

**TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI
SUDA ÇÖZÜNEBİLEN DİBLOK KOPOLİMERLERİN
STİRENİN ALKOLİK ORTAM
DİSPERSİYON POLİMERİZASYONUNDA
YENİ TİP DİSPERSANTLAR OLARAK KULLANIMI**

Rukiye Bengü KARABACAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA Anabilim Dalı
TEMMUZ 2006**

**THE USE OF WATER SOLUBLE
DIBLOCK COPOLYMERS BASED ON TERTIARY
AMINE METHACRYLATES AS NOVEL DISPERSANTS
IN DISPERSION POLYMERIZATION
OF STYRENE IN ALCOHOLIC MEDIA**

Rukiye Bengü KARABACAK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2006

**TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI SUDA ÇÖZÜNEBİLEN DİBLOK
KOPOLİMERLERİN STİRENİN ALKOLİK ORTAM DİSPERSİYON
POLİMERİZASYONUNDA YENİ TİP DİSPERSANTLAR OLARAK
KULLANIMI**

Rukiye Bengü KARABACAK

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
KİMYA Anabilim Dalı
FİZİKOKİMYA Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Vural BÜTÜN

TEMMUZ 2006

Rukiye Bengü KARABACAK' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Stirenin Alkolik Ortam Dispersiyon Polimerizasyonunda Yeni Tıp Dispersantlar Olarak Kullanımı” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

21 / 07 / 2006

Üye : Doç. Dr. Vural BÜTÜN (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler, poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDPA-PDMA), ve onların seçimli olarak quaternizlenmiş türevlerinin yeni tip dispersantlar olarak stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda kullanımıyla hemen hemen tek-düze partikül ebat dağılımlı (monodispers) polistiren (PS) latekslerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, lateks ebatları ve lateks ebat dağılımları üzerine, ön diblok kopolimer oranının, PDMA bloğun seçimli kuaternizasyonunun, stiren/stabilizör ve alkol/su oranı değişiminin etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Metanol, etanol, 1-propanol ve 1-bütanolde ön PDPA-PDMA diblok kopolimerin stabilizör olarak kullanılmasıyla sentezlenen PS latekslerin ebatları sırasıyla 1,3 µm, 2,0 µm, 2,2 µm and 2,4 µm olarak elde edilmiştir. Lateks ebatlarının beklendiği gibi, hem kopolimerdeki PDMA bloğunun uzunluğu ile hem de ortamda kullanılan stabilizör miktarıyla ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Literatür araştırmalarımıza göre stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerin ve katyonik-nötral diblok kopolimerlerin dispersant olarak kullanıldığına dair bir çalışma yer almamaktadır. Biz bu çalışmamızla, stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda ilk kez tersiyer amin metakrilatlara dayalı suda çözünebilir hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerin ve onların katyonik-nötral türevlerinin yeni tip dispersantlar olarak alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile dar-ebate dağılımlı PS lateks sentezinde kullanılabileceğini ortaya koymaktayız. Kimi durumlarda, PS lateksleri yüzeyindeki stabilizörlerden (PDPA-PDMA veya PDPA-BzPDMA) yıkama yoluyla santrifüj yardımıyla arındırılabilen ve yüzey aktif madde içermeyen lateksler elde edilebilmektedir.

Anahtar kelimeler: Dispersiyon polimerizasyonu, diblok kopolimerler, suda çözünebilir kopolimerler, dispersantlar, stabilizörler.

SUMMARY

Diblock copolymers based on tertiary amine methacrylates, namely poly[2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate]-b-[poly(2-dimethylamino)ethyl methacrylate] (PDPA-PDMA), and their cationic derivatives obtained via selectively quaternization of the tertiary amine residues of the PDMA block in PDPA-PDMA diblock copolymer were successfully used as novel dispersants in dispersion polymerization of styrene in alcoholic media to get near-monodispers polystyrene latexes. In this study, the effect of various parameters, such as block copolymer compositions of the precursor PDPA-PDMA diblock copolymer, selective quaternisation of PDMA block and variation of both styrene/stabiliser and alcohol/water ratios, on latex diameter and the latex size distribution were investigated systematically. The particle sizes of the latexes synthesized in methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol were 1.3 μm , 2.0 μm , 2.2 μm and 2.4 μm , respectively. The latex diameters were conversely depended on not only the composition of PDMA block in the PDPA-PDMA diblock copolymer but also the amount of stabilizer used in the PS latex synthesis as expected. As far as we know, there is no report in the literature on the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media by using neither double hydrophilic block copolymers nor cationic-neutral water soluble diblock copolymers. Here in, we report for the first time that tertiary methacrylate based water-soluble double hydrophilic diblock copolymers and their cationic derivatives can be used as novel dispersants in the synthesis of near-monodisperse PS latexes in alcoholic media by using dispersion chemistry. In some cases, the steric stabilizers (PDPA-PDMA or PDPA-BzDMA) have been removed from latex surface during centrifugation which results with soap-free latexes.

Keywords: Dispersion polymerization, diblock copolymers, water soluble copolymers, dispersants, stabilizers.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesini sağlayan, çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, destekleyen, yanımda olan ve en önemlisi bana bu fırsatı sunan danışmanım sayın Doç. Dr. Vural BÜTÜN'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım sırasında tüm kalbiyle yanımda olan eşim Volkan KARABACAK'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından (Proje No: 105T236) desteklenmiştir.

Bu tez aileme atfedilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. SUDA ÇÖZÜNÜR POLİMERLER	2
2.1. Homopolimerler	4
2.1.1. İyonik olmayan suda çözünür polimerler	4
2.1.1.1. Poli(vinil alkol)	4
2.1.1.2. Poli(etilen oksit)	4
2.1.1.3. Poli(N-vinilpirolidon)	5
2.1.2. Anyonik suda çözünür polimerler	5
2.1.2.1. Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)	5
2.1.2.2. Poli(stirensülfonik asit)	5
2.1.3. Katyonik suda çözünür polimerler	6
2.1.3.1. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]	6
2.2. Blok Kopolimerler	6
2.2.1. Hidrofilik-hidrofobik suda çözünür diblok kopolimerler	7
2.2.1.1. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]- <i>b</i> -poli[metil metakrilat]	7
2.2.1.2. Poli(etilen oksit)-poli(stiren)	8
2.2.2. Hidrofilik-hidrofilik suda çözünür diblok kopolimerler	9

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2.1. Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Diblok Kolimerler	9
<i>Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]</i>	10
<i>Poli[2-(dimetilamino)etilmetakrilat]-b-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]</i>	11
<i>Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]</i> ..	11
<i>Poli[metakrilik asit]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]</i>	12
2.2.2.2. Nötr çift hidrofilik diblok kopolimerler	12
<i>Poli(etilen oksit)-b-poli(propilenoksit)</i>	12
2.3.1. Tersiyer amin metakrilatlara dayalı blok kopolimerlerinin seçimli kuaternizasyonu	13
2.4. Polielektrolitler	14
2.4.1. Polielektrolitlerin izolasyonu ve muhafaza edilmesi	16
2.4.2. Genel sentetik anyonik polielektrolitler.....	16
<i>Poli(akrilik asit)</i>	16
<i>Poli(metakrilik asit)</i>	17
<i>Poli(fosforik asit)</i>	17
2.4.3. Genel sentetik katyonik polielektrolitler.....	17
<i>Poli(etilen imin)</i>	17
<i>Poli(vinil amin)</i>	18
<i>Poli(4-vinil piridin)</i>	18
<i>Poli(4-vinil-N-alkil-piridinyum) tuzları</i>	18
<i>Poli(dimetildiallilamonyum klorid)</i>	18
3. POLİMERİZASYON KİMYASI	18
3.1. Living Zincir Polimerizasyonu	18
3.1.1. Grup transfer polimerizasyonu	20
3.2. Heterojen Polimerizasyon Prosesleri	21
3.2.1. Kolloidal parçacıkların stabilizasyonu.....	22
3.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu.....	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu	24
3.2.4. Dispersiyon polimerizasyonu	25
3.2.4.1. Dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan çözücüler	28
3.2.4.2. Diblok kopolimerlerin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılması.....	29
3.2.4.3. Parçacık stabilizasyon mekanizması.....	31
3.2.4.4. İlgili çalışmalara örnekler	35
3.2.5. Çökelme (precipitation) polimerizasyonu	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. Materyaller.....	39
4.1.1. Çözücüler	39
4.1.2. Monomerler	39
4.1.3. Başlatıcı madde.....	40
4.1.4. Stabilizörler.....	40
4.2. GTP ile Diblok Kopolimer Sentezi.....	40
4.3. PDPA-PDMA Diblok Kopolimerinin DMA Bloklarının Seçimli Kuaternizasyonu	42
4.4. Polistiren (PS) Latekslerinin Hazırlanması	43
4.5. PS Lateks Karakterizasyonu	45
4.5.1. Dinamik ışın saçılması (DLS).....	45
4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu.....	49
4.5.3. IR spektroskopisi	49
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	50
5.1. PDPA-PDMA Diblok Kopolimer Stabilizörünün Blok Bileşiminin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi.....	50
5.2. Stiren/Stabilizör Oranının PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi	54
5.3. Çözücü Tipinin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi.....	55

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

5.4. Reaksiyon Ortamına Su İlave Edilmesinin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi	60
5.5. Stabilizör Olarak PDPA-BzPDMA Kullanılmasının PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi	64
6. YORUM	70
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

- Şekil 1.** DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapılarının şematik gösterimi (PDMA-PDPA, PDMA-PDEA, PDPA-PMEMA diblok kopolimerleri). 10
- Şekil 2.** DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin PDMA bloklarının seçimli kuaternizasyonu için reaksiyon şeması..... 14
- Şekil 3.** MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması..... 21
- Şekil 4.** Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Kawaguchi and Ito, 2005). 27
- Şekil 5.** Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda parçacıkların, diblok kopolimerler tarafından stabilizasyonunun şematik gösterimi..... 29
- Şekil 6.** Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan [2-(diizopropilamino)etil metakrilat-b-2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDPA-PDMA) diblok kopolimer stabilizörünün molekül formülü. 31
- Şekil 7.** Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi. 32
- Şekil 8.** Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcının (AIBN) molekül formülü. 40
- Şekil 9.** Bir bloğu seçimli olarak kuaternize olmuş blok kopolimerin şematik gösterimi. 43
- Şekil 10.** Dispersiyon polimerizasyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi. 44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

Şekil 11. Geleneksel 90° dinamik ışın saçılması (DLS) cihazının şematik gösterimi....	46
Şekil 12. (a) Küçük, zayıf saçılma veren numuneler ve (b) konsantre, saydam olmayan numuneler için ölçüm pozisyonlarını gösteren şematik diyagram.	48
Şekil 13. Malvern ALV/CGS-3 compact goniometer sistem ve bu sistemin bileşenleri.....	49
Şekil 14. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizördeki hidrofilik blok bileşiminin etkisini gösteren grafik.....	51
Şekil 15. Farklı bileşimlerde PDMA içeren PDPA-PDMA blok kopolimer stabilizörleri kullanılarak sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.	53
Şekil 16. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine % stiren/stabilizör oranı değişiminin etkisini gösteren grafik.....	55
Şekil 17. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine alkol tipinin etkisini gösteren grafik.	56
Şekil 18. Farklı alkol ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve PDPA-PDMA stabilizörünün IR spektrumları.....	57
Şekil 19. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak metanol (a) ve etanolde (b) dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.	58
Şekil 20. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak propanol (a) ve bütanolde (b) dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

- Şekil 21.** Lateks parçacık büyüklüğü üzerine ortama su ilavesinin etkisini gösteren grafik..... 61
- Şekil 22.** Farklı oranlarda su içeren alkol-su ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve kullanılan PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörünün IR spektrumları. 62
- Şekil 23.** PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, metanolde ve MeOH-su (su: %5) ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri..... 63
- Şekil 24.** PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, MeOH-su (su: % 10) ortamında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüsü. 64
- Şekil 25.** (a) PDPA-PDMA (VB375) ve (b) PDPA-BzPDMA (RT18) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak MeOH ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri..... 66
- Şekil 26.** PDPA-PDMA stabilizörü kullanılarak sentezlenen RT20, RT13 kodlu PS latekslerinin, VB375 kodlu lineer PDPA-PDMA stabilizörünün ve lineer PS homopolimerinin IR spektrumları. 68
- Şekil 27.** PDPA-BzPDMA stabilizörü kullanılarak sentezlenen RT19, RT22 kodlu PS latekslerinin, RT18 kodlu lineer PDPA-BzPDMA stabilizörünün ve lineer PS homopolimerinin IR spektrumları. 69
- Şekil 28.** Yüzeyi katyonik yüklü latekslerin eksi yüklü silika ile etkileşiminin gösterimi. 71

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. GTP ile sentezlenen PDPA-PDMA diblok kopolimerlerin GPC ve proton NMR verileri.....	42
Tablo 2. Farklı oranlarda PDMA bloğu içeren PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,5 g) ile elde edilen PS latekslerinin çapları, partikül dağılımları, zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, MeOH/su: 47,5 / 2,5, S: 5 ml).	51
Tablo 3. MeOH ortamında, farklı konsantrasyonlardaki PDPA-PDMA (%18/82) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları ve zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, MeOH: 50 ml, S: 5 ml).....	54
Tablo 4. PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörü (1 g) ve farklı alkol ortamları kullanılarak, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları ve zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, Alkol: 50 ml, S: 5 ml).....	56
Tablo 5. PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörü (1 g) ve farklı oranlarda su içeren MeOH-Su ortamlarında, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları, zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, S: 5 ml).	60
Tablo 6. PDPA-PDMA ve PDPA-BzPDMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,5 g) varlığında stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları, zetapotansiyelleri ve polimerizasyon şartları (AIBN: 0,08 g, S: 5 ml).	65

KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	Azo-izo-bütironitril
ADVN	2,2'-Azobis(4,4-dimetilvaleronitril)
DMA	2-(Dimetilamino)etil metakrilat
DPA	2-(Diizopropilamino)etil metakrilat
GPC	Gel Permeation Chromatography
HEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
MMA	Metilmetakrilat
PDMA	Poli[(2-(dimetilamino)etil metakrilat)]
PDPA	Poli[(2-(diizopropilamino)etil metakrilat)]
PS	Polistiren
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
PAA	Poli(akrilik asit)
PEI	Poli(etilen imin)
PVSA	Poli(vinilsülfonik asit)
PMAA	Polimetakrilikasit
PVAm	Polivinilamin
PDPA-PDMA	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]
PDPA-BzPDMA	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-b-[benzillenmiş-poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat)]

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

HEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
TBA	t-Bütil alkol
PEtOZO	Poli(2-etil-2-oksazolin)
SEM	Taramalı elektron mikroskop (Scanning Electrone Microscope)
THF	Tetrahidrofur
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
CMC	Kritik miselleşme konsantrasyonu
Rpm	Dakikadaki dönme sayısı (revolutions per minute)

1. GİRİŞ

Son yıllarda polimer dispersiyonları yapıştırıcı, yüzey örtücü, mürekkep ve biyomedikal uygulamalar (Yasuda et al., 2001) gibi birçok alanın yanı sıra kalibrasyon standartları ve kromatografik ayırım işlemleri gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılmalarından dolayı büyük bir ilgi görmektedir (Kobayashi et al., 1990; Kim et al., 1996; Ho et al., 1997; Lacroix-Desmazes and Guillot, 1998; Sàenz and Asua, 1996). Bu uygulamaların çoğu için ebat kontrolü (dar ebat dağılımı) çok büyük öneme sahiptir (Song et al., 2004). Heterojen fazlı polimerizasyonlar olan, emülsiyon (sulu ortam), dispersiyon (polar ve/ya apolar ortam) ve süspansiyon (sulu ortam) polimerizasyonları geniş bir aralıkta ebata sahip polimer parçacıklarının hazırlanması için kullanışlı tekniklerdir (Awan et al., 1996a; Awan et al., 1996b). Emülsiyon polimerizasyonu genellikle nano partiküller (lateksler) üretilirken, süspansiyon polimerizasyonu nispeten daha büyük (milimetre boyutunda) parçacıklar elde edilebilmektedir. Diğer taraftan dispersiyon polimerizasyonu ise, tek basamakta emülsiyon-süspansiyon teknikleriyle üretilen lateks çapları arasında bir çapa sahip (1 ile 15 μm) polimer parçacıklarının hazırlanabilmesini mümkün kılmakta ve bu özelliğinden dolayı bir çok bilim adamının bu tekniğe yönelmesini sağlamaktadır (Yasuda et al., 2001).

Dispersiyon polimerizasyonu alanında yapılmış daha önceki çalışmalar Barrett tarafından özetlenmiştir (Barrett, 1975). Dispersiyon polimerizasyonu, ortamda uygun bir sterik stabilizörün varlığında, başlangıçta homojen (tek faz) bir reaksiyon karışımında lateks parçacıklarının oluşumunu sağlayarak diğer heterojen polimerizasyon tekniklerinden ayrılmaktadır. Başlangıç aşamasından sonra çözelti içerisindeki polimer molekülleri parçacık saldırısının yer aldığı noktadaki kritik büyüklüğe kadar büyümektedirler. Seçilmiş olan çözücü şu üç standardı taşımalıdır: *i*) Monomeri iyi çözen, *ii*) elde edilen polimeri çözemeyen ve *iii*) stabilizör içinse seçimli bir çözücü özelliğinde olmalıdır. Dispersiyon polimerizasyonu parçacıkların hazırlanması için genel olarak dört tipte stabilizör kullanılmaktadır. Bunlar, homopolimerler, graft, blok kopolimerler (AB tipi diblok ve ABC tipi triblok) ve makromonomerlerdir. Bu polimerik yüzey aktif maddeler fiziksel etkileşimler yoluyla

polimer parçacıklarının yüzeyleri üzerine adsorbe olmaktadır (Awan et al., 1996a; Awan et al., 1996b).

2. SUDA ÇÖZÜNÜR POLİMERLER

Suda çözünür polimerler nükleik asit, protein ve polisakkaritler gibi biyopolimerler ve poli(vinil alkol), poli(etilenoksit) ve poli(akrilonitril) gibi sentetik makromolekülleri kapsamaktadır. Çoğu önemli suda çözünür polimer doğal kaynaklardan sağlanmaktadır. Bunlar nişasta, ağaçlardan sızan reçineler (arap sakızı), tohum reçinesi (guar, carob) ve mikrobiyal reçineler (skleroglukan gibi), polisakkaritler ve albümin, kazein, glüten ve jelatin gibi proteinleri içine almaktadır. Diğerleri onları suda çözünür hale getirmek için değiştirilen doğal (özellikle selüloz eterleri: metil-, hidroksietil-, hidroksipropil-, karboksimetil-) polimerler ve nişasta türevleridir (nişasta asetat, hidroksietil nişasta) (Budd, 1996). Sentetik suda çözünür polimerler endüstriyel alanda sayısız uygulama alanına sahiptir. Örneğin kozmetik endüstrisinde şampuanlar ve sıvı makyaj malzemelerinde emülsiyonlar için süspansiyon ajanı, pigmentler içinse dispersant olarak kullanılmaktadır (Baines, 1995).

Bir polimerin suda çözünebilmesi için bu polimerin $-C=O$, $-OH$, NH_2 , $-NHR_2$, $-NH_2R$, $-NHR_3$, $-CONH_2$, $-CH_2CH_2O-$, $COOH$, $-SO_3H$ gibi polar gruplara sahip olması gerekmektedir. Ayrıca bu polimerlerin sudaki yapısı üzerine pek çok etkiler söz konusu olup, son derece karmaşık ve çözünme davranışı şartlara bağlı olarak oldukça hassaslık göstermektedir (Budd, 1996). Suda çözünür birçok nötral polimer, çözelti sıcaklığı arttırıldığında, sulu çözümlerden ayrışmakta yani çökmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak değişen çözünürlük, ısıtma işlemi sonucu polar grupların dehidrasyonundan kaynaklanmaktadır. Çökmenin gözlemlendiği sıcaklığa bulanıklaşma noktası (cloud point) denir. Yine ortama ilave edilen elektrolitlerin etkisi ile de çözünürlükte değişimler gözlemlenmektedir. Bir diğer önemli faktör ise çözelti pH'ıdır. Kimi polimerler tüm pH değerlerinde çözünür nitelik gösterirken kimileri ise pH ile değişen çözünürlüğe sahiptir.

Suda çözünür polimerlerin avantajlarından biri de geri dönüşüme elverişli olmalarıdır. Bu uygulama kağıt kaplamada kullanılmaktadır. Geçmişte her ne kadar suda çözünmeyen yüzey örtücülerle kaplanan kağıdın (yumurta kartonları için kullanılan kağıtlar gibi) az bir derecede geri dönüşümü sağlanmış olsa da, suda çözünür polimerlerle kaplanan kağıtlar yüzey örtücülerden ayrılabilen ve daha yüksek derecede bir kağıt hamuruna dönüştürülebilmektedir (Lo et al., 1993).

Suda çözünür polimerlerin bir çok uygulaması, polimerlerin çözünürlük derecesiyle saptanmaktadır. Bir polimerin su içindeki çözünme derecesi, bir polimer birçok uygulama alanında kullanılabilir diye, polimer ürünündeki oluşumun değişimiyle ayarlanabilmektedir.

Suda çözünür polimerler materyal olarak kullanılabilirler. Fakat çoğu uygulamaları çözelti içerisindeki özelliklerine dayanmaktadır ki bu özellikleri, sulu bir ortamın reolojisini değiştiren ve çözüldüden, parçacık ve yüzeylere adsorbe olabilme kabiliyetleridir. Polimer moleküllerinin reolojik özelliklerine bakıldığında, bu maddelerin hidrodinamik hacimlerinin bir sonucu olarak viskoziteyi arttırdıkları görülmektedir. Bunun yanında viskozite, moleküller arasındaki etkileşimle de artabilmektedir (Budd, 1996).

Suda çözünen polimerler yüzeyler üzerine adsorbe olabilmektedirler. Çoğu ürün, bir fazı yaklaşık 1 nm ile 10 µm büyüklük aralığında dağılıma sahip olan kolloid yada daha büyük parçacıkların dispersiyonlarıdır. Dispers haldeki bir parçacığın yüzeyi üzerine bir polimerin adsorbe olabilmesi, polimerin doğasına ve şu iki şarta bağlıdır: (1) Stabilizasyonla parçacıkların birlikteliği ve çökmesi önlenmeli (boyalarda, kozmetik ürünlerinde, deterjanlarda ve ilaçlarda vb.) ya da (2) parçacıklardaki kümelenmenin ortamdan daha kolay ayrılması sağlanmalıdır.

Suda çözünür polimerler, iyonik olmayan ya da sulu çözelti içerisinde anyonik yada katyonik karakter gösteren iyonlaşabilen gruplara sahip polielektrolit özelliklerine sahiptirler.

Son yıllarda hidrofilik-hidrofobik ya da hidrofobik-hidrofobik suda çözünür diblok kopolimerlere akademik açıdan yoğun bir ilgi söz konusudur. Genellikle hidrofobik

bileşen önemli ölçüde bir yüzey aktiflik gösterdiğinden, çoğu suda çözünür diblok kopolimer, etkili birer stabilizör, emülsiyon ve/ya dispersiyon yapıcı ajan olarak kullanılmaktadır (Baines, 1995).

2.1. Homopolimerler

2.1.1. İyonik olmayan suda çözünür polimerler

2.1.1.1. Poli(vinil alkol)

Poli(vinil alkol) (PVA) ticari olarak, monomer vinil alkolün tautomeri asetaldehite bağlı olarak kararsız olmasından dolayı poli(vinil asetat)ın (PVAc) hidroliziyle üretilmektedir (Capon et al., 1987). PVAc, genelde serbest radikal kimyası kullanılarak sentezlenmektedir. Bu yolla elde edilen polimerler nispeten büyük molekül ağırlık dağılımlıdır (M_w/M_n ~ 2-3). Son zamanlarda bazı araştırma grupları, korunmuş monomerler (örneğin, benzil vinil eter ve t-bütil vinil eter) kullanarak, living katyonik polimerizasyonla dar dağılımlı PVA'nın kontrollü sentezini gerçekleştirmişlerdir (Aoshima et al., 1993).

PVA'nın sudaki çözünürlüğü, polimerizasyon derecesine ve hidroliz derecesine bağlıdır. Örneğin, % 2-3 mol oranında asetat gruplarının varlığı 40-60 °C'deki çözünürlükte belirgin değişime neden olmaktadır. Tam olarak hidroliz olmuş PVA, zayıf çözünürlük göstermektedir; fakat % 97 hidrolize olmuş PVA, tam çözünürlük göstermektedir.

2.1.1.2. Poli(etilen oksit)

Poli(etilenoksit) (PEO), suda çözünen polimerler içerisinde iyi bilinen ve üzerinde yoğun olarak çalışılan bir polimerdir. Etilen oksit, halka açılması anyonik polimerizasyon yoluyla polimerleştirilebilmektedir. PEO, suda ve çeşitli organik çözücülerde kolayca çözünebilme özelliğine sahiptir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla değişkenlik göstermektedir. Bulanıklaşma noktası yaklaşık olarak 96 ± 3°C civarında olup bu değer moleküler ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Moleküler ağırlığındaki artış ile bulanıklaşma noktası düşmektedir (Bütün, 1999).

2.1.1.3. Poli(N-vinilpirolidon)

Poli(N-vinilpirolidon) (PVNP) iyonik olmayan suda çözünür bir polimerdir ve Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gibi farklı tuzların katılmasıyla sulu çözeltiden çökmektedir. Çok kolay nem çeken bir polimer olup, her bir monomer birimi başına 0,5 mol su bulundurabilir. N-vinilpirolidon, başlatıcı olarak azo-izo-bütironitril yada hidrojen peroksit kullanılarak serbest radikal kimyası ile polimerleştirilebilir (Kjenllander, 1982). PNVP, kalınlaştırıcı, emülsiyon stabilize edici ve uyuşturucu niteliklerinden dolayı kozmetikte geniş bir uygulama alanına sahiptir.

2.1.2. Anyonik suda çözünür polimerler

2.1.2.1. Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)

Poli(akrilik asit)'in (PAA) akrilik asit monomerinin serbest radikal polimerizasyonu yada poli(alkilakrilat)ların geri koruma yöntemiyle (hidroliziyle) sentezlenmektedir. Zayıf bir asittir. $\text{pH} > 3$ iken sulu çözelti içerisinde iyonlaşamaz ve çözünmez, pH 'ın artırılmasıyla iyonlaşma ve dolayısıyla çözünme görülmektedir.

Poli(metakrilikasit) (PMAA) direkt olarak metakrilik asitten hazırlanabilmektedir. Son yıllarda birçok araştırma grubu, korunmuş polimerler kullanarak living tekniklerle dar moleküler ağırlık dağılımlı PMAA'yı sentezlemiştir (Rannard et al., 1993). PMAA hızla nem absorplama özelliğine sahiptir. PMAA tekstilde, kozmetikte ve kağıt yapımında kullanılmaktadır. Kozmetikte inceltici ajan olarak ve pigmentleri dağıtmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.2. Poli(stirensülfonik asit)

Stirensülfonik asit monomerinin serbest radikal çözelti polimerizasyonu yada çoğunlukla polistirenin sülfolanmasıyla sentezlenmektedir. Sulu çözelti içerisinde tamamıyla iyonlaşabilen kuvvetli bir asittir. Katı poliasit oldukça higroskopik (nem çeken), reaktif ve saklamada bozunmaya elverişlidir. Bu nedenle PSSA, Na^+ yada K^+ tuzu halinde saklanmalıdır.

