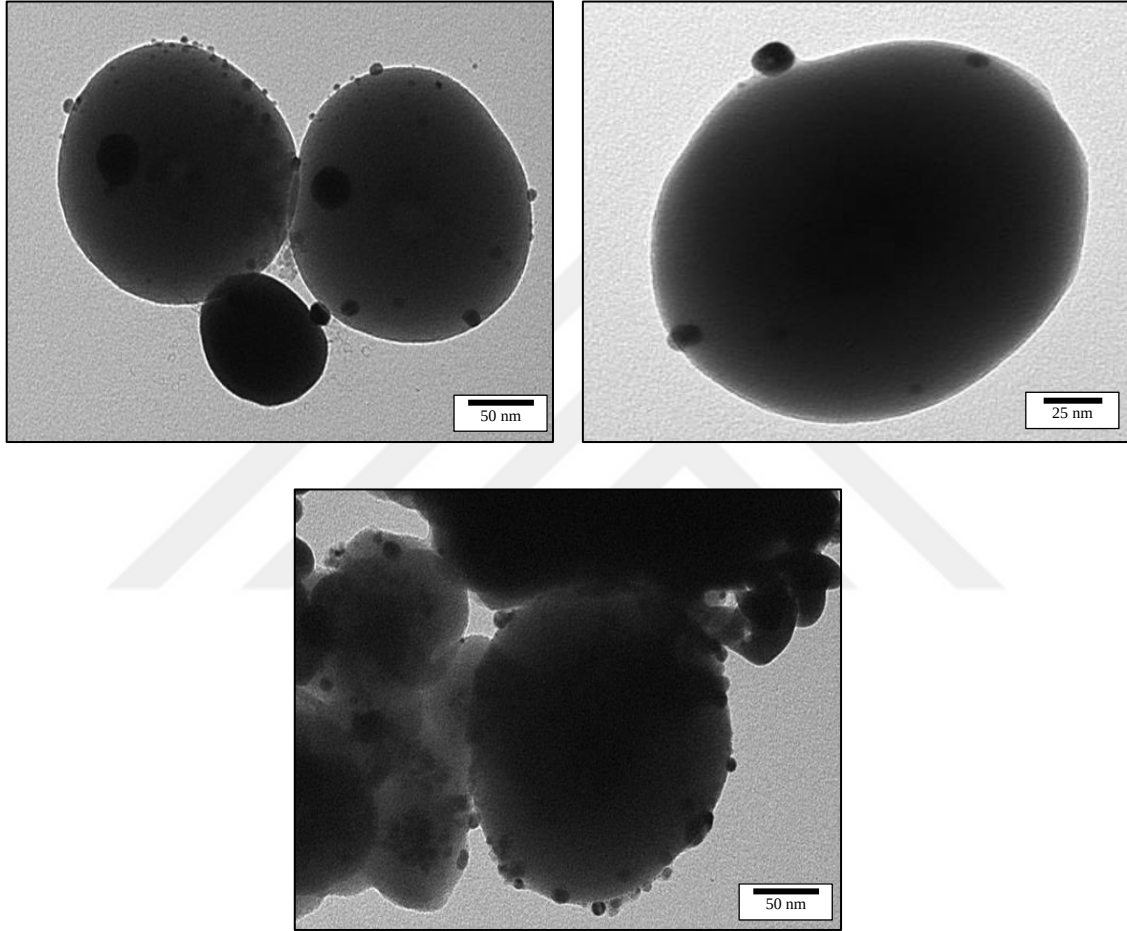
TEM görüntüleri incelendiğinde Au metalinin polimerin fonksiyonel grupları sayesinde yapıya başarılı bir şekilde bağlanmıştır. Şekil 4.4'te $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Au) kompozit sisteminin TEM görüntüleri farklı büyütme ölçeklerinde verilmiştir. Partikül üzerindeki koyu noktalar yüzey üzerinde indirgenmiş olan Au metalleri'dir. Au metallerinin boyu ortalama 3-8 nm'dir. Bu metal yüklü NP'ler ileride *p*-nitrofenolün *p*-aminofenole indirgeme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması incelenmiştir.



Şekil 4.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -βPDMA (Au) kompozit sisteminin TEM görüntüleri

4.1.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) kompozit sistemi

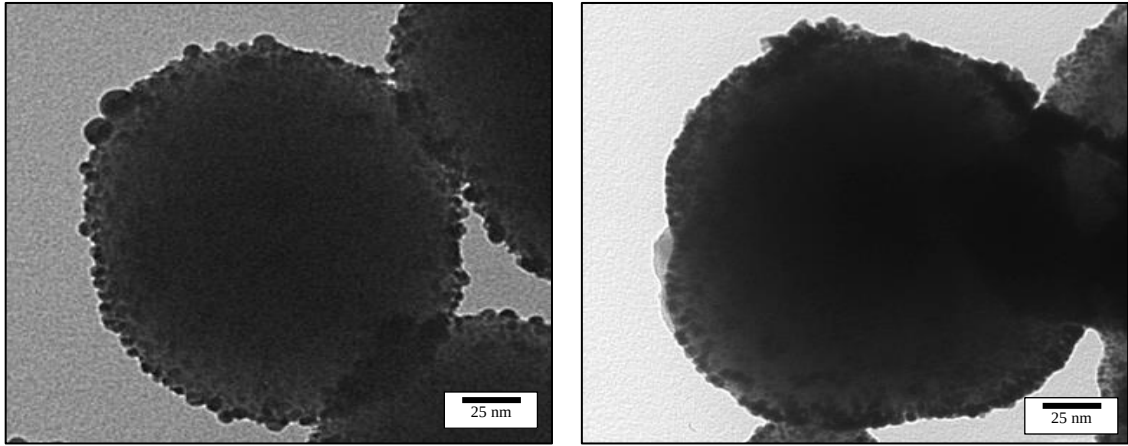
TEM görüntülerinde de görüldüğü gibi Ag metalinin polimerik yapıya başarılı bir şekilde yüklendiği görülmektedir (Şekil 4.5). Yüzeyde bulunan Ag nanopartiküllerinin boyutları 5-35 nm gibi geniş bir aralıktadır ve polidispers bir yapıda oluşmuştur.



Şekil 4.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) kompozit sisteminin TEM görüntüleri

4.1.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag-Au) kompozit sistemi

Şekil 4.6'da Au ve Ag metal tuzlarını çözeltiye aynı anda ilave edilmesi sonucunda sentezlenen bünyesinde çift metal içeren kompozit sisteminin TEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Au ve Ag metal tuzlarının sıra ile eklenmesi sonucunda ortaya çıkan yapının farklılığının karşılaştırılabilmesi için başlık 4.1.7 altında değerlendirilmiştir.

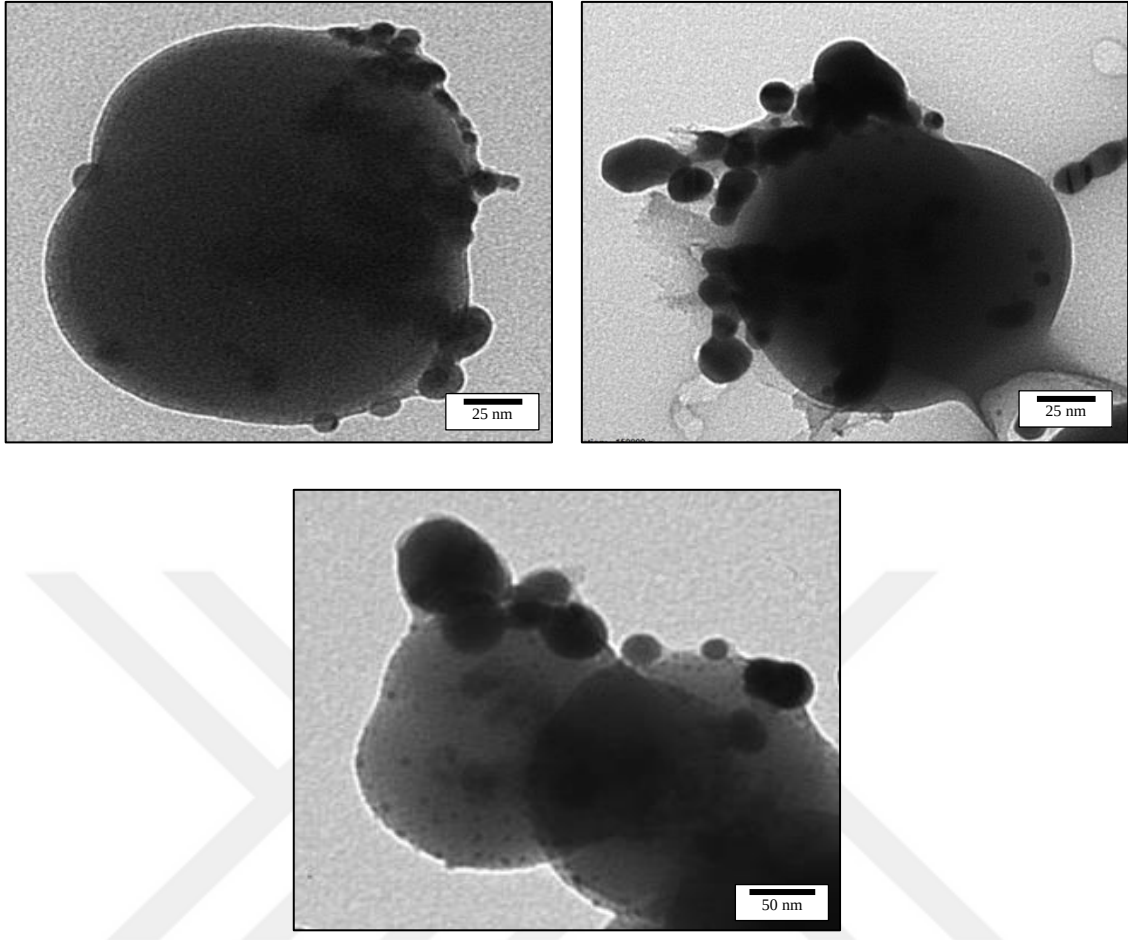


Şekil 4.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) kompozit sisteminin TEM görüntüleri

4.1.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au kompozit sistemi

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 incelendiğinde, metal tuzlarını çözeltiye aynı anda ilave edilmesi ve sıra ile (önce Ag sonra Au) ilave edilmesi arasında farklılıkların olduğu gözlenmektedir. Sıra ile ilave edilende Ag metallerinin tane boyutlarının aynı anda ilave etmeye göre daha büyük olduğu ve Ag metallerinin yüzey alanlarının daha az olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.7).