2.1.3. Katyonik suda çözünür polimerler

2.1.3.1. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDMA), tersiyer amin gruplarının protonlanabilmesinden dolayı hem nötr hem de asidik pH'ta suda çözünebilen zayıf bir polibazdır. Yüksek M_n 'li PDMA'nın çözelti sıcaklığı 32 °C'nin üzerine çıkarıldığında çözünmez hale gelmektedir. Kuaternize haldeyken bulanıklaşma gözlenmez ve katyonik polimer 100 °C'ye kadar çözünür halde kalmaktadır (Bütün, 1999). Birçok araştırmacı DMA'ya dayalı iyi tanımlanmış oldukça dar dağılıma sahip kopolimerlerin sentezini açıklamışlardır. Bunlardan Hoogeveen ve arkadaşları, DMA ve 2,3-dihidroksipropil metakrilat (DHPM)'den oluşan diblok kopolimer serisinin sentezi ile bunların adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Bu kopolimerler, DHPM birimleri için koruma grubu olarak kullanılarak, klasik anyonik polimerizasyon yoluyla sentezlenmişlerdir.

DMA, monomerinin direkt olarak polimerizasyonu ya da polimerizasyondan sonra DMA ünitelerinin modifikasyonu ile, kuaternize DMA'ya dayalı kopolimer sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Yasuda ve grubu, alkil bromür ile kuaternizlenmiş bir seri DMA monomerini, 60 °C'de sulu ortamda ve benzende polimerleştirmişlerdir (Yasuda et al., 1993).

Armes ve çalışma grubu, GTP yoluyla PDMA-PMMA blok kopolimerlerinin bir serisini hazırlamış ve alkollü ortamda stirenin dispersiyon polimerizasyonunda sterik stabilizör olarak etkilerini incelemiştir (Baines et al., 1996a; Baines et al., 1996b). Bu hidrofilik-hidrofobik diblokların sulu çözelti içerisindeki çözelti davranışları statik ışın saçılması (SLS), dinamik ışın saçılması (DLS) ve analitik ultra santrifüj yardımıyla incelenmiştir (Baines et al., 1996c).

2.2. Blok Kopolimerler

Günümüzde, blok kopolimerlerin, biri blok için iyi bir çözücü iken diğeri için iyi olmayan bir çözücü özelliğindeki seçimli bir çözücü içerisinde tipik amfifiller olarak davrandıkları iyi bilinmektedir. Böylece kritik miselleşme konsantrasyonundan (CMC)

daha düşük bir konsantrasyonda, çözücünün yüzey geriliminde karakteristik bir değişime yol açan hava/çözücü ara yüzeyini doyurmaya yönelik bir eğilim gösterebilmektedirler. CMC noktasından daha yüksek konsantrasyonlarda, kopolimer molekülleri, çözünür blokların esnek saçakları tarafından sarılmış, az yada çok şişmiş durumdaki çözünmeyen bloklar tarafından oluşturulan çekirdeği içeren miseller oluşturmak için tersinir olarak agregat oluşturmaktadırlar (Riess and Labbe, 2004).

2.2.1. Hidrofilik-hidrofobik suda çözünür diblok kopolimerler

Hidrofilik–hidrofobik blok kopolimerler, herhangi bir ilave yüzey aktif madde gerektirmeden sulu ortam içerisinde direkt olarak çözünebilmektedirler. Bu yüzden hidrofilik–hidrofobik blok kopolimerler lateks teknolojisinde polimerik yüzey aktif maddeler olarak özel bir ilgi görmektedirler (Riess and Labbe, 2004). Buna örnek olarak PDMA-PMMA, PEO-PS, PAA-PS, PMA-PS verilebilir.

2.2.1.1. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-*b*-poli[metil metakrilat]

2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA), tekstil sektöründe, pigment dispersiyonu, hidrojeller ve DNA kompleksleşmesinde sentetik vektörler gibi potansiyel uygulamalarından dolayı, hidrofilik özellikteki ilginç bir monomerdır. Kuaternize olmuş DMA monomerine dayalı katyonik kopolimerler, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra şehirsal atık akıntılar ve kağıt yapımı endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. PDMA homopolimeri düşük pH'ta tersiyer amin gruplarının protonlanmasından dolayı zayıf katyonik bir polielektrolit ($pK_a = 7,0 \pm 0,5$) olarak suda çözünebilmektedir. pH 8 ve 8'in üstüne çıktığında PDMA homopolimeri oldukça az ya da hiç yük yoğunluğuna sahip değildir ve bu polimerin sudaki çözünürlüğü yalnızca hidrojen bağı ile sağlanmaktadır. Bu şartlar altında nötral PDMA zincirleri sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı sergilemektedirler ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak bulanıklaşma noktası (cloud point) gözlenmektedir (Bütün et al., 1997b; Bütün, 1999). DMA monomeri iyonlaşabilen proton içermediğinden ikinci bir monomer ilavesiyle, DMA'ya dayalı iyi tanımlanmış blok kopolimerler, dar moleküler ağırlık dağılımlarına olanak sağlayan grup transfer polimerizasyonu (GTP) (Vamvakaki et al., 2001; Bütün et al., 1997a) ve anyonik polimerizasyonla kolayca sentezlenebilmektedir.

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-*b*-poli[metil metakrilat] (PDMA-PMMA) diblok kopolimerleri, oil-in-water sistemlerinin hazırlanmasında kullanılan, mikrometreden daha küçük boyutlardaki yüklü latekslerin sentezinde, sterik stabilizör olarak kullanılmışlardır (Amalvy et al., 2003). PDMA-PMMA diblok kopolimeri grup transfer polimerizasyonu (GTP) mol ağırlığı ve komonomer oranı çok iyi kontrol edilerek sentezlenmiştir. Ayrıca Isaure ve arkadaşları (2004) dal yapıcı ajan olarak etilenglikol dimetakrilat kullanarak kontrollü/living polimerizasyonlar yoluyla dallı poli(metil metakrilat)'ın (PMMA) sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Oil-in-water sistemlerinin hazırlanması için kullanılan PDMA-PMMA diblok kopolimerinde PMMA bloğu lateks yüzeyine adsorbe olurken, ortamda çözünen PDMA bloğu sterik stabilizör olarak hareket etmekte ve sonuçta iyi bir koloidal stabilite elde edilmektedir. Burada PDMA-PMMA'nın hidrofilik karakteri çözelti pH'ının kontrolüyle sağlanmaktadır. pH 8'in yukarısında nötral haldeki DMA birimleri proton kaybetmekte ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak 32 ile 45 °C dereceler civarında sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı sergilemektedirler. Bu durumda zayıf bir hidrofilik özellik göstermektedirler. Protonlanmış PDMA homopolimeri yalnızca sulu çözelti içerisinde çözünebilmekteyken, nötral haldeki PDMA homopolimeri, toluen ve n-heksan gibi geniş bir aralıktaki polar olmayan çözücüler içerisinde de çözünebilmektedir. Böylece, yağ-su ara yüzeyinde sterik olarak stabilizlenmiş lateks parçacıklarının adsorpsiyonunun pH'a-bağlı olması beklenmektedir (Amalvy et al., 2003).

2.2.1.2. Poli(etilen oksit)-poli(stiren)

Poli(etilen oksit) (PEO) iyi bilinen bir suda çözünen polimerdir. Poli(stiren) (PS) ise hidrofobik bir polimerdir.

PEO-PS gibi hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler, water-in-oil (W/O) emülsiyonları için mükemmel stabilizörler olarak kabul edilmektedirler. İyi tanımlanmış PEO-PS blok kopolimerleri, water-in-stiren emülsiyonlarının serbest radikal polimerizasyonu için stabilizör olarak kullanılmışlardır (Rogez et al., 1975).

PEO sudaki çözünürlüğünün yanı sıra çeşitli organik çözücülerde de çözünmektedir. PEO, sulu ortamlarda yüzey kaplamadaki etkinliğinden dolayı geçen on yıllarda istek duyulan bir yüzey örtücü materyal olmuştur. Biyomateryal alanlarında PEO'in bu özelliği ilk kez Nagaoka tarafından kanıtlanmıştır. Diğer birçok bilim adamı PEO'in farklı özelliklerini araştırmışlardır (Li et al., 1996).

Geniş bir aralıktaki bileşim ve moleküler ağırlığa sahip, PEO-PS ve PEO-PS-PEO di- ve triblok kopolimerleri, stiren, MMA, *n*-bütilakrilat (BA) gibi monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu, homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonunda yüzey aktif madde olarak kullanılmışlardır.

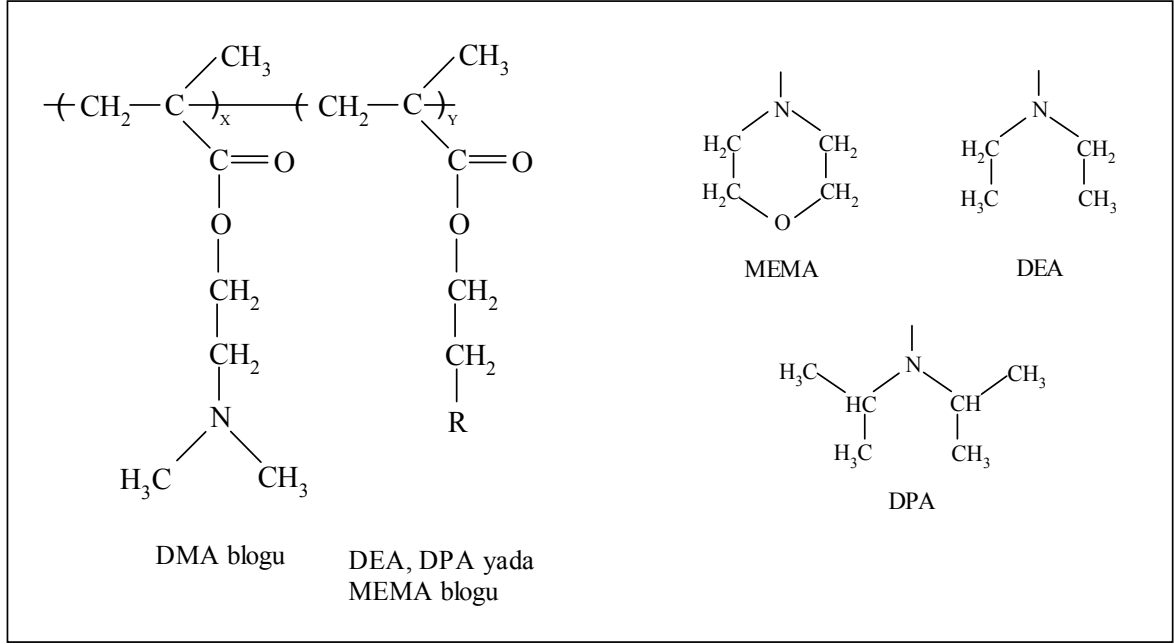
2.2.2. Hidrofilik-hidrofilik suda çözünür diblok kopolimerler

Son yıllarda bloklarından biri etilen oksit birimlerine sahip, hidrofilik-hidrofilik yada double hidrofilik diblok kopolimerler üzerine kayda değer bir ilgi söz konusudur (Bütün et al., 2000).

Blok kopolimerlerin çözelti içindeki kolloidal durumları, çeşitli bilim adamları tarafından (Riess, 2003) ve son yıllarda özellikle çift-hidrofilik blok kopolimerler üzerine çalışan Cölfen (Cölfen, 2001) tarafından deneysel ve teorik olarak incelenmişlerdir. Burada, sulu ve susuz sistemlerin her ikisi için blok kopolimerlerin varlığında dispersiyon ve emülsiyon polimerizasyonlarının spesifik konusu incelenmiştir.

2.2.2.1. Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Diblok Kopolimerler

Tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler suda tamamen çözünebilmekte ve bu polimerler GTP kimyası kullanılarak sentezlenebilmektedir (Bütün, 1999; Bütün et al., 2001a; Bütün et al., 2000). Asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış gösteren, zayıf dibazik karaktere sahip olan bu tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin (Şekil 1), çözelti pH'nın, sıcaklığın ve tuz konsantrasyonunun değiştirilmesiyle koçözücü kullanmaksızın tersinir miselleşme davranışları ayrıntılı olarak ele alınmıştır (Bütün et al., 1997a; Vamvakaki et al., 2001; Weaver et al., 2002; Bütün, 2003).



Şekil 1. DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapılarının şematik gösterimi (PDMA-PDPA, PDMA-PDEA, PDPA-PMEMA diblok kopolimerleri).

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]

Bir çok bilim adamı son yıllarda GTP ile geniş bir aralıkta kontrollü yapıda DMA'ya dayalı diblok kopolimerler hazırlamışlardır (Bütün et al., 1997 b; Bütün et al., 2001a; Baines et al., 1996 a; Lowe et al., 1998; Bütün et al., 1999; Bütün et al., 1997 c; Lee et al., 1999). Özellikle DMA ve ona yapısal olarak çok benzer olan bir monomer olan 2-(dietilamino)etil metakrilat (DEA) ile sentezlenmiş olan PDMA-PDEA diblok kopolimerleri pH'a bağlı ilginç yüzey aktivite davranışları sergilemektedir. PDEA homopolimeri nötr ve bazik pH'larda sulu ortamda çözünmeyen, fakat asidik ortamda zayıf katyonik bir polielektrolit olarak moleküler şekilde çözünebilen bir polimerdir. Bu madde baz ilavesiyle tekrar çöktürülebilmektedir (Bütün et al., 1998; Lee et al., 1999). PDMA-PDEA blok kopolimeri güçlü bir yüzey aktiflik sergilemekte ve çözelti pH'ı 7-8 civarında iken dehidrate olmuş PDEA bloğunun çekirdekte, PDMA bloğunun ise hidrate halde kabukta yer aldığı iyi tanımlanmış miselleri oluşturmaktadırlar. Bununla

birlikte oda sıcaklığında pH 9'un üzerine çıktığında PDMA'nın proton kaybetmesinden dolayı hidrofilik karakterdeki azalmaya paralel olarak bu miseller çökmektedir. PDMA-PDEA diblok kopolimerlerindeki PDMA blokları, ılımlı şartlar altında alkil halojenürün (metil iyodür gibi) stokiyometrik bir miktarı kullanıldığı sürece tam ve seçimli olarak kuaternize edilebilmektedir. Kuaternizasyon işlemi PDMA bloklarının hidrofilikliğini arttırmakta ve kuaternizlenmiş kopolimer misellerini geniş bir pH aralığında çözünür kılmaktadır (Bütün, 1999; Vamvakaki et al., 2001).

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]

2-(N-morfolino)etil metakrilat (MEMA) homopolimeri sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı sergilemektedir. Bu sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı, polimer zincirlerinin çözünmelerini sağlayan hidrojen bağlarının kopmasına neden olan termal enerjideki artıştan kaynaklanmaktadır. PMEMA'nın bulanıklaşma noktası (cloud point) pH 7'de polimerizasyon dercesine bağlı olarak 32 °C'den 53 °C'ye kadar değişmektedir (Bütün et al., 2001a; Weaver et al., 2002). Asidik ortamda zayıf bazik karaktere sahip PMEMA bloğunda yer alan morfolino grubu azot üzerinden protonlanmakta ve böylece daha da hidrofilik olmaktadır. Bu durumda ise bulanıklaşma ortadan kalkar. Diğer çoğu suda çözünen nötral polimerlerle kıyaslandığında nötral haldeki çözülmüş PMEMA homopolimeri Na₂SO₄ gibi bir elektrolitin ilavesiyle sulu çözeltiden (nispeten kolayca) çöktürülebilmektedir (Bütün et al., 1998). PMEMA'nın sıcaklık ve tuz etkisiyle çökme davranışından yararlanarak çözelti pH'ının, ortamdaki elektrolit konsantrasyonunun ve/ya çözelti sıcaklığının çok iyi ayarlanmasıyla PDMA-PMEMA blok kopolimerlerine dayalı misel sistemleri elde edilmektedir (Bütün 1999; Weaver et al., 2002).

Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]

Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (PDEA-PMEMA) ilk kez literatüre 1998'de giren şizofrenik blok kopolimerler olup, sulu ortamda çözelti şartlarına bağlı olarak iki farklı A ve B çekirdekli misellerini vermektedirler (Bütün et al., 1998).

Poli[metakrilik asit]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]

Lowe ve çalışma arkadaşları (1998) ilk kez poli[metakrilik asit]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PMAA-PDMA) diblok kopolimerini sentezleyerek bu diblok kopolimerin zwitterionic yapısını-davranışını ortaya koymuşlardır. Bu diblok kopolimerler izoelektrik noktaya sahip olup yüksek ve düşük pH'lı ortamlarda çözünürlerken nötr pH bölgelerinde çökmektedirler. Bu diblok kopolimerler ayrıca yeni tip zwitterionic çapraz bağlı misellerin sentezinde de Bütün ve arkadaşlarınca (Bütün et al., 1999) başarıyla kullanılmıştır.

2.2.2.2. Nötr çift hidrofilik diblok kopolimerler

Poli(etilen oksit)-b-poli(propilenoksit)

Poli(etilen oksit)'in (PEO) poli(propilen oksit) (PPO) ile blok kopolimeri miselleşme ve jelleşme davranışları sergilemekte ve bunlar polimerik yüzey aktif maddeler ve ilaç salınım sistemleri gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

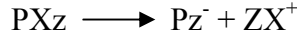
PPO'nun en önemli özelliği düşük mol ağırlıklarında suda çözünür, yüksek mol ağırlıklarında ise suda çözünmez oluşudur. Dolayısıyla PPO bloğu için $M_n < 2000$ durumunda PEO-PPO diblok kopolimerler hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimer niteliğindedir. $M_n > 2000$ durumunda ise sulu çözelti içinde PEO-PPO tipindeki PEO içeren blok kopolimerler, hidrofobik PPO blokları yoluyla polar olmayan yüzeylere adsorbe olmaktadır. PEO'in blok uzunluğu değiştirilip ve PPO blok uzunluğu sabit tutulduğunda, verilen bir polistiren lateks substuratu üzerine yüzey konsantrasyonlarının PEO bloklarının büyüklüğünden bağımsız olduğu, fakat tabaka kalınlığının PEO'nun uzunluğuyla arttığı bulunmuştur (Li et al., 1996).

Geniş bir aralıktaki PEO-PPO blok kopolimerleri ticari olarak mevcuttur. Bu maddenin sentezi, özellikleri ve miselleşme karakteristikleri Booth ve Attwood (2000) tarafından incelenmiştir. Ayrıca Alexandridis and Hatton (1995) tarafından, PEO-b-PPO-b-PEO triblok kopolimerlerinin (Poloxamers ve Pluronics olarak ticari olarak mevcuttur) sulu çözelti içindeki ortak özellikleri ve ara yüzeylerdeki adsorpsiyonu gözden geçirilmiştir.

2.3.1. Tersiyer amin metakrilatlara dayalı blok kopolimerlerinin seçimli kuaternizasyonu

Katyonik polielektrolitler, ön polimerlerin alkil halojenürlerle kuaternizasyonu ile elde edilebilmektedirler. Aminlerin alkil halojenürlerle kuaternizasyonu Menschutkin (1895) reaksiyonu olarak bilinmektedir ve ilk kez 1890'lı yıllarda çalışılmaya başlanmıştır. Belirgin sterik etkiler primer ya da seconder aminlerden çok daha yavaş reaksiyon veren tersiyer aminlerle yapılan bu orijinal küçük molekül çalışmalarında ortaya konmuştur.

Bütün ve çalışma arkadaşları (2001b) DMA monomerini GTP kimyası kullanarak diğer üç tersiyer amin metakrilat komonomerleri olan, DEA, DPA ve MEMA ile blok kopolimerleştirmişlerdir. Bu üç diblok kopolimerdeki her bir PDMA bloğunu ılımlı şartlar altında hem metil iyodür (MeI) hem de benzil klorür (BzCl) kullanarak seçimli olarak kuaternize etmiş ve sulu çözeltide tersinir pH, tuz- ve sıcaklığa duyarlı miselleşme davranışı sergileyen bir seri yeni tip katyonik diblok kopolimer elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada kuaternizasyon süresince PDMA bloğunun, diğer üç tersiyer amin grubu içeren PDPA, PDEA, PMEMA bloklarına göre çok daha fazla reaktivite gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Bu durum, DMA'ya dayalı diblok kopolimerlerin seçimli kuaternizasyonuna olanak sağlamaktadır. PDMA blokları seçimli olarak kuaternize olmuş bu yeni katyonik polimerik yüzey aktif maddelerin hem miselleşme eğiliminde hem de yüzey aktivitesinde değişimler ortaya çıkmaktadır. Şekil 2'de tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin DMA kısımlarının seçimli kuaternizasyonunun reaksiyon şeması gösterilmektedir.



Zayıf poliasitler yada zayıf polibazlar için iyonlaşma derecesi çözeltinin pH'ına bağlıdır. Güçlü poliasitler (polistiren sülfonik asit) ve güçlü polibazlar [poli(4-vinil-N-alkil piridinyum) tuzları gibi] geniş bir pH aralığında tamamıyla iyonlaşabilmektedirler. Karşıt iyonlar polielektrolitlerden tamamıyla bağımsız değildirler. Bunun yanında bazı karşıt iyonların polielektrolitlere spesifik bağlanma durumu da ortaya çıkmaktadır.

Genellikle polielektrolitler ilave küçük iyonlar verebilen az miktarda tuzun varlığında kullanılmaktadır. Polielektrolitle aynı yükte yüklü küçük iyonlar *koiyon* olarak isimlendirilmektedir. Polielektrolit çözeltisine az miktarda tuz ilavesi iyonik atmosfer kalınlığının azalmasına neden olmaktadır ve çözelti özellikleri üzerine büyük bir etkiye sahiptir (Budd, 1996).

Polielektrolitlerin termodinamik ve konformasyonel davranışları hakkında üç görüş değerlendirilmiştir. Bu davranışlar, zincirler üzerindeki sabit yükler arasında oluşan itici (ki bu zincirler aynı zincir üzerinde bir yükün diğer bir yüke yaklaştığı, aynı zincir üzerinde uzaktan bağlanmış yükleri içeren ve farklı polimer zincirlerinde bulunan yüklü çiftleri içeren zincirlerdir) ve çekici etkileşmeler tarafından bastırılmaktadır. Sentetik polielektrolitlerin konformasyonel davranışları çoğunlukla viskometre ile çalışılmaktadır. Zayıf poliasit ve polibazlarla iyonizasyon (protonlama ya da proton uzaklaştırma) küçük moleküllu benzerlerinden önemli farklılıklar göstermektedir (Molyneux, 2000).

Bazı polielektrolitlerdeki asidik ve bazik gruplar, küçük moleküllu benzerlerinde kuvvetli asit ve kuvvetli baz davranışı sergileyen tiptedirler ve bu nedenle pH'tan bağımsız olarak tamamıyla iyonlaşmaları beklenir. Bunun için poli(stiren sülfonik asit) (PSSA)'daki sülfonat grupları (-SO₃H) ve poli(vinilsülfonik asit) (PVSA)'daki (-OSO₃H) grupları örnek olarak verilebilir. Bu durumun tersine diğer polielektrolitlerdeki asidik ve bazik gruplar, küçük moleküllu analoglarında zayıf asit veya zayıf baz davranışı gösteren tipte oldukları için bunların iyonlaşması kesinlikle pH'a bağlıdır. Poliakrilik asit (PAA) ve polimetakrilikasit (PMAA)'deki karboksilik grupları (-CO₂H)

ve poli(etilen imin) (PEI), polivinilamin (PVAm) ve poli(vinilpiridin)'lerdeki bazik azot merkezleri bu grup için örnek teşkil etmektedir (Molyneux, 2000).

Geniş teknolojik uygulamalardan dolayı polielektrolitler üzerine gittikçe yoğunlaşan bir ilgi söz konusudur. Polielektrolitler, sulu bir süspansiyonda stabilize edici veya destabilize edici kolloidal ajanlar arasında başrolü oynamaktadır (Pefferkorn, 1995). Örneğin katyonik polielektrolitler emülsiyon stabilizörleri, yapıştırıcılar, vinil monomerlerinin radikal polimerizasyonunda makro-başlatıcılar ve iyon değiştiriciler gibi alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar (Bütün, 2003).

2.4.1. Polielektrolitlerin izolasyonu ve muhafaza edilmesi

Kuvvetli polielektrolitlerde saf poliasit veya polibazların polimer izolasyonunda oluşturacakları biçim, oluşan bu yapı kimyasal olarak reaktif ve oldukça higroskopik olduğu için, polimer izolasyonunda çok da uygun değildir. Bu nedenle izolasyon için daha iyi bir uygulama, bu maddenin bir iyon değişim reçinesiyle muamelesi sonucu elde edilen, bir poliasit veya polibazdan oluşan bir polituz olarak saklanmasıdır. Burada poliasit için katyon değişim reçinesi H^+ içinde, polibaz için anyon değişim reçinesi OH^- içinde oluşmaktadır (Molyneux, 2000).

Poliasidin sürekli olarak muhafaza edildiği yer, tedbir olarak metallere uzakta bir yer olmalıdır. Aksi takdirde ortamda çok değerli katyonlarla kirlilik oluşabilmektedir. Benzer şekilde güçlü bazlar da atmosferik CO_2 gibi asidik kirlleticilerle temastan uzak yerlerde saklanmalıdır.

2.4.2. Genel sentetik anyonik polielektrolitler

Poli(akrilik asit)

PAA kısmen yada tamamen iyonlaşmış halde, çözelti içindeki davranışı için yapılan çalışma teorik bakış açısı için önem taşımaktadır. Çünkü sergilenen bu davranış, genellikle polielektrolitlerin normal bir davranışı olarak nitelendirilmektedir. Bu kullanımın doğru olarak kabul edilebilmesi için polielektrolitin sulu çözeltide gösterdiği davranış, konformasyonel bir değişim gibi anormal davranışlar sergilememelidir (Molyneux, 2000).

Poli(metakrilik asit)

PMAA ve bunun iyonlaşmış yapısı zayıf polielektrolit sınıfında önemli bir yere sahiptir. Ilımlı şartlar altında freeze-drying gibi tekniklerle kurutulduğunda PMAA suda çözünebilmektedir. Eğer daha yüksek sıcaklıklarda kurutulursa, bu polimer dehidratasyon ve çapraz bağlanma eğilimi göstermektedir ve bu nedenle çözünürlüğü azalmaktadır.

Poli(fosforik asit)

Poli(fosforik asit)'in tuzları (Na^+ , K^+ , vb) alkalidihidrojen fosfatın 650-1000 °C'de ısıtılmasıyla sentezlenmektedir.