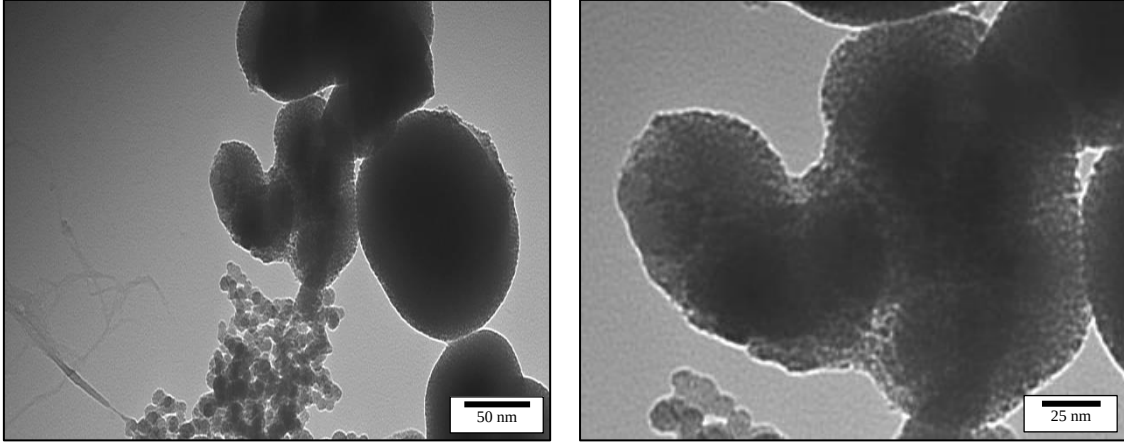
Şekil 4.6 incelendiğinde Ag ve Au metallerinin daha lineer bir dağılımda olduğu ve tane boyutlarının daha küçük olduğu gözlenmiştir. Tane boyutlarının küçük olması metallerin yüzey alanlarının daha fazla olmasına neden olacağı için yapılan katalizör görevi göreceği indirgeme reaksiyonunda daha başarılı sonuç vereceği düşünülmüş ve ileride sözü edileceği gibi daha başarılı sonuçlar alınmıştır.



Şekil 4.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au kompozit sisteminin TEM görüntüleri

4.1.8. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ nanopartikülü

Şekil 4.8’da vücut içi ilaç taşınımı ve kontrollü ilaç salınımı konularında yapacağım çalışmanın ön hazırlığı olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP’lerini TEM görüntüleri yer almaktadır. Çekirdek/Kabuk/Kabuk yapıdaki bu NP’lerin görüntüler incelendiğinde başarılı olarak sentezlendiği görülmüştür. İlaçların sistemde tutunmasını sağlayan gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. Fakat gözenek çapları ölçülememiştir. Çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 4.8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP TEM görüntüleri

4.2. TG-DTA ile Karakterizasyon

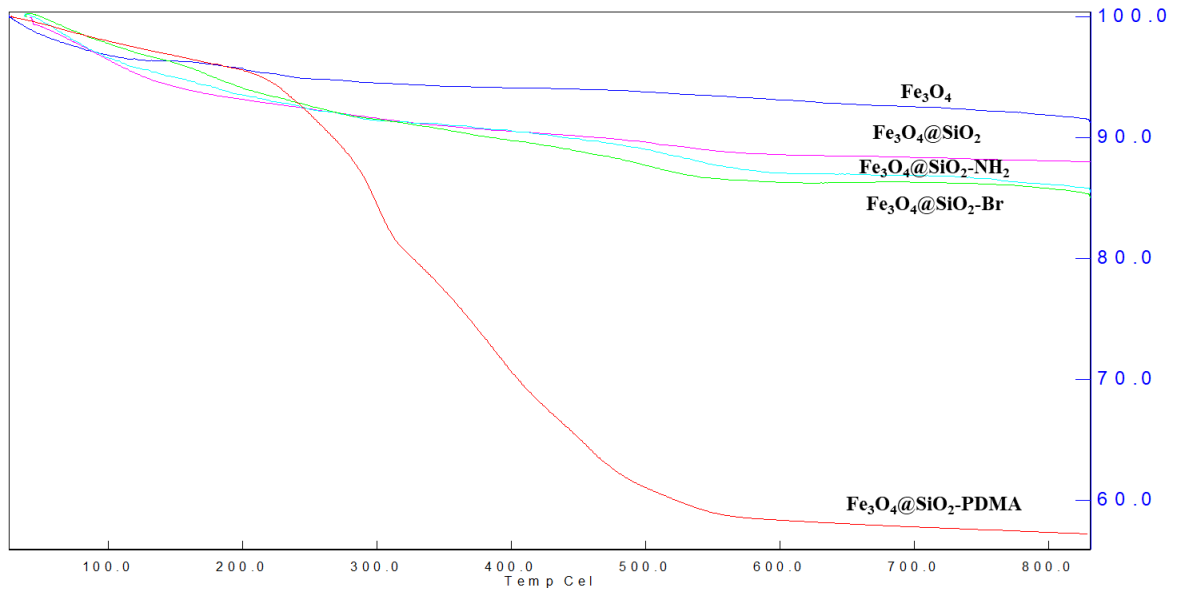
Sentezlenen NP'lerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için TG-DTA ile karakterize edilmiştir.

Yapılan analizlerde sıcaklık artışı sonrası meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler incelenmiş ve belirlenen termal bozunma sıcaklıkları Şekil 4.9'da verilmiştir.

İlk ölçüm sonrası %TG grafiği incelendiğinde Fe_3O_4 'ün termal bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği ve kütlece %10'luk bir kaybın olduğu görülmüştür. Bu kaybın kristal yapı içine hapsolmuş H_2O kristallerinden ve ortamda bulunan nemden kaynaklandığı düşünülmüştür. Literatürler incelendiğinde termal bozunma sonrası kütlece yaklaşık %8'lik bir kaybın normal olduğu, bu kaybın yapıya hapsolmuş H_2O kristallerinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sentezin başarılı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Aynı şekilde diğer numunelerinde %TG grafikleri incelendiğinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ kütlece %13'lük bir kaybın olduğu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 'nin kütlece %15'lik bir kaybın olduğu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ 'nin kütlece %16'lık bir kaybın olduğu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ 'nın kütlece %43'lük bir kaybın olduğu gözlenmiştir. Her aşamada görülen ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sentezi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 'nin sentezi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ 'nin sentezi ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ 'nın sentezi) kütle kayıplarının artmasının nedeni sentez sonrası yapıya eklenen yeni grupların

olmasıdır. TG-DTA grafiği incelendiğinde hedeflenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ kompozit sistemin sentezinin başarılı olduğu görülmüştür.

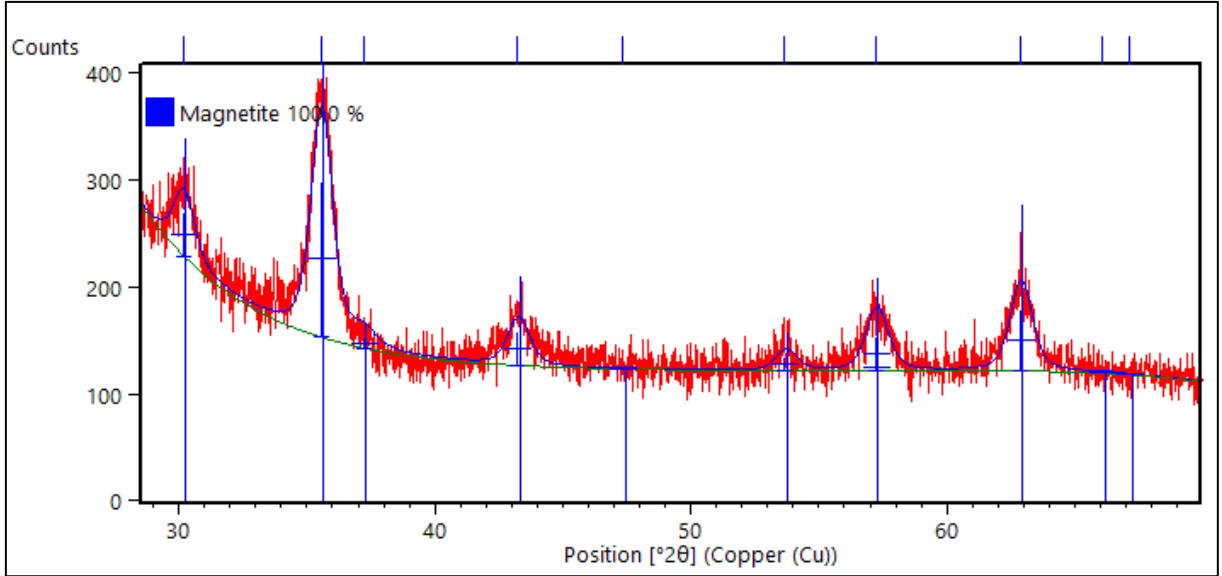
Genel olarak sentezlenen NP'lerin termal karakterizasyonu incelendiğinde her basamak için reaksiyonların başarılı olduğu ve planlanan yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.