Sulu çözelti içerisinde tamamıyla iyonlaşabilen kuvvetli bir asittir. Polifosfatlar çok değerli poli katyonları kuvvetlice sarmaktadırlar.

Bir diğer anyonik polielektrolit ise poli(stiren sülfonik asit)tir. Sulu çözelti içerisinde tamamıyla iyonlaşabilen kuvvetli bir asit olup, katı formda oldukça nem çeken, reaktif ve saklamada suresince bozunma gösteren bir polielektrolittir. Bu nedenle Na yada K tuzu halinde saklanmaktadır.

2.4.3. Genel sentetik katyonik polielektrolitler

Tersiyer amin metakrilat (ko)polimerlere ilave olarak aşağıdaki polimerler de katyonik polielektrolitler sınıfında yer almaktadır.

Poli(etilen imin)

Ticari olarak poli(etilen imin) (PEI), polimerizasyon esnasında NH gruplarına zincir transferinden dolayı oldukça dallı bir yapı oluşumunu sağlayan etilen iminin asit katalizli polimerizasyonu ile üretilmektedir. Lineer PEI 2-oksazolinin izomerizasyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. pH azaldıkça protonlanan zayıf bir bazdır.

Poli(vinil amin)

Monomerin direkt olarak polimerizasyonu ile hazırlanamaz. Bunun yerine poli(*ter*-bütül N-vinilkarbamat) gibi diğer polimerler kullanılarak sentezlenmektedir. Poli(vinil amin) suda kolayca iyonlaşabilen kuvvetli bir bazdır (Budd, 1996).

Poli(4-vinil piridin)

Monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Su içerisinde çözünemeyen zayıf bir bazdır, fakat protonlandığında çözünmektedir.

Poli(4-vinil-N-alkil-piridinyum) tuzları

Poli(4-vinil piridin)'den kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Zıt yüklü iyonları kuvvetlice tutabilmektedir. Örneğin poli(4-vinil-N-bütül piridinyum bromid) KBr'nin fazla miktarda bulunduğu çözelti içerisinde tüm negatif yükleri tutabilmektedir.

Poli(dimetildiallilamoniyum klorid)

Monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmektedir. İçilebilir su için pıhtılaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda suda çözünebilir, uygun şartlar altında düşük konsantrasyonlarda oldukça yüksek viskoziteye sahip polimerlere olan ilgi günden güne artmaktadır.

3. POLİMERİZASYON KİMYASI

Bu bölümde living zincir polimerizasyonu ve grup transfer polimerizasyonuna kısaca değinilip, heterojen polimerizasyon sistemleri ve bu sistemlerden özellikle tez çalışması olan dispersiyon polimerizasyonu ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

3.1. Living Zincir Polimerizasyonu

Living polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda,

polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerizasyon devamı söz konusu olmaktadır. Bu living özellik, mükemmel yapıli kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber, bununla, tahmin edilebilir moleküler ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Living polimerizasyonlarda, iyi tanımlanmış blok ve grafit kopolimerlerin yanında tarak ve makrohalkalı polimerler ile sonu fonksiyonel grup içeren polimerler de sentezlenebilmektedir (Bütün, 1999). Living terimi ilk olarak 1950'lerde, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları açıklayan (her ne kadar bu tür sistemlerin varlığı yirmi yıl öncesinde Ziegler tarafından önerilse de) Szwarc tarafından tanıtılmıştır. Szwarc'ın yaptığı bu buluşla beraber living polimerizasyon alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiş, living katyonik ve living serbest radikal polimerizasyon kimyası sırasıyla 1980 ve 1990'larda geliştirilmişlerdir (Bütün, 1999).

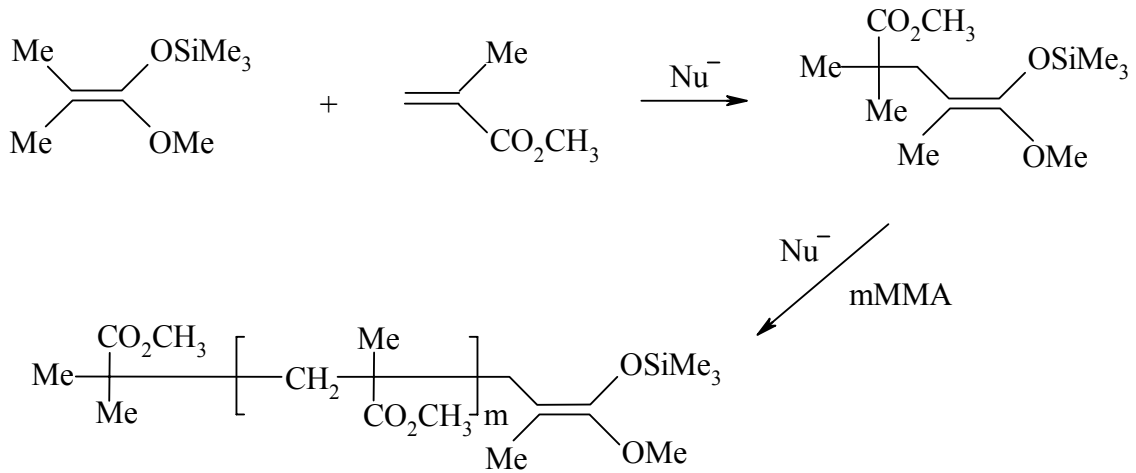
Bir sistemin "living" olabilmesi için, başlangıç basamağının, ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak ilk zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadırlar. Klasik living polimerizasyonları, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirirken (örneğin; stiren, etilenoksit ve dienlerin anyonik polimerizasyonu), living katyonik, atom transfer polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif gerektirmektedir. Living polimerizasyonlar, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerlerin oluşumu ($M_w/M_n < 1.2$); ortalama polimerleşme derecesinin ve $M_n = (\text{Monomer kütlesi})_0 / (\text{Başlatıcı molü})_0$ değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması; $K_i \gg \gg K_p$ olması, yani başlangıç tamamlanıncaya kadar zincir uzamasının meydana gelmemesi; aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması ve bu belirtilen kriterler gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar moleküler ağırlık dağılımına sahip (ko)polimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadırlar. Living polimerizasyonların sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da reaksiyon şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmalarıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasallarından da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı

aranmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bütün, 1999).

Başlıca living polimerizasyon teknikleri, living anyonik, living katyonik, oksianyonik, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonundan (GTP) oluşmaktadır. Burada kısaca GTP tekniğine değinilecektir.

3.1.1. Grup transfer polimerizasyonu

Grup transfer polimerizasyonu (GTP) normal ya da yüksek sıcaklıklarda akrilik monomerlerin (ve özellikle de metakrilatların) living polimerizasyonuna olanak sağlayan bir polimerizasyon tekniğidir. 1980'lerin başında geliştirilmiş olan bu teknikte başlama basamağı, monomerin bir silil keten asetal başlatıcısına Michael katılmasını içermektedir (Bütün, 1999). Polimer zinciri, monomere eklenen başlatıcıya, tekrar Michael katılması yoluyla hızlı olarak daha çok monomerin eklenmesiyle oluşturulmaktadır (Şekil 3). GTP'nin sonlanması, living zincirin proton kaynağıyla veya nükleofilik katalizörün yer değiştirmesiyle sonlanma göstererek gerçekleşmektedir. GTP ile yüksek moleküler ağırlıklı ve oldukça dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler (kontrollü olarak 100.000'e kadar) elde edilebilmektedir. Ayrıca, GTP'nin living karakter göstermesinden yararlanarak, ardışık monomer katılmasıyla dar moleküler ağırlık dağılımlı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Yani monomer dönüşümü bir kez tamamlandıktan sonra zincir sonundaki silil keten asetal grubu aktif kaldığı için, ortama diğer uygun monomerin eklenmesi blok kopolimer oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya bağlı olarak da, AB ve ABA blok kopolimerler elde edilebilmektedir.



Şekil 3. MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.

3.2. Heterojen Polimerizasyon Prosesleri

Heterojen yada parçacık oluşum polimerizasyon prosesleri genellikle iki faz içeren sistemlerdir. Burada, başlangıçtaki monomer(ler) yada sonuçta oluşan polimerler, kendilerinin çözünmediği bir çözücü içerisinde iyi bir dispersiyon oluşturmaktadırlar. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcı madde, monomer yada çözücü içerisinde çözünmelidir. Monomer(ler)e ve başlatıcı maddeye ek olarak ortama, monomeri emülsiyeye etmek veya monomer damlacıklarını yada sonuçta elde edilen polimer parçacıklarını stabilize etmek için bir yada birkaç madde daha ilave edilmektedir (Arshady, 1992).

Heterojen polimerizasyon reaksiyonları uzun yıllardır belirgin bir biçimde geliştirilmiştir. Bu çalışmaların çoğu, sulu ortamda oluşturulan polimer parçacıklarının, parçacığın yüzeyine tutunan iyojenik gruplar tarafından gerçekleştirilen çift tabakalı etkileşimlerle kolloidal olarak stabilizasyonunu içermektedir. Elektrostatik stabilizasyonun, stabilize olmuş parçacıklar için verimli olmadığı, düşük dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde büyüyen çekirdeği stabilize etmek için, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Winnik et al., 1987).

Yaklaşık 1 µm'den daha küçük damlacıklar halindeki parçacıkları içeren sıvılar, emülsiyon (lateks yada kolloid) olarak bilinmektedir (Arshady, 1992). Hazırlama

teknikleri göz önüne alındığında, polimer kolloidleri emülsiyon, süspansiyon ve dispersiyon yada bir polimer çözeltisinin emülsifikasyonu gibi doğrudan polimerizasyonla elde edilebilmektedir (Riess and Labbe, 2004). Süspansiyon sistemleri için parçacık büyüklüğünün üst limiti yaklaşık 1-2 mm civarındadır.

Kolloidler tam anlamıyla çözelti değildirler. İyon veya moleküllerden daha büyük 1 nm ile 1000 nm arasında parçacıklar içermektedirler. Bu parçacıklara kolloid adı verilmektedir.

Dispersiyon polimerizasyonu terimi, bu tekniğin, boya endüstrisinde polimer dispersiyonlarının üretiminde yer almasından dolayı benimsenmiştir. Makroskopik boyutlardaki polimer parçacıklarının oluşumuna liderlik eden polimerizasyon prosesleri “çökme (precipitation) polimerizasyonu” olarak nitelendirilmektedir. Dispersiyon kelimesi ayrıca genel bir bakışta, sıvı/katı dispersiyonlarını tanımlamak için de kullanılmaktadır.

Süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon ve çökme (precipitation) aşağıda belirtilen şu dört kriterle birbirinden ayrılmaktadır: *i*) Polimerizasyon karışımının başlangıç basamağı, *ii*) polimerizasyon kinetiği, *iii*) parçacık oluşum mekanizması ve *iv*) elde edilen polimer parçacıklarının şekil ve büyüklüğü (Arshady, 1992).

Heterojen polimerizasyon sistemleri olan, süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon ve çökme (precipitation) polimerizasyonları hakkında ayrıntılı bilgi verilmeden önce, aşağıda kolloidal parçacıkların stabilizasyonuna değinilecektir.

3.2.1. Kolloidal parçacıkların stabilizasyonu

Kolloidal parçacıkların stabilizasyonu, elektrostatik yada sterik etkilerden meydana gelmektedir. Elektrostatik itimin, elektrolit ilavesine karşı duyarlı olduğu bulunmuştur. Oysa sterik itme polimer tabakasının molar ağırlığındaki ve çözünürlüğündeki değişikliklere karşı duyarlıdır (Einarson and Berg, 1993).

Sterik stabilizasyon, iyonik olmayan moleküllerle kolloidal parçacıkların stabilizasyonunun incelenmesi için genel bir terimdir. Sterik stabilizasyonun teknolojik olarak doğuşu, dört bin yıl öncesine, eski Mısır'da mürekkep hazırlanması için

kullanılmasına kadar uzanmaktadır. Bu uzun tarihine rağmen yine de polimerlerin stabilizasyon mekanizmaları son yıllarda açıklık kazanabilmiştir (Napper, 1977).

Sterik stabilizasyon, eski çağlardan beri suya ve yağa dayalı boya ve mürekkeplerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Eski Mısır'da mürekkepler, arap zamkı, yumurta albümini veya süsteki kazein gibi doğal sterik stabilizörler kullanılarak, siyah karbonun sudaki dispersiyonuyla hazırlanmaktaydı. Geleneksel olarak kolloidal bilimciler stabilizasyon için doğal makromoleküllerle stabilizasyonu tercih etmektedirler. Sterik stabilizasyon özellikle elektrostatik stabilizasyonun daha az işlediği susuz ortamda kullanışlıdır. Ayrıca bu iyonik güçlerin yüksek olduğu ortamda da etkili olabilmektedir (Napper, 1977).

Sulu lateksler genellikle polimerik yada elektrostatik stabilizasyonla yada her ikisinin birleştirilmesiyle stabilize edilebilmektedir. Polimerik stabilizörler sulu dispersiyon endüstrisi ve bilimsel alanda geniş çapta kullanılan koruyucu kolloidleri içermektedir. Daha az içeriğe sahip ikinci tip stabilizasyon mekanizması, elektrostatik itime dayanmaktadır. Sulu sistemlerde bu, her bir parçacığın elektriksel çift tabaka tarafından sarıldığı ve bunun koruyucu stabilizasyonu sağladığı çift tabaka itişleri olduğu anlamına gelmektedir. Bu çift tabakanın boyutları iyonik türlerin varlığına oldukça duyarlılık gösterir. Düşük dielektrik sabitine sahip susuz ortamlarda iyonik stabilizasyon mekanizmaları (oldukça düşük parçacık konsantrasyonları olasılığı hariç) herhangi bir yeterliliğe sahip değildir. Bu, dispersiyon polimerlerinin oluşumunda oldukça etkili olarak çalışabilen polimerik stabilizörlerin gelişmesine liderlik etmiştir (Bromley, 1986).

Çoğu durumda stabilite (kararlılık), mekanizmaların birleştirilmesiyle verilmektedir. Bunlara örnek olarak, sütte bulunan bir protein olan kazein miselleri, motor yağında bulunan poliizobütan sükkinamid ile adsorbe olmuş siyah karbon parçacıkları ve ilaç taşıma sistemleri için yüklü çift tabakalı bir lipit içine yerleştirilmiş nötral yüzey aktif maddeye sahip kesecikler verilebilmektedir. Bunlar elektrostatik stabilizasyonun örnekleridir. Elektrostatik ve sterik etkilerin her ikisini de içeren daha ileri seviyede bir yöntem, dispersiyon stabilitesine eşlik etmektedir (Einarson and Berg, 1993).

3.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı madde monomer içinde çözünmektedir ve bu ikisi polimerizasyon ortamında çözünmemektedir. Monomer fazının polimerizasyon ortamına göre hacimce oranı genellikle 0,1-0,5 arasında bir değer olarak alınmaktadır. Bir karıştırıcı ve uygun bir damla (droplet) stabilizör (süspansiyon ajanı) yardımıyla monomer fazı, küçük damlacıklar halinde ortamda süspansiyon oluşturmaktadır.

3.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Klasik bir emülsiyon polimerizasyonunda monomer polimerizasyon ortamında çözünmez (yada çok çok zor çözünür), fakat ortamdaki emülsiyon yapıcı maddeler tarafından emülsiye edilmektedir. Başlatıcı madde süspansiyon polimerizasyondan farklı olarak ortamda çözünmekte ve misel çekirdeğinin içine girebilmekte, fakat monomerin içinde çözünmemektedir. Bu şartlar altında monomer, emülsiyon yapıcı maddenin doğasına ve konsantrasyonuna bağlı olarak karışımın içerisinde kısmen damlacıklar (yaklaşık 1-10 µm veya daha büyük boyutlardaki damlacıklar) halinde, kısmen de soap-coated misel halinde bulunmaktadır. Ayrıca monomerin çok küçük bir kısmı ortamda moleküler olarak çözünmektedir. Örneğin stirenin su içindeki çözünürlüğü 70 °C'de yaklaşık olarak 4 g/L'dir.

Emülsiyon polimerizasyonunda monomer fazının ortama göre hacimce oranı genellikle yaklaşık % 10 civarındadır ve polimerizasyon 40 ile 80 °C'ler arasında gerçekleştirilmektedir. Başlatıcı madde yalnızca reaksiyon ortamında ve misel içinde bulunduğu için polimerizasyonun başlama yeri misel çekirdeğidir. Polimerizasyon ortamında oluşturulan oligoradikaller ya çözülmüş monomer yada emülsiyon yapıcı moleküller tarafından sarılmakta yada bu radikaller ortamda bulunan soap-coated monomer miseller tarafından adsorplanmaktadır.

Diğer taraftan başlangıçta oluşturulmuş oligoradikaller stabilize olmuş çekirdekleri oluşturmaktadır. Sonuç olarak, emülsiyon yapıcı madde ile stabilize olmuş polimer çekirdeği, ortamdan daha fazla monomer molekülü ve oligoradikalleri adsorplayarak polimerizasyonun gerçekleştiği ana nokta haline gelmektedir. Bu

durumda çekirdek/parçacıklar, monomer tamamıyla tükeninceye kadar büyümesini sürdürmektedir. Böylece 50 ile 500 nm (0,05-0,5 μm) aralığındaki büyüklükte lateks parçacıkları elde edilmektedir. Parçacık oluşumu ve büyümesinin polimerizasyon karışımının doğasıyla çok yakından bağlantılı olmasının tam detayları son zamanlarda Lagaly ve çalışma arkadaşları tarafından değerlendirildiğini belirtmekte yarar vardır (Zimehl et al., 1990).

Oil-in-water (O/W) emülsiyon polimerizasyonu (örneğin su içinde stiren veya metil metakrilat gibi) için, başlatıcı ve emülsiyon yapıcı madde olarak genellikle potasyum peroksidisülfat ve sodyum dodesilsülfonat kullanılmaktadır. Ayrıca iyonik ve iyonik olmayan emülsiyon yapıcıların kombinasyonları da kullanılmaktadır.

Suda çözünür monomerler için, monomerin sulu bir çözeltisi water-in-oil (W/O) bir emülsiyon yapıcının varlığında, suda çözünmeyen bir sıvının (yağ gibi) içinde emülsiyon edilmektedir. Toluen içinde benzol peroksit varlığında sodyum 4-vinilbensülfonat akrilamidin polimerizasyonu W/O emülsiyon polimerizasyonuna örnek oluşturmaktadır (Vanderhoff et al., 1962).

Tersinir emülsiyon polimerizasyonu ise Vanderhoff ve diğerleri (1962) tarafından bulunmuştur. Bu yöntem iyonik olmayan bir yüzey aktif madde kullanılarak organik bir sıvı içinde hidrofilik monomerlerin sulu bir çözeltisinin emülsifikasyonuna dayanmaktadır. 0,03-0,3 μm çap aralığında parçacık eldesi mümkündür. Bu yöntem yüksek moleküler ağırlıklı suda çözünür polimerlerin eldesi için geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Winnik et al., 1987).

3.2.4. Dispersiyon polimerizasyonu

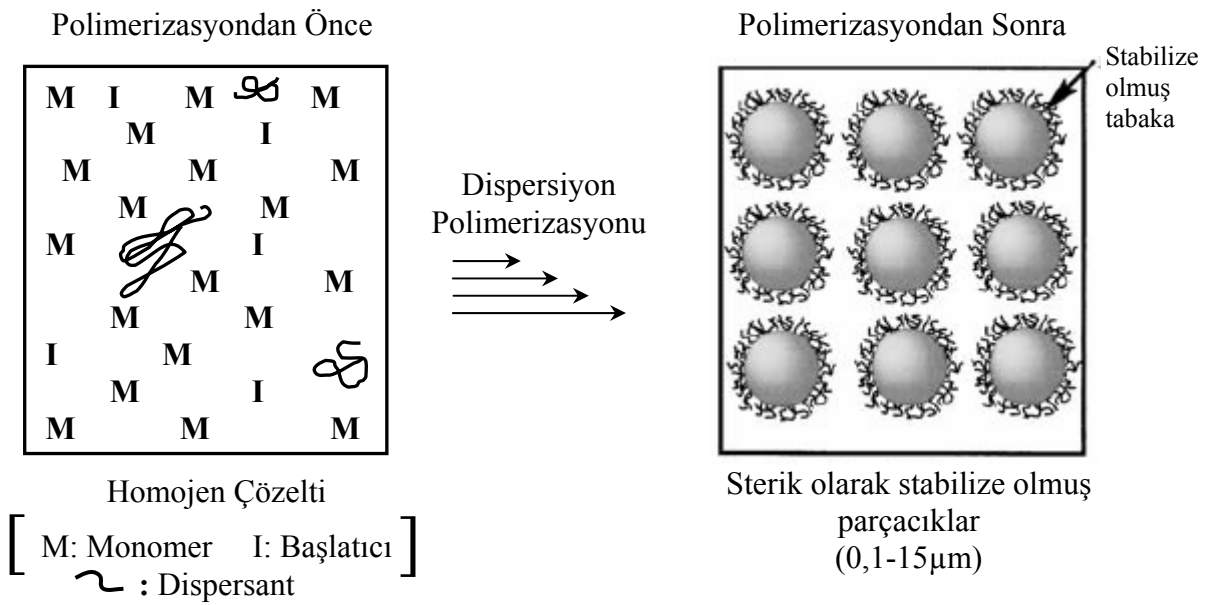
Dispersiyon polimerizasyonu uzun yıllardır bilinen bir teknik olmakla beraber, tek basamakta mikron büyüklükte monodispers polimer parçacıklarının hazırlanması için çekici bir yöntem sunmaktadır (Lacroix-Desmazes and Guillot, 1998; Kobayashi et al., 1990). Dispersiyon polimerizasyonu tek basamakta 0,1 ile 15 μm büyüklükte, bazen de oldukça dar veya monodispers moleküler ağırlık dağılımına sahip parçacık oluşumunu sağlayan eşsiz bir polimerizasyon yöntemidir (Tseng et al., 1990; Kawaguchi and Ito, 2005).

Dispersiyon polimerizasyonu, reaksiyon ortamında amfipatik polimerik bir stabilizörün varlığında monomerin polimerizasyonunun gerçekleştiği bir çökme polimerizasyonu olarak da tanımlanabilmektedir (Barrett, 1975; Wang et al., 2002; Winnik et al., 1987; Kawaguchi and Ito, 2005).

Dispersiyon polimerizasyonu yapabilmek için bazı koşullar sağlanmalıdır. Reaksiyon ortamı olarak seçilen çözücü, hem monomer hem de başlatıcı madde için iyi bir çözücü olmalı iken, ortamda oluşturulan polimer için iyi bir çözücü niteliği taşımamalıdır. Bunun yanında en önemlisi ise, kararlı polimer dispersiyonlarının elde edilmesi için sterik stabilizör olarak, bir kısmı, oluşan ve çökme eğiliminde olan polimere tutunan (çapa görevi gören), diğer kısmıysa stabilizasyonu sağlayan bloklara sahip ve önceden hazırlanmış blok ya da aş (graft) kopolimerlerinin kullanılma zorunluluğudur. Bu koşullar sağlandığında, çözücünün, stabilizörün stabilizasyonu sağlayan kısmının moleküler ağırlığının, monomerin ve reaksiyon sıcaklığının doğru olarak seçimi başarılı bir dispersiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi için önemli faktörler olarak göz önüne alınmaktadır (Kim et al, 1996; Gabaston et al., 1998). Buradaki polimerik yüzey aktif maddeler, sterik olarak stabilize edilmiş lateks parçacıkları içerisinde daha ileri büyümeye olanak sağlayarak, reaksiyon boyunca oluşan polimerin çökme eğilimine karşı kolloidal bir kararlılık sağlamaktadırlar (Winnik et al., 1987) (Şekil 4). Dispersiyon polimerizasyonu böylece, başlatıcı madde, monomer(ler) ve elde edilen polimerlerin çökmesiyle sterik olarak stabilizlenmiş polimer parçacıklarının oluşturulduğu dağıtıcı fazın homojen bir karışımını içermektedir. Polimerizasyonun ilerleyen ortamında, çözücünün özellikleri monomer dönüşümünün artmasıyla değişmektedir (Kawaguchi and Ito, 2005).

Susuz dispersiyon polimerizasyonu, kontrollü yapıya sahip, polimer dispersiyonları elde etmek için oldukça kullanışlı bir yol sunmaktadır. Bu sistem, başta tüm bileşenlerin çözündüğü, homojen bir ortamla başlamaktadır. Oluşan polimerin molar ağırlığı kritik bir sınıra ulaştığında polimer fazı ayrılır ve çöker. Polimer parçacıklarının sterik olarak stabilizasyonu, genellikle blok kopolimerler olan dispersiyon ajanları ortama ilave edildiğinde gerçekleşmektedir. Parçacıklar oluştuktan sonra, şişen monomer parçacıklarının bütününde ileri bir polimerizasyon ortaya

çıkmaktadır. Yeni bir parçacık çekirdekleşmesi söz konusu olmadıkça, dar parçacık büyüklük dağılımı elde etmek mümkündür. Oluşan parçacıkların boyutları, genellikle ortamda oluşturulan polimerin çözünürlüğüne bağlıdır. Oluşturulan polimer, iyi bir çözünürlüğe sahipse, polimer zincirlerinin agregasyonu gecikmekte, bu da daha büyük çapa sahip parçacıkların oluşmasına yol açmaktadır. Eğer daha düşük bir çözünürlük söz konusu ise, polimer daha çabuk pıhtılaşır ve daha küçük çapta parçacıklar elde edilir (Hölderle et al., 1997).



Şekil 4. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Kawaguchi and Ito, 2005).

Literatürde, alkoller içinde stirenin (Gabaston et al., 1998; Zhang et al., 2002; Baines, 1995; Baines et al., 1996b) ve metilmetakrilatın (MMA) (Yıldız, 2002) dispersiyon polimerizasyonunu içeren çalışmaların yanı sıra, polar olmayan ortamlarda metilmetakrilatın (MMA) dispersiyon polimerizasyonuna ilişkin yayınlar da bulunmaktadır (Barrett, 1975; Kobayashi et al., 1990). Sàenz ve Asua (1996) tarafından etanol-su karışımı içerisinde stiren ve bütillakrilatın (Wang et al., 2002) dispersiyon kopolimerizasyonu gerçekleştirilip, monodispers kopolimer parçacıkları elde edilirken, Covolan ve diğerleri (2000) çeşitli bileşimlerdeki Boc-*p*-aminostiren (Boc-AMST) ve stiren monomerlerinin karışımlarını kullanarak dispersiyon polimerizasyonu ile aminlenmiş polistiren lateksleri elde etmişlerdir. Ayrıca Helmstedt, ve Schäfer (1994)

dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlanan küresel poli(metilmetakrilat) (PMMA) parçacıklarının dönme (radii of gyration) ve hidrodinamik (hydrodynamic radii) yarıçaplarını statik ve dinamik ışın saçılmasıyla karakterize etmişlerdir.

Dispersiyon polimerizasyonu çoğunlukla geleneksel serbest radikal polimerizasyon kimyası kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Gabaston et al., 1998). Fakat son yıllarda birçok araştırma grubu living polimerizasyon tekniklerini kullanmaya yönelmişlerdir.