Şekil 4.9 NP TG-DTA ölçümleri

4.3. PXRD ile Karakterizasyon

Sentezlenen Fe_3O_4 NP'nin Şekil 4.10'daki Rietveld analizine bakıldığında Fe_3O_4 NP'lerin %100 manyetit olduğu görülmüştür. Reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve istenilen manyetik özelliğe sahip manyetik numunenin sentezlendiği görülmüştür.

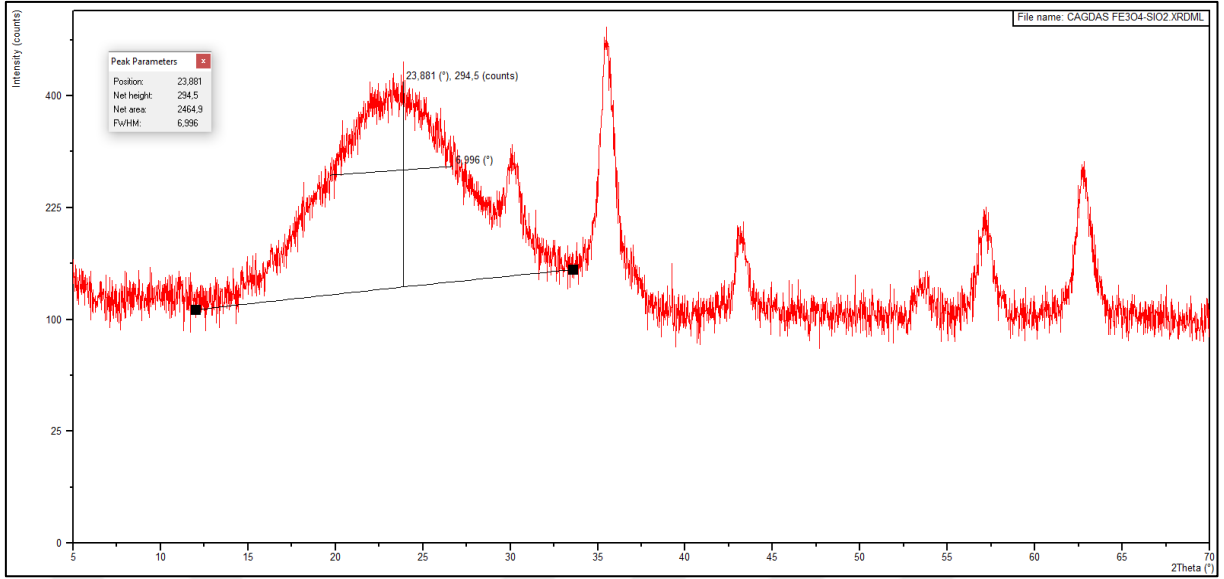


Şekil 4.10 Fe_3O_4 NP X-Işını kırınımı analiz ölçümü

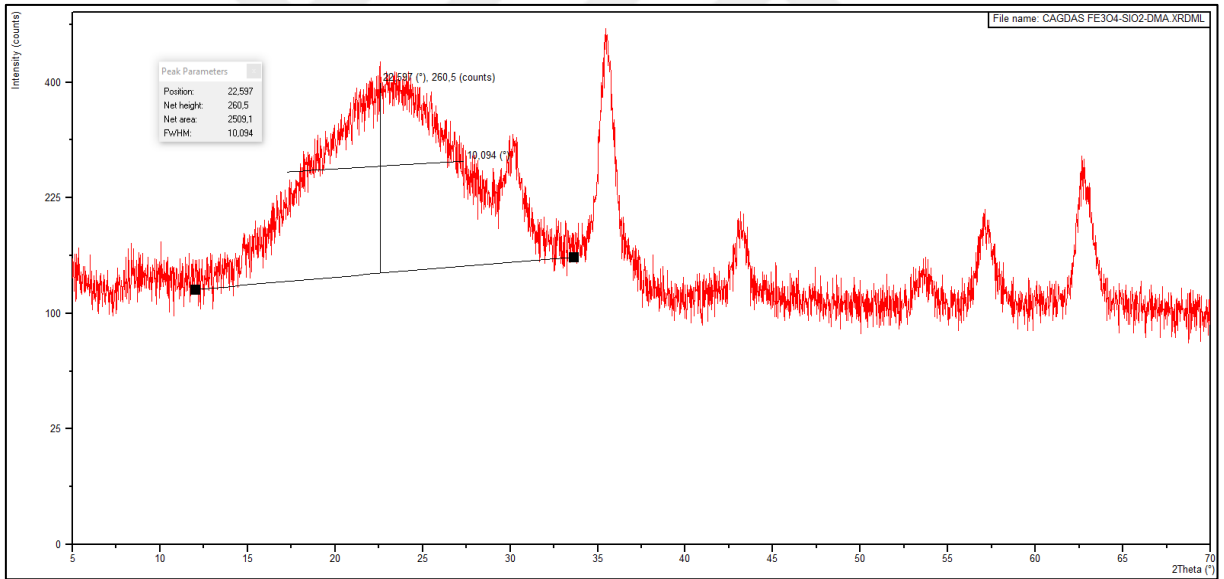
Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'teki Rietveld analizler sonuçları incelendiğinde, sentezlenen NP'lerin kristal yapıda olmadığı bilinip, amorf yapıda oldukları için PXRD piklerinin geniş ve yayvan oldukları görülmektedir.

Rietveld $2\theta=5^\circ - 29^\circ$ arası difraktogramdan çıkarılarak analiz edilmiştir.

Amorf yapıların integral alanları incelediğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP'nin integral alanının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -PDMA kompozit sisteminin integral alanına göre daha küçük olduğu görülmüştür. Buradan çıkan sonuç amorf yapının arttığı ve polimerleşmenin gerçekleştiği yönündedir.

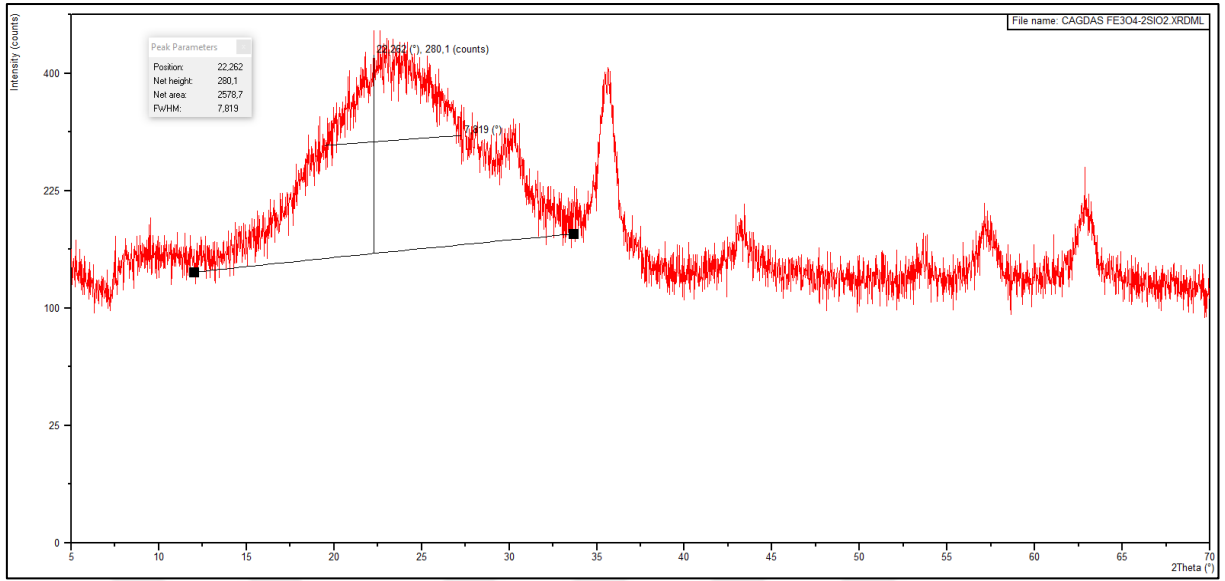


Şekil 4.11 Fe₃O₄@SiO₂ NP'lerin X-Işını kırınımı analiz ölçümü



Şekil 4.12 Fe₃O₄@SiO₂-PDMA kompozit sisteminin X-Işını kırınımı analiz ölçümü

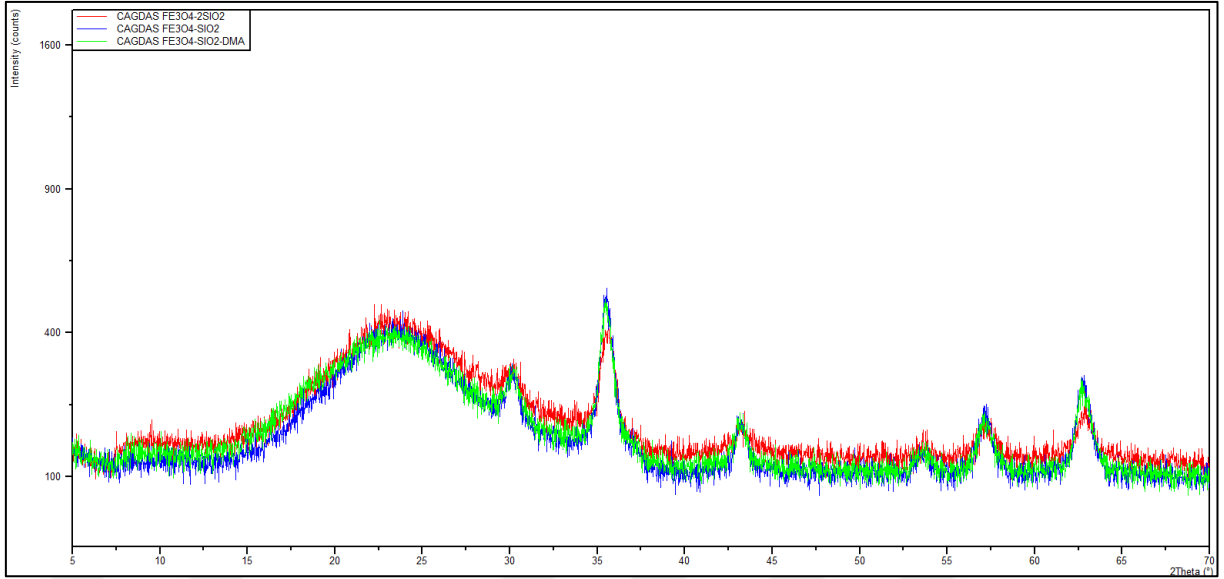
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde çekirdek/kabuk yapıda olan Fe₃O₄@SiO₂-PDMA kompozit sisteminin, çekirdek/kabuk/kabuk yapıda olan Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ NP'sine göre amorf yapıların altında kalan integral alanlar hesaplandığından çekirdek//kabuk/kabuk yapıda olan Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂ NP'nin alanının çekirdek/kabuk yapıda olan Fe₃O₄@SiO₂-PDMA alanına göre daha küçük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP X-Işını kırınımı analiz ölçümü

Yukarıda da belirttiğim gibi çekirdek/kabuk yapısı ne kadar artarsa, amorf yapının altında kalan integral alan aynı oranda artacaktır. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP'lerin PXRD analizleri üst üste çakıştırıldığında integral alanın arttığı görülmektedir.

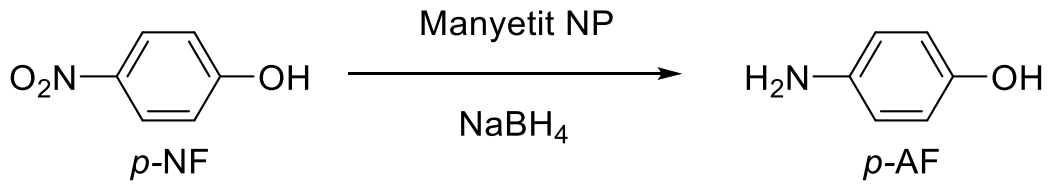
Yapılan PXRD analizlerinde manyetik çekirdek/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ ve çekirdek/kabuk/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ NP'lerin sentezlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.14 NP X-Işını kırınımı analiz ölçümleri

4.4. UV-Vis Spektrofotometresi ile Nanopartiküllerin Katalitik Etkinlik Çalışması

Bütün NP'lerin katalitik etkinlik çalışmaları UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda model reaksiyon olarak Şekil 4.15'te verilen *p*-NF'nin *p*-AF'ye indirgeme reaksiyonu kullanılmıştır.

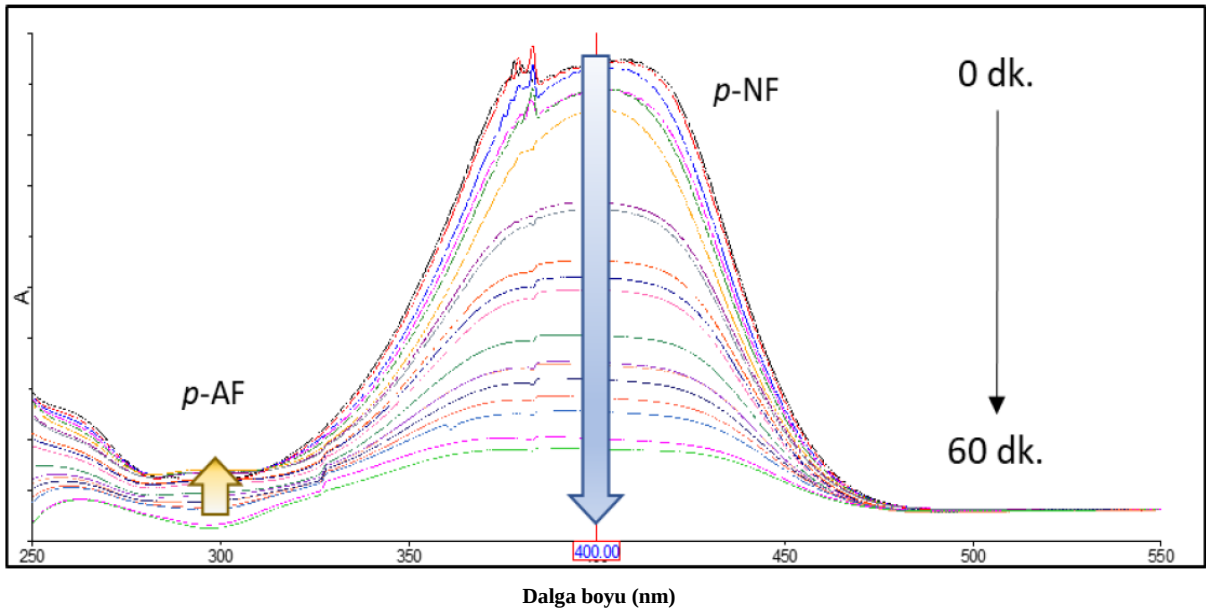


Şekil 4.15 *p*-NF'nin *p*-AF'e indirgeme reaksiyonu

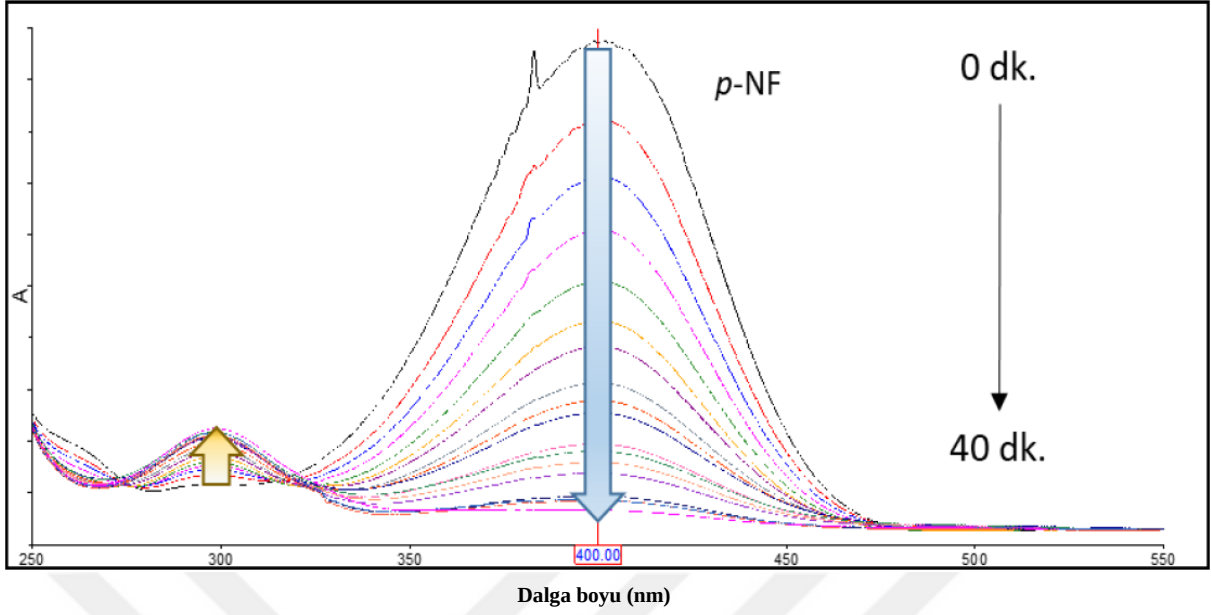
0,0008 g *p*-NP 5 mL suda çözülerek 1,15mmol *p*-NP çözeltisi ve 0,03783 g NaBH₄ 10 mL suda çözülerek 0,1 M NaBH₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au/Ag) NP'lerinin her birinden ayrı ayrı kaplara 0,0022 g tartılıp 5 mL suda dağıtılmıştır.

Bütün NP'ler için; 1 mL NP çözeltisi, 1 mL H₂O ve 0,1 mL NaBH₄ çözeltisi UV küvetinde karıştırılmıştır. Karışımın üzerine 0,1 mL *p*-NP çözeltisi eklenmiş ve süre tutularak UV absorbans ölçümleri kaydedilmiştir.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ki UV-Vis absorbans ölçümleri, Ag tuzu ile Au tuzunun indirgeme reaksiyonundaki katalizör görevine etkisini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde Ag tuzunun Au tuzuna göre ~%60 daha verimli olduğu görülmektedir.