Polimerik stabilizörlerin kullanımı ve bunların susuz sistemler için geliştirilmesi Barrett (Barrett, 1975) tarafından incelenmiştir. Ayrıca oldukça sistematik ve detaylı çalışmalar Dawkins ve Taylor (1979) ve Horák (1996) tarafından sunulmuştur.

3.2.4.1. Dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan çözücüler

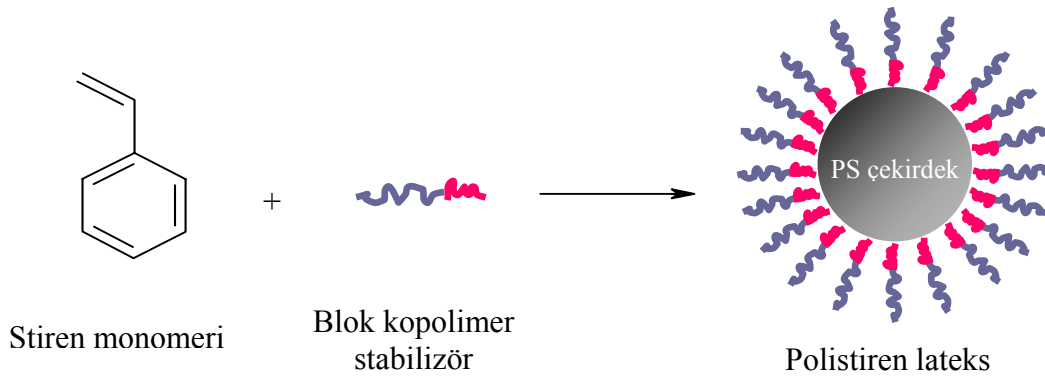
Dispersiyon polimerizasyonunun tipik örnekleri hidrokarbonlar yada C_1-C_5 alkollerinde gerçekleştirilen stiren ve metakrilatın dispersiyon polimerizasyonlarıdır. Bunun yanı sıra bu teknikte, birçok çözücü karışımları da kullanılmaktadır. Örneğin dispersiyon polimerizasyonu, alkoller gibi oldukça polar çözücülerin yanı sıra süper kritik karbondioksit içerisinde de gerçekleştirilebilmektedir. Petrol hidrokarbonlar içerisinde dispersiyon polimerizasyonunun çeşitli safhaları Barrett tarafından incelenmiştir (Barrett, 1975). Literatürde alkoller ve çeşitli alkol-eter ve alkol-su karışımları içinde stirenin dispersiyon polimerizasyonunu rapor eden yayınlar bulunmaktadır. Bununla birlikte, bazı bilim adamları da ortam çözünürlüğü ve monomer, başlatıcı madde ve stabilizör konsantrasyonlarının dispersiyon polimerizasyonlarında oluşturulan polimer parçacıklarının büyüklüğü üzerine etkilerini araştırmışlardır.

Organik ortamdaki dispersiyon polimerizasyonu ilk olarak Osmond ve çalışma arkadaşları (ICI) tarafından geliştirilmiştir (Barrett, 1975). Bu bilim adamları, polimer parçacıklarının susuz dispersiyonlarını (nonaqueous dispersion: NAD) üreten yağda çözünebilir polimerik stabilizörler ile hidrokarbonlar içerisinde akrilik ve vinilik monomerleri polimerleştirmişlerdir.

3.2.4.2. Diblok kopolimerlerin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılması

Sulu ya da organik ortamlarda, amfipatik diblok kopolimerlerin miselleşme davranışları, kontrollü ilaç salınım sistemleri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı ajanlar olarak kullanılmaları gibi pratik uygulamalara olanak sağladığından, bu blok kopolimerlerin miselleşme davranışları üzerine deneysel ve teorik açıdan büyük bir ilgi söz konusudur (Riess and Labbe, 2004).

Dispersiyon polimerizasyonu için iyi stabilizörler, polimerizasyon ortamında düşük çözünürlük gösteren ve oluşturulan polimer parçacıkları için yeterli bir çekim gücüne sahip polimer ve oligomer bileşikleridir (Arshady, 1992). Örneğin, oligostearing graflar taşıyan metakrilik polimerleri petrol hidrokarbonları içerisinde hidrofobik monomerlerin dispersiyon polimerizasyonu için uygun birer stabilizör olarak bulunmuştur (Barrett, 1975).



Şekil 5. Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda parçacıkların, diblok kopolimerler tarafından stabilizasyonunun şematik gösterimi.

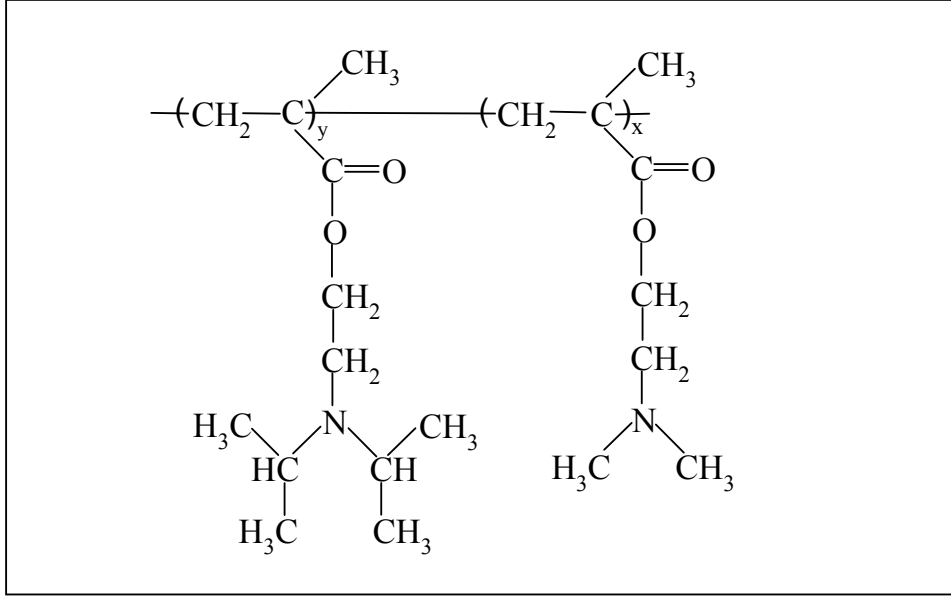
Tüm polimerik dispersiyonlar için, parçacıkların sterik yada elektrostatik stabilizasyonu, blok yada graft kopolimerler gibi reaksiyon ortamında bulunan yada oluşturulan amfipatik maddelerle sağlanmaktadır (Riess and Labbe, 2004) (Şekil 5). Bunun yanı sıra stabilizörün doğası, stabilizör, monomer ve başlatıcı madde

konsantrasyonları gibi çeşitli şartların, oluşan parçacıkların moleküler ağırlığı, büyüklüğü ve partikül büyüklük dağılımının saptanmasında önemli bir rol oynadığı da açıktır (Bamnlker and Margel, 1996).

Literatür taramasında dispersiyon polimerizasyonunun genellikle alkoller ve siloksan, yada 2-bütanol-toluen, alkol-toluen, dimetilformamid (DMF)-toluen, DMF-metanol ve etanol- dimetilsülfoksit (DMSO) gibi solvent-nonsolvent karışımları içinde gerçekleştirildiği görülmüştür. Yapılan bazı çalışmalarda özellikle hidrofilik-hidrofobik blok kopolimer stabilizörler kullanılarak stirenin alkoller içerisinde dispersiyon polimerizasyonu çalışılmıştır (Sàenz and Asua, 1995; Paine and McNulty, 1990; Tausendfreund et al., 2002; Winzor et al., 1994). Dispersant (dispersiyon yapıcı) olarak yaygın bir şekilde kullanılan poli(N-vinilpirolidon) (PVP) (Gabaston et al., 1998; Shim et al., 2004; Wang et al., 2002), hidroksipropil selüloz (HPC) (Kobayashi et al., 1990; Wang et al., 2002), ve poli(akrilik asit)'in (PAA) (Wang et al., 2002) yanı sıra alkoller içinde poli(vinilmetil eter) (PVME) (Ray and Mandal, 1999) ve poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-b-bütül metakrilat) (PDMA-PBMA) (Baines et al., 1996b) ve hidrokarbonlar içinde polistiren-*b*-polibütadien (PS-PB) (Takahashi et al., 1997) ve polistiren-*b*-poli(propiren-*alt*-etilen) [(PS-*b*-(PP-*alt*-E)] (Horák et al., 2000), lineer PS (Takahashi et al., 1996) ve PMMA (Takahashi et al., 1996) kullanılmaktadır.

Yine Miyazaki ve çalışma arkadaşları (1996), etil alkol içinde stirenin dispersiyon polimerizasyonunda reaktif bir stabilizör olan tiyol son grup içeren poli(vinil asetat/vinil alkol) (P(VAc/VA)-SH) kopolimerinin etkilerini araştırmışlardır. Ye ve çalışma arkadaşları (2002), tersiyer bütanol/su ortamında, sterik stabilizör olarak poli(N-vinilpirolidon) kullanarak, akrilamidin (AM) ışın etkisiyle dispersiyon polimerizasyonu ile mikro boyutlardaki poliakrilamid (PAM) parçacıklarını elde etmişlerdir.

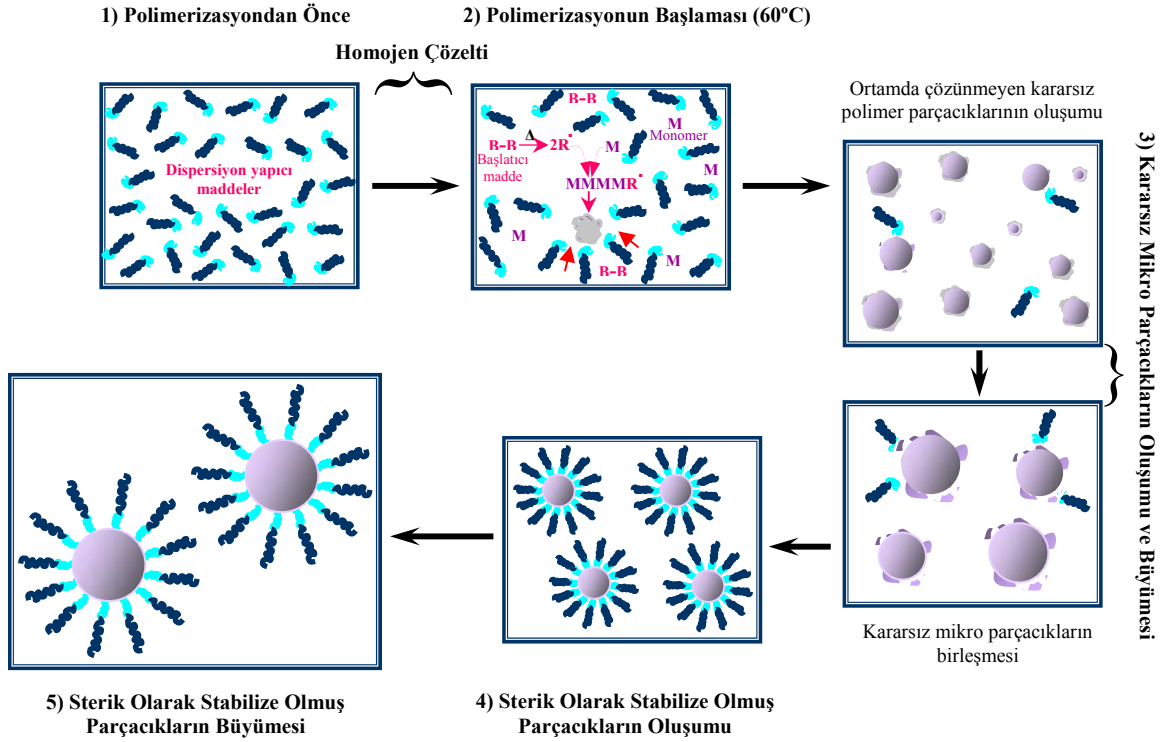
Yapılan bu tez çalışmasında stirenin dispersiyon polimerizasyonunda ilk kez, suda tamamen çözünebilen, yeni tip hidrofilik-hidrofobik diblok kopolimerler (Şekil 6) ve en önemlisi bu ön blok kopolimerlerden elde edilen katyonik blok içerikli türevsel diblok kopolimerler stabilizör olarak kullanılmış ve monodispers dağılıma sahip polistiren lateksleri elde edilmiştir.



Şekil 6. Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan [2-(diizopropilamino)etil metakrilat-b-2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDPA-PDMA) diblok kopolimer stabilizörünün molekül formülü.

3.2.4.3. Parçacık stabilizasyon mekanizması

Dispersiyon polimerizasyonunda monomer ve başlatıcı maddenin her ikisi de reaksiyon ortamında çözünür durumdadır. Fakat sonuçta elde edilen polimer bu ortamda çözünmemektedir. Reaksiyon karışımı başta homojendir ve polimerleşme bu homojen faz içerisinde başlamaktadır. Ortamın çözünürlüğüne bağlı olarak, üretilen makro radikaller ve makro moleküller için, başta bir faz ayrımı ortaya çıkmaktadır. Bu durum, Şekil 7’de gösterilen ilk parçacıkların oluşumu ve çekirdekleşmesine yol açmaktadır. Böylelikle, dispersiyon polimerizasyonunda oluşturulan ilk parçacıklar, polimerizasyon ortamı yada monomerle şişirilmektedir. Sonuç olarak polimerizasyon, yaklaşık olarak 0,1 ile 15 µm civarındaki küresel parçacıkların oluşumunu sağlayarak her bir parçacığın içerisinde hızla ilerlemektedir (Ray and Mandal, 1999; Takahasi et al., 1996; Sàenz and Asua, 1995; Shen et al., 1994; Paine, 1990a; Paine et al., 1990; Paine, 1990b; Tseng et al., 1986; Ober and Lok, 1987; Lok and Ober, 1985).