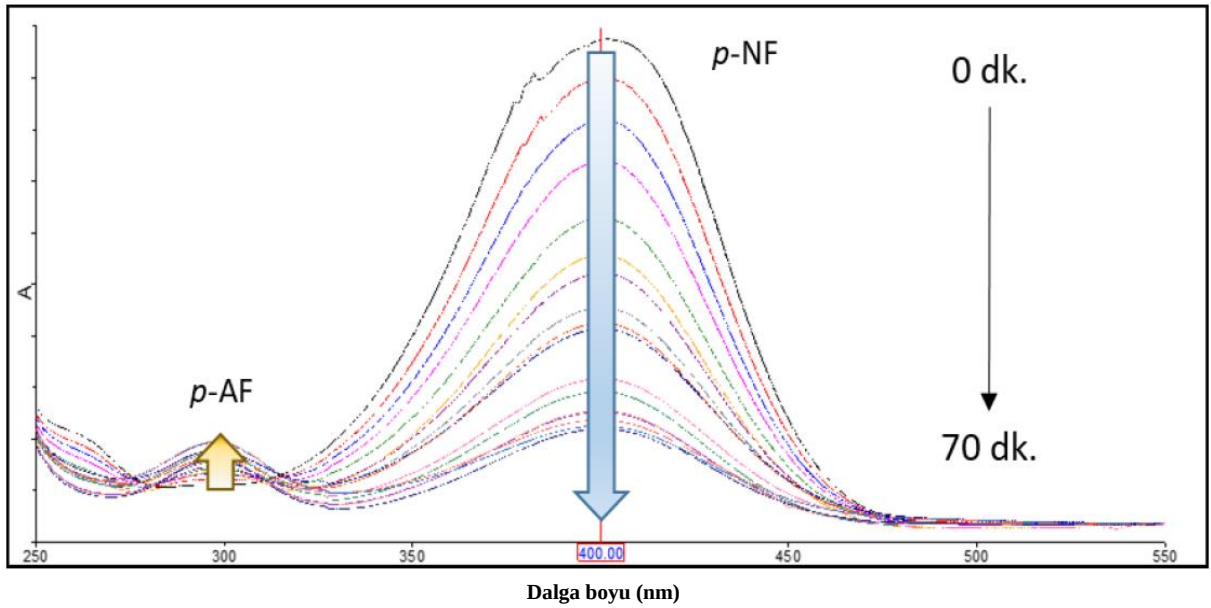


Şekil 4.16 Fe₃O₄@SiO₂-βPDMA (Au) kompozit sisteminin UV-Vis absorbans ölçümleri

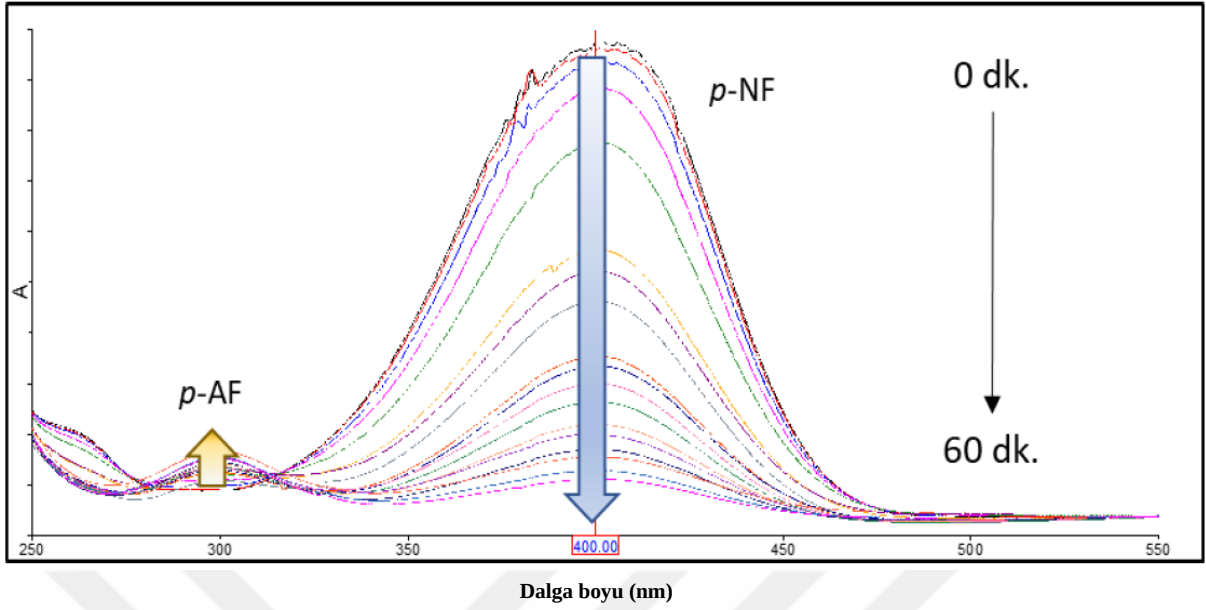


Şekil 4.17 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) kompozit sisteminin UV-Vis absorbans ölçümleri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 incelendiğinde, indirgeme reaksiyonu sonra dış bir manyetik alan kullanılarak ortamdan uzaklaştırılan NP'lerin tekrar kullanılabilir olup olmadıklarını incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonrası numunelerin tekrar kullanılabilir olduğu fakat verimlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir.

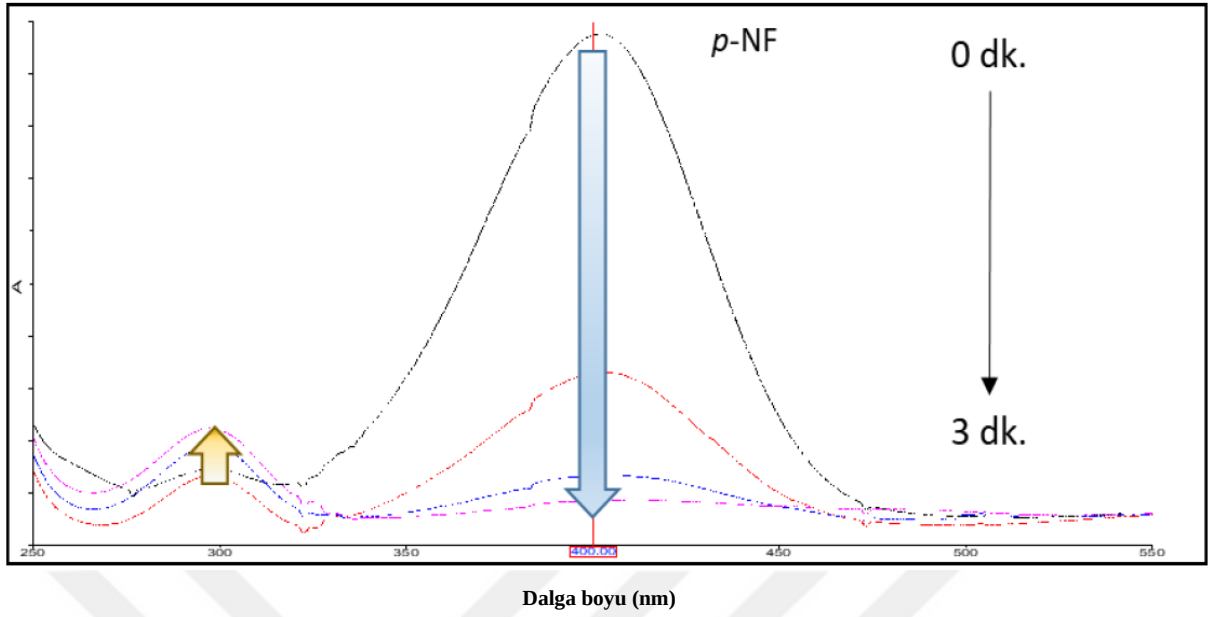


Şekil 4.18 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au) NP 2. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri

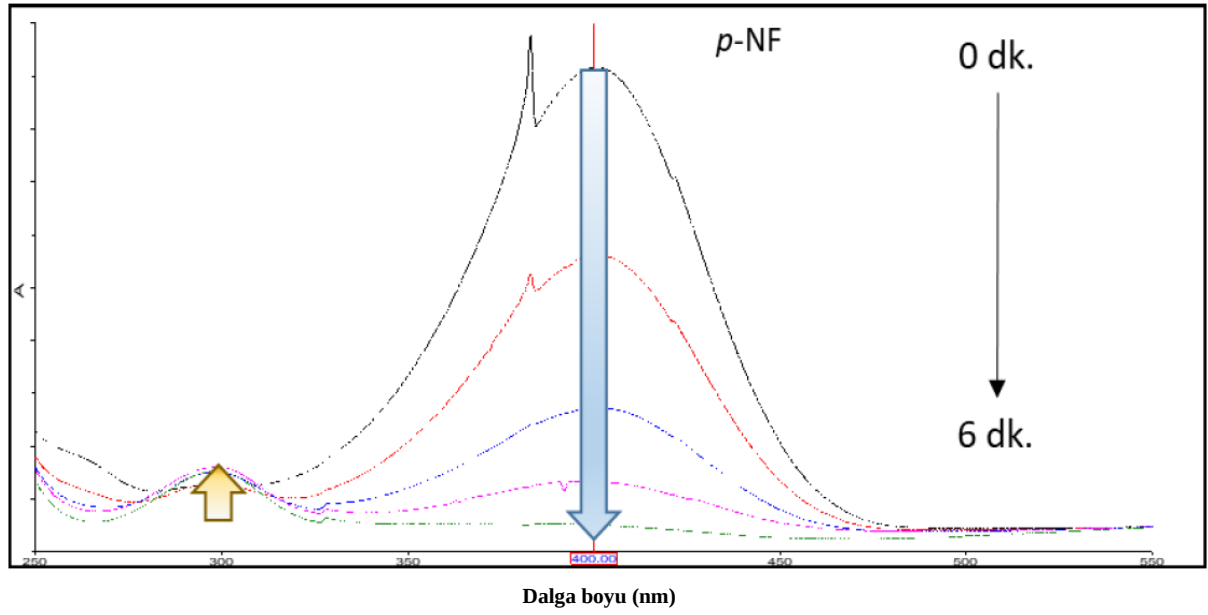


Şekil 4.19 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag) NP 2. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de ki UV-Vis absorbans ölçümleri incelendiğinde, Ag ve Au tuzlarının aynı kompozit sisteme aynı anda veya sırayla katılmaları sonucunda indirgeme reaksiyonundaki katalizör görevlerindeki farklılıklar görülmektedir. Grafikler incelendiğinde tuzların kompozit sisteme aynı anda eklenmesinin, sırayla eklenmesine göre ~%50 daha verimli olduğu görülmektedir. Fakat burada bu fark TEM görüntülerinde de görüldüğü gibi sırayla eklemede oluşan kompozit sistemdeki Ag tuzlarının yüzey alanlarının az olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



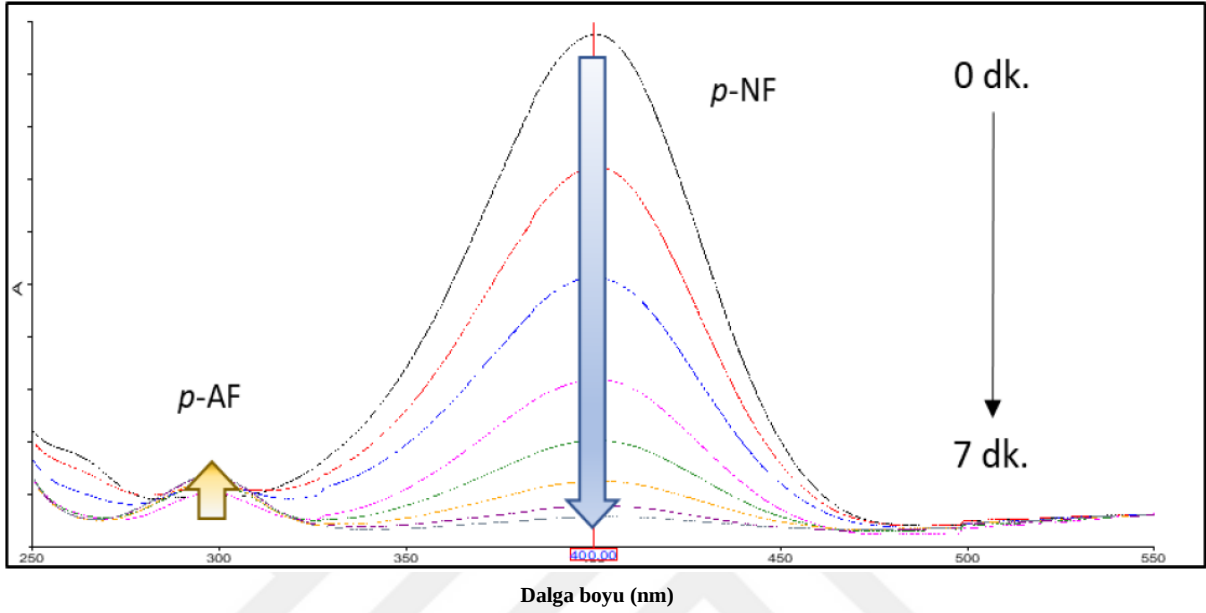
Şekil 4.20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP UV-Vis absorbans ölçümleri



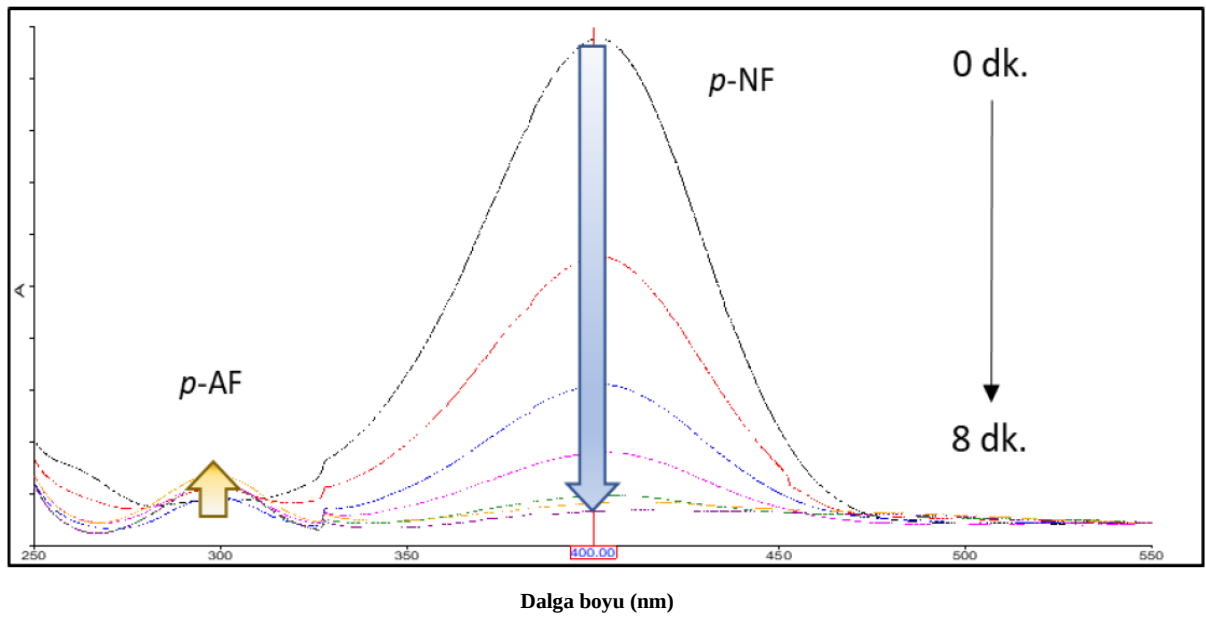
Şekil 4.21 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP UV-Vis absorbans ölçümleri

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 incelendiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) indirgeme reaksiyonu sonrası dış bir manyetik alan yardımı ile ortamdan uzaklaştırılan manyetik NP'lerin tekrar kullanılabilirliğine bakılmıştır.

Yapılan incelemeler sonrası NP'lerin tekrar tekrar kullanıldıklarında verimlerinde az da olsa bir kayıp olduğu fakat indirgeme reaksiyonlarında hala katalizör olarak kullanılabilir oldukları sonucuna varılmıştır.



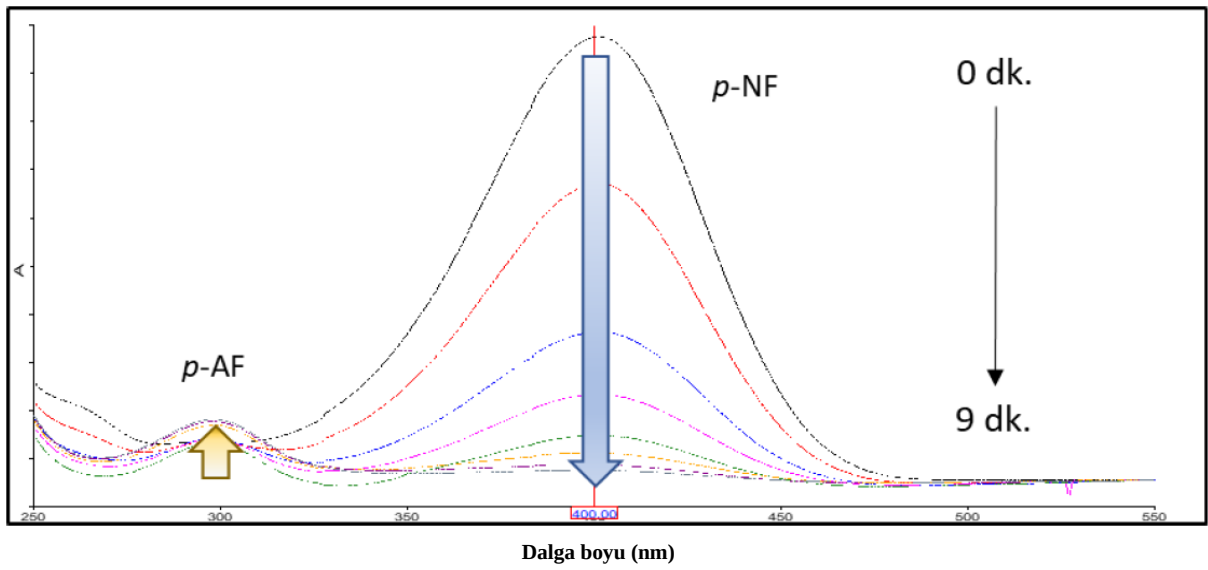
Şekil 4.22 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP 2. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri



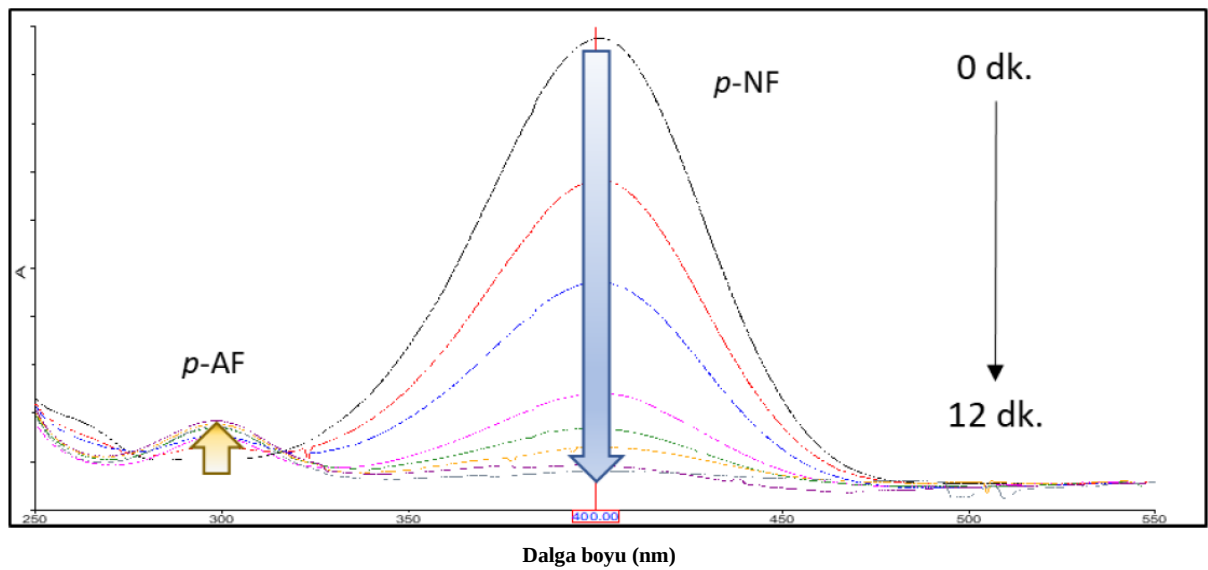
Şekil 4.23 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP 3. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 incelendiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Au-Ag indirgeme reaksiyonu sonrası dış bir manyetik alan yardımı ile ortamdan uzaklaştırılan manyetik NP'lerin tekrar kullanılabilirliğine bakılmıştır.

Yapılan incelemeler sonrası $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au-Ag) NP'lerinde olduğu gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Au-Ag NP'lerinin de tekrar tekrar kullanıldıklarında verimlerinde az da olsa bir kayıp olduğu fakat indirgeme reaksiyonlarında hala katalizör olarak kullanılabilir oldukları sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.24 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP 2. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri



Şekil 4.25 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ Ag-Au NP 3. tekrar UV-Vis absorbans ölçümleri

SONUÇ VE ÖNERİLER

İlk olarak kompozit sistemlere manyetik özellik kazandırmak amacıyla Fe_3O_4 nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Fe_3O_4 NP'lerin TEM ile boyut analizi yapılmış ve yaklaşık 10-15 nm arasında homojen bir dağılımda oldukları görülmüştür.

Fe_3O_4 NP'leri silika ile kaplanarak polimer sentezine olanak sağlayacak bir yüzey oluşturulmuştur. Oluşturulan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ modifiye edilmiş ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ yapısına dönüştürülmüştür. Modifiye edilmiş bu partiküller atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcısı olarak kullanılmak üzere $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Br}$ makrobaşlatıcısına dönüştürülmüştür. Son olarak atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile partikül yüzeyine PDMA zincirlerinin aşılması sağlanmış ve kompozit sistem oluşturulmuştur. Her aşamada TEM analizi yapılarak partikül boyutlarındaki artış takip edilmiştir.

Çekirdek yapısında bulunan Fe_3O_4 'ün en önemli özelliği olan manyetik oluşu NP'leri dış bir manyetik alan ile kolaylıkla yönlendirip, ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Yapılan denemelerde Fe_3O_4 'ün manyetik özelliğinin başarılı olarak çalıştığı ve katalizör olarak kullanılan NP'lerin ortamdan uzaklaştırılmasını kolaylaştırdığı görülmüştür.

Sentezlenen manyetit Fe_3O_4 NP'lerin Rietveld analiz sonucu (PXRD ile) incelendiğinde %100 manyetit olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'teki Rietveld analizleri incelendiğinde, integral alanların hesaplanması sonrası çekirdek/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PDMA}$ ve çekirdek/kabuk/kabuk yapılı $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ 'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

Sentezlenen yapıların farklılıklarını ortaya koymak için IR analizleri yapılmıştır. NP'lerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için TG-DTA ile karakterize edilmiştir. Genel olarak sentezlenen NP'lerin termal karakterizasyonu incelendiğinde her basamak için reaksiyonların başarılı olduğu, her basamakta artan bir şekilde kütle artışı olduğu ve planlanan yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.

Sentezler sonucunda elde edilen manyetik özellikli çekirdek/kabuk yapıları malzemeler betainlendikten sonra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ yapıları elde edilmiş ve bu yapılar yüzeylerinde Au ve Ag nanopartiküllerinin sentezlenmesi için uygun bir yüzey oluşturmuştur. Elde edilen metal yüklü $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-polimer}$ kompozitlerin dispersiyonları *p*-nitrofenol'ün *p*-aminofenol'e indirgenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Au/Ag) partiküllerinin katalitik inceleme için *p*-nitrofenol'ün *p*-aminofenol'e indirgeme reaksiyonu model olarak seçilmiştir. Katalitik inceleme için hazırlanan 35 μl 'lik çözeltilerinin UV absorbans sonuçlarına bakıldığında, bimetalik olarak sentezlenen nanopartiküllerin, monometalik olarak sentezlenen nanopartiküllere göre daha hızlı indirgeme reaksiyonunu gerçekleştirdiği UV absorbans sonuçlarında görülmektedir. Aynı zamanda manyetik özelliğinden dolayı dış bir manyetik alan uygulandığında kolaylıkla yönlendirilip bulunduğu ortamdan ayrılması saylanmaktadır. Bu sayede aynı manyetik numunenin tekrar kullanıla bilir olup olmadığına bakılmıştır. UV absorbans grafikleri incelendiğinden, aynı numunenin tekrar kullanılabilir olduğu Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te görüldüğü gibi indirgeme reaksiyonunda her ne kadar veriminde bir miktar kayıp olsa da kullanılabilir olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Bimetalik ve monometalik olarak sentezlenen manyetik nanopartiküller kendi içlerinde kıyaslandığımız zaman, Ag metal tuzu ile monometalik olarak sentezlenen manyetik nanopartikülün (Şekil 4.5), Au metal tuzu ile monometalik olarak sentezlenen manyetik nanopartiküle (Şekil 4.4) oranla daha hızlı indirgeme reaksiyonu verdiği görülmüştür. Bimetalik olarak sentezlenen nanopartiküllerin ise metal tuzları ile olan reaksiyonu sonucu metallerin yüzey alanlarının homojen olmadığı ve bu nedenden dolayı yüzey alanı daha fazla olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\beta\text{PDMA}$ (Ag-Au) (Şekil 4.20) daha hızlı katalizlediği sonucuna varılmıştır.

5. GELECEKTE PLANLANAN ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında yer almayan fakat çalışmalarına devam ettiğimiz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ manyetik nanopartikülünün sentezlerinin 4.1.8.'de TEM görüntüleri incelendiğinde başarılı olarak sentezlendiği görülmüştür.

Vücut içi ilaç taşınımı ve kontrollü ilaç salınımı konularında sentezlediğimiz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ manyetik nanopartikülünün uç grupları, taşınması istenen ilaca göre uygun polimerler ile modifiye edilip kompozit sistemin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Bu konu üzerine çalışmalar devam etmekte olup ilerleyen sürelerde konuya yönelik raporların hazırlanması hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Albayrak, A., Sıcaklığa Duyarlı Metakrilat Tabanlı Yeni Polimerler Sentezi ve Karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2012.
- Bajpai, A., K., Giri, A., Swelling Dynamics of A Macromolecular Hydrophilic Network and Evaluation of Its Potential for Controlled Release of Agrochemicals, Reactive and Functional Polymers, 2002, 53, 125-141.
- Bell C. L., Peppas N. A., Biomedical Membranes from Hydrogels And Interpolymer Complexes, Biopolymers II. Advances in Polymer Science, 1995.
- Birgersson, E., Li, H., Wu, S., Transient Analysis of Temperature-Sensitive Hydrogels, The Mechanics and Physics of Solids, 2007, 49, 1-22.
- Bromberg, L. E., Ron, E. S., Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, 1998, 31, 197–221.
- Bütün, V., Bennett, C. E., Vamvakaki, M., Lowe, A. B., Billingham, N. C., Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, Journal of Materials Chemistry, 1997, 7, 1693-1695.
- Bütün, V., Liu, S., Weaver, J. V. M., Bories-Azeau, X., Cai, Y., vd., A brief review of 'schizophrenic' block copolymers, Reactive & Functional Polymers, 2006, 66, 157-165.
- Bütün, V., Selective betainization of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties, Polymer, 2003, 44, 7321-7334.
- Buzoğlu, L., Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Biyolojik Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi, 2012.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Carrillo, F., Defays, B., Colom, X., Surface Modification of Lyocell Fibres By Graft Copolymerization of Thermo-Sensitive Poly-Nisopropylacrylamide, European Polymer, 2008, 44, 4020-4024.
- Chen, G. H., Hoffman, A. S., Temperature-Induced Phase Transition Behaviors of Random vs. Graft Kopolymers of N-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid, Macromolecular Rapid Kommun, 1995, 16, 175-182.
- Chen, W. Q., Wei, H., Li, S. L., Feng, J., Nie, J, vd., Fabrication of Star Shaped Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide-Cholic Acid Poly(E-Caprolactone) Kopolymers And Their Self Assembled Micelles As Drug Carriers, Polymer, 2008, 49, 3965-3972
- Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., vd., Living free-radical polymerization by reversible addition– fragmentation chain transfer: the RAFT process. Macromolecules, 1998, 31(16), 5559-5562.
- Chung, J. E., Yokoyama, M., Yamato, M., Aoyagi, T., Sakurai, Y., vd., Thermo-Responsive Drug Delivery From Polymeric Micelles Konstruced Using Block Kopolymers Of Poly(N-Isopropylacrylamide) And Poly(Butylmethacrylate), Kontrolled Release, 1999, 62, 115-127.
- Davis, K., Paik., Matyjaszewski, K., Kinetic Investigation of The Atom Transfer Radical Polymerization of Methylacrylate, Macromolecules, 1999, 32, 1767.
- Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X., Zhao, D., Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins, Journal of the American Chemical Society, 2008, 130, 28-29.
- Doncom, K. E. B., Willcock, H., O'Reilly, R. K., The direct synthesis of sulfobetaine-containing amphiphilic block copolymers and their self-assembly behavior, European Polymer Journal, 2017, 87, 497-507.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Ebara, M., Kotsuchibashi, Y., Uto, K., Aoyagi, T., Kim, Y. J., vd., 2014, Smart Hydrogels, Smart Biomaterials, 2014, 2, 9-65.
- Ghasemzadeh, M. A., Abdollahi-Basir, M.H., Babaei, M., Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell nanocomposite as an efficient and green catalyst for the multi-component synthesis of highly substituted chromeno[2,3-b]pyridines in aqueous ethanol media, Green Chemistry Letters and Reviews, 2015, 8, 40-49.
- Gündogan, N., Aslan, D. M., Okay, O., Non-Gaussian Elasticity of Swollen Poly(N-Isopropylacrylamide) Gels At High Charge Densities, European Polymer Journal, 2003, 39, 2209-2216.
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., Hydrogels: From Controlled Release to Ph-Responsive Drug Delivery, Drug Discovery Today, 2002, 7, 569–579.
- Hommel, H., Touhami, A., Legrand, A. P., Macromolecules Chemstiry, 1993, 194.
- Hu, J., Chen, G., Lo, I. M. C., Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, Water Research, 2005, 39, 4528-4536.
- Hu, J., Lo, M. C., Chen, G. H., 2004, Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle, Water Science & Technol, 50, 139-146.
- İlboğa, S., Termal Duyarlı Polimerlerin Davranışlarına Uç Grupların ve Çeşitli Polimerik Blokların Etkisinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, 2014.
- Kabra, B.G., Gehrke, S.H., Spontak, R.J., Microporous Responsive Hpc Gels 1. Synthesis 1nd Microstructure, Macromolecules, 1998, 31, 2166-2173.
- Kamigaito M., Audo T., Savamoto M., Metal Catalyzed Living Radical Polymerization, Chemical Reviews, 2001, 101, 3689-3745.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Kim, W. S., Bae, Y. H., Stimuli-Modulated Delivery Systems, Transport Processes in Pharmaceutical Systems, 1999, 14, 547-573.
- Koçak, G., Bütün, V., Synthesis and stabilization of Pt nanoparticles in core cross-linked micelles prepared from an amphiphilic diblock copolymer, Colloid and Polymer Science, 2015, 293, 3563-3572.
- Koçak, G., Tuncer, C., Bütün, V., pH-Responsive polymers. Polymer Chemistry, 2017, 8(1), 144-176.
- Koçak, G., Tuncer, C., Bütün, V., Stimuli-Responsive Polymers Providing New Opportunities for Various Applications. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 2020, 48(5), 527-574.
- Kratz, K., Hellweg, T., Eimer, W., Influence of Charge Density On The Swelling of Colloidal Poly(N-İsopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid) Microgels, Colloids And Surfaces, 2000, 170, 137-149.
- Kul D., Poli(Etilenoksit) Merkezli ve Poli(Tert-Bütilakrilat) Kabuklu Yıldız Şekli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2006.
- Liu, F., Tian, H., He J., Adsorptive performance and catalytic activity of superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ core-shell microspheres towards DDT, Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 419, 68-72.
- Liu, X., Tao, Y., Mao, H., Kong, Y., Shen, J., vd., Contstruction of magnetic-targeted and NIR irradiation-controlled drug delivery platform with $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au@SiO_2$ nanospheres, Ceramics International, 2017, 43, 5061-5067.
- Makino, K., Hiyoshi, J., Ohshima, H., Kinetics of Swelling And Shrinking of Poly(N-İsopropylacrylamide) Hydrogels At Different Temperatures, Colloids And Surfaces, 2000, 19, 197-204.
- Matyjaszewski, K., Advances in Catalytic Chain Transfer Polymerization Mediated, Macromolecular Symposia, 1998, 134, 105-118.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Matyjaszewski, K., Controlled Radical Polymerization, American Chemical Society, 1998, 685, 316-331.

Matyjaszewski, K., Controlled/Living Radical Polymerization: Progress In ATRP, NMP and Raft, American Chemical Society, 2000, 768, 234-247.

Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M., Observation and Analysis of A Slow Termination Process in The Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, Tetrahedron, 1997, 53, 15321.

Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Grezsta, D., Synthesis of Well-Defined Polymers by Controlled Radical Polymerization, Macromolecular Symposia, 1995, 98, 73-89.

Matyjaszewski, K., Koca, S., Gaynor, Nakagawa, Y., J.S.M. Wo Pat. 9801480. Us Pat.5, 789,487.

Matyjaszewski, K., Transition Metal Catalysis In Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, Chemistry Europe, 1999, 5, 3095–3102.

Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., Mcdermott, N. E., Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Copper(I) and Picolylamine Complexes, Macromolecules, 1999, 30, 8161.

Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Shukla, N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokala, B. B., & Pakula, T. Polymers at interfaces: using atom transfer radical polymerization in the controlled growth of homopolymers and block copolymers from silicon surfaces in the absence of untethered sacrificial initiator. Macromolecules, 1999, 32(26), 8716-8724.

Matyjaszewski, K., Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical Reviews, 2001, 101, 2921-2990.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- McCormack, C. L., Lowe, A. B., Aqueous RAFT polymerization: Recent developments in synthesis of functional water-soluble (Co) polymers with controlled structures. *Accounts of Chemical Research*, 2004, 37, 312-325.
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., Pergher, S. B.C., Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic, *Water Research*, 2004, 38, 3699-3704.
- Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., Dobson, J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics*, 2003, 36, 167–181.
- Patten, T. E., Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Advanced Materials*, 1998, 10, 901.
- Patten, T. E., Matyjaszewski, K., Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, *Accounts of Chemical Research*, 1999, 32, 895.
- Pelton, R., Temperature-Sensitive Aqueous Microgels, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85, 1-33.
- Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda., Metal-Catalyzed “Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arene Sulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 1996, 29, 3665.
- Qiu, Y., Park, K., Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 53, 321-339.
- Rathjen, C. M., Park, C., Goodrich, P. R., Walgenbach, D. D., The Effect of Preparation Temperature On Some Properties of A Temperature-Sensitive Hydrogel, *Polymer Gels And Networks*, 1995, 101-115.
- Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi 2015.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Schild, H. G., Poly(N-İsopropylacrylamide): Experiment, Theory And Application, Progress in Polymer Science, 1992, 17, 163-249.
- Shin, S., Jang, J., Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions, Chem Commun, 2007, 41, 4230-4232.
- Siegwart D., Kwon O. J., Matyjaszewski K., ATRP in The Design Of Functional Materials for Biomedical Applications, Progress In Polymer Science, 2012, 37, 18– 37.
- Song, J., Yu, R., Wang, L., Zheng, S., Li, X., Poly(N-vinylpyrrolidone)-Grafted Poly(N-İsopropylacrylamide) Copolymers: Synthesis, Characterization and Rapid Deswelling And Reswelling Behavior of Hydrogels, Polymer Accepted Manuscript, 2011, 30-38.
- Stöber, W., Fink, A., Bohn E. J., Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres In The Micron Size Range, Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26, 62-69.
- Taylor, L. D., Cerankowski, L. D., Preparation of Films Exhibiting A Balanced Temperature Dependence to Permeation By Aqueous Solutions- A Study of Lower Konsolute Behavior, Polymer Science, 1975,13, 2551-2570.
- Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M., Sawamoto, M., Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 1997, 30, 2249.
- Urry, D. W., Free-Energy Transduction In Polypeptides And Proteins Based On Inverse Temperature Transitions, Progress in Biophysics & Molecular Biology, 1992, 57, 23-25.
- Uysal, E. N., Sıcaklığa Duyarlı Polimerlerin Sentesi, Karakterizasyonu ve İlaç Salımında Kullanımının İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, 2017.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Wang, J. H., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., vd., Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349, 293-299.
- Wayland, B. B., Poszmik, G., Mukerjee, S. L., Living Radical Polymerization of Acrylates by Organokobalt Porphyrin Komplexes, *American Chemical Society.*, 1994, 116, 7943-7944.
- Yalaz, Y., pH Duyarlı Lateksilerin Sentezi ve Florometrik Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, 2006.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., vd., Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe_3O_4 Nanocrystals, *Science*, 2006, 314, 964-967.
- Yıldız, B., Isık, B., Kıs, M., Synthesis of Thermoresponsive Nisopropylacrylamide-N-Hydroxymethylacrylamide Hydrogels By Redox Polymerization, *Polymer*, 2001, 42, 2521-2529.
- Yorulmaz, E., Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2009.
- Zhang, J. M., Zhai, S., Zhai, B., An, Q., Tian, G., Crucial factors affecting the physicochemical properties of sol-gel produced $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ core-shell nanomaterials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64, 347-357.
- Zhang, J., Wang, Q., Wang, A., In Situ of Sodium Alginate/Hydroxyapatite Nanokomposite Beads as Drug-Controlled Release Matrices, *Acta Biomaterialia*, 2006, 6, 445-454.
- Zhang, X. Z., Lewis, P. J., Chu C. C., Fabrication and Characterization of A Smart Drug Delivery System: Microsphere In Hydrogel, *Biomaterials*, 2005, 26, 3299-3309.