Şekil 7. Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi.

Dispersiyon polimerizasyonu sulu ya da susuz ortamların her ikisi içerisinde de serbest radikalik ya da iyonik mekanizmayla gerçekleşmektedir (Kim et al., 1996).

Dispersiyon polimerizasyonu tekniğinin iki temel basamaktan oluştuğu düşünülmektedir. Bu temel basamaklar; i) çekirdek oluşumu ve ii) çekirdek büyümesi basamaklarıdır (Bamnlker and Margel, 1996). Polimerizasyonun başlangıcında monomer ve polimerik sterik stabilizör(ler) çözücü içerisinde çözünerek homojen bir karışım oluşturmaktadırlar. Belirli bir sıcaklıkta ortama başlatıcı maddenin ilavesinden sonra oluşan polimerler çökme eğilimi göstermekte ve bunlar ortamda çözünmüş halde bulunan sterik stabilizörler tarafından sarılarak sterik olarak stabilize edilmiş polimer parçacıkları elde edilmektedir (Sàenz and Asua, 1996). Reaksiyon boyunca oluşturulan çekirdek, ortamda yeteri kadar bulunan sterik stabilizörün çekirdek yüzeyinde kararlı bir stabilizasyon sağlamasını gerçekleştirene kadar reaksiyon ortamında pıhtı halinde kalmaktadır. Böylece parçacıkların büyümesi iki yolla sağlanmaktadır: i) Ortamdan ölü

polimer zincirlerinin yakalanması ve ii) yakalanmış oligomerik radikaller ve çözülmüş haldeki başlatıcı madde aracılığıyla, monomerin şişmiş polimer parçacıklarının içerisinde gerçekleşen polimerizasyonu söz konusudur (Lacroix-Desmazes and Guillot, 1998).

Dispersiyon polimerizasyonunda, ortamda bulunan sterik stabilizörler, oluşan parçacıkların yüzeylerinde adsorplanmaktadır. Parçacık büyümesi, ortamdaki tüm monomerlerin tükenmesi ve/ya stabilizörün tamamının adsorbe edilmesi ve parçacık yüzeylerinin tamamının sarılması gerçekleşinceye kadar devam etmektedir (Bamnlker and Margel, 1996). Bunun yanında, yeni bir parçacık çekirdeklenmesi söz konusu olmadıkça, dar parçacık büyüklük dağılımı elde etmek de mümkündür (Hölderle et al., 1997).

Dispersiyon polimerizasyonu için en önemli ve heterojen bir polimerizasyon işlemi için de en karmaşık basamak parçacık oluşum basamağıdır. Ortamda herhangi bir stabilizör bulunmadan dispersiyon polimerizasyonu ile üretilen parçacıklar yeteri kadar kararlı değildirler ve bu parçacıklar oluşumları esnasında pıhtılaşmaktadırlar. Polimerizasyon karışımına az miktarda uygun bir stabilizörün ilavesi, kararlı parçacık dispersiyonlarının eldesini sağlamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonundaki emülsifier (emülsiyon yapıcı maddeler) ile kıyaslandığında, dispersiyon polimerizasyonundaki parçacık stabilizasyonundan genellikle “sterik stabilizasyon” olarak bahsedilmektedir (Arshady, 1992).

Son 20-30 yıllık süreçte literatürde yer alan önemli sayıda çalışmada parçacık saldırı mekanizması ve parçacık büyüklük ve büyüklük dağılımının kontrolünün nasıl sağlanacağına ağırlık verilmiştir. Yasuda ve çalışma arkadaşları (2001), dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşum basamağındaki davranış üzerine bir model geliştirmişler ve teorik olarak tahmin edilen parçacık konsantrasyonu ile deneysel verileri kıyaslayarak bir sonuca ulaşmışlardır. Daha önceki çalışmalarda susuz ortamda serbest radikal başlatıcı tekniği dar parçacık büyüklük dağılımına sahip polistiren, poli(metil metakrilat) (Dawkins and Taylor, 1979; Dawkins et al., 1987), poli(vinil asetat) ve poli(divinilbenzen) parçacıklarının elde edilmesinde başarılı bir şekilde çalışmıştır. Bunun yanı sıra, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı gibi

parçacık büyüklüğü tahminini de içeren saldırı mekanizması henüz tam anlamıyla anlaşılammış ve bunun üzerine çalışmalar sürmektedir (Bamnlker and Margel, 1996; Awan et al., 1996b).

Serbest radikal polimerizasyonlarında başlatıcının ayrışması oldukça yavaş bir biçimde izlenebilmektedir. Bu nedenle zincir başlama süresi uzamakta, bu da parçacık çekirdekleşme zamanının tam anlamıyla tahminini zorlaştırmaktadır. Bunun yanı sıra yeni oluşturulan radikaller, bir polimer zincirini başlatmada yada büyüyen polimer zincirlerini ya tekrar birleştirme, orantısızlaşma yada çözünen oligomerlere zincir transferiyle sonlandırmada yetersiz kalmaktadır. Serbest radikal başlamanın bu özellikleri çekirdekleşme zamanının tespitini ve parçacık büyüklük ve büyüklük dağılımının tahminini zorlaştırmaktadır. Parçacık büyüklüğü ve büyümesinin tahmini ve çekirdekleşme mekanizmasının anlaşılması için uygun bir stabilizör seçimi ve bu stabilizörün çözelti ve adsorpsiyon özelliklerinin bilinmesi zorunludur (Awan et al., 1996b).

Dispersiyon polimerizasyonu ile ilgili son yıllarda yapılan birçok çalışmaya rağmen, bu tekniğin mekanizması hala tam olarak anlaşılammıştır. Bunun nedeninin dispersiyon polimerizasyonunun birçok reaksiyon parametresine bağlı olması ve reaksiyonun bu parametrelerdeki küçük değişimlere karşı oldukça duyarlılık göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Sàenz and Asua, 1995). Fakat deneysel sonuçları açıklamak için bir çok mekanizma önerilmiştir. Mekanistik çalışmalarda anahtar sorular polimer çekirdeğinin nasıl oluştuğu, çekirdek oluşum işleminde stabilizörün rolünün ne olduğu sorularıdır ve ana soru ise bu faktörlerin sonuçta oluşan parçacığın büyüklüğü ve dağılımı üzerine nasıl etki ettiği sorusudur. Sıklıkla düşünülen üç tane mekanistik model şunlardır: i) Kümelenmeyle çekirdek oluşumu, ii) pıhtılaşmayla çekirdek oluşumu, ve iii) stabilizasyon modelleri. Kümelenmeyle çekirdek oluşumu modelinde, oligomerler çözelti içerisinde oluşturulurlar ve bu kümelenme, buradaki kararsız çekirdeklerin yüzeyleri kararlı hale getirilebilecek yeterlilikte stabilizör adsorbe edene kadar devam etmektedir. Kümelenmeyle çekirdek oluşumu aynı zamanda, çökeleğin ön polimer olarak adlandırılan bir yapı oluşturduğu dispersiyon ortamında, her bir oligomerik radikalın

kritik çözünürlük noktasına kadar büyümesine olanak sağlamaktadır. Bu ön polimerler daha sonra, ya kendi aralarındaki homojen kümeleşme yoluyla ya da polimer zinciri ilerleyişiyle bir çekirdek oluşturmaktadırlar. Stabilizasyon modelinde homojen kümelenmenin durduğu noktanın çekirdekleşme işleminden çok daha önemli olduğu kabul edilmektedir. Bu stabilizasyon noktası, stabilizörün konsantrasyon ve moleküler ağırlık gibi faktörlerine büyük ölçüde bağlıdır (Wang et al., 2002).

3.2.4.4. İlgili çalışmalara örnekler

Kobayashi ve Uyama (1990) tarafından yapılan çalışmada sulu MeOH karışımı içerisinde monodispers dağılıma sahip mikron büyüklükte polimetilmetakrilat (PMMA) parçacıkları veren dispersiyon polimerizasyonu araştırılmıştır. Metilmetakrilatın (MMA) dispersiyon polimerizasyonu, kararlı bir dispersiyon sistemi verebilen Argon gazı altında, 6 saat boyunca 56 °C'de 2,2'-azobis(4,4-dimetilvaleronitril) (ADV N) ile MeOH/H₂O karışımında denenmiştir. Poli(2-etil-2-oksazolin) (PEtOZO) (M_w=500000) ve dallı yapıdaki polietilenimin (PEI) (M_w=40000) polimerik stabilizör olarak kullanılmışlardır. MMA'ya dayalı PEtOZO'nun derişimi % 10'dan fazla olduğu zaman dar ebat dağılımlı parçacıklar elde edilmiştir. Bu konsantrasyon değeri altında daha geniş ebat dağılımı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca stabilizör olarak PEI kullanılarak da monodispers PMMA parçacıkları üretilmiştir. PEI stabilizörü ile elde edilen parçacıkların çapları PEtOZO stabilizörüyle elde edileninkinden daha küçüktür. Bu muhtemelen PEI'daki amino gruplarının sulu MeOH çözeltisinde kısmen iyonlaşmasından kaynaklanmaktadır (PEI için K_a=8,5). Stabilizör olarak PEtOZO kullanarak MMA'nın dispersiyon polimerizasyonunda farklı monomer konsantrasyonlarıyla çalışılmıştır. Monomer derişimi % 5'ten % 15'e arttırıldığında ortalama parçacık çapı 2,3 µm'den 3,4 µm'ye artmıştır. Bu basamakta nispeten monodispers PMMA parçacıkları üretilmiştir. Monomer derişimi daha fazla arttırıldığında elde edilen polimer parçacıklarının daha geniş ebat dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklüğü ADVN'in derişim ortalamasıyla artmıştır. ADVN derişimi % 2'den daha küçük olduğunda, dar ebat dağılımlı parçacıklar elde edilmiştir. Elde edilen polimer parçacıkları SEM (Scanning Electrone Microscope) ile analiz edilmiştir.

Awan ve çalışma arkadaşları (1996a) tarafından anyonik dispersiyon polimerizasyonu çalışılmış ve bu tekniğin living bir süreç ve uniform parçacık büyüklüğü ve dar moleküler ağırlık dağılımlı mikron büyüklükteki parçacıkların hazırlanması için oldukça uygun bir teknik olduğunu gösteren kanıtlar bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar uniform parçacık oluşumunun, polimer zincirlerinin agregasyonuna ve stabilizörün kimyasal yapısına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışma ayrıca % 23 polistiren blok içeren polistiren-*b*-polibütadien kopolimerinin, anyonik dispersiyon polimerizasyonu yoluyla dar moleküler ağırlık dağılımlı uniform mikron büyüklükteki parçacıkların hazırlanması için uygun bir sterik stabilizör olarak bulunmuştur. Bununla birlikte destekleyici THF'in rolü araştırılmış ve sonuçlar THF ilavesinin kontrollü ve dar parçacık büyüklüğü için uygun olmadığını göstermiştir. Uygun deneysel şartlar altında kademe-kademe monomer ilavesi, kontrollü parçacık büyüklüğü ve dar ebat dağılımlı yüksek katı dispersiyonlarının eldesi için iyi bir yaklaşım olarak değerlendirilmiştir.

Yine Awan ve çalışma arkadaşları (1996b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada heksan içerisinde dispersant olarak amfipatik polistiren-*b*-polibütadien diblok kopolimeri ve başlatıcı madde olarak da *sec*-bütilityum kullanılarak uniform (tek boyutlu) ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polistiren parçacıkları elde edilmiştir.

Ho ve diğ. (1997), başlatıcı madde konsantrasyonu, çözücünün polaritesi ve reaksiyon sıcaklığı gibi üç farklı parametrenin alkoller içerisinde stirenin dispersiyon polimerizasyonunun hızı üzerine etkileri araştırılmışlardır. Elde edilen sonuçlar iki farklı kinetik bölgenin varlığını ortaya koymuştur. Bu bölgelerden birincisi çözelti fazında reaksiyonun öncelikle gerçekleştiği düşük dönüşümlerde ve reaksiyonun öncelikle parçacık fazında gerçekleştiği yüksek dönüşümlerdir. Polimerizasyon hızının %0 dönüşümde başlatıcı madde konsantrasyonuna bağlı olduğu, fakat daha yüksek monomer dönüşümlerinde (% 50'den daha büyük) bundan bağımsız olduğu bulunmuştur. Polistirenin moleküler ağırlığı başlatıcı madde konsantrasyonu artışıyla azalma ve etanol içerisindeki monomer dönüşümlerinin artmasıyla artış göstermektedir. Stiren polimerizasyonunun hızının aynı zamanda çözelti polaritesiyle arttığı ve metanol içerisinde %30 dönüşüm gerçekleştiğinde maksimum hıza ulaştığı bulunmuştur. Bunun

yanı sıra çözeltilerin polaritesi, parçacık içerisindeki çözücü bileşimini de etkilemekte ve bu da süspansiyon polimerizasyonunda gözlemlendiğine benzer bir jel etkisine yol açabilmektedir.

Horák (1999) tarafından yapılan çalışmada ise dispersiyon polimerizasyonu yoluyla mikron büyüklük aralığında poli(2-hidroksietil metakrilat) (HEMA) parçacıkları elde edilmiştir. Burada sterik stabilizör olarak selüloz asetat bütirat ve başlatıcı madde olarak da dibenzol peroksit kullanılmıştır. Son parçacık büyüklüğü toluene alkol eklenerek ve bunun çeşitli oranlarındaki uygun polimerizasyon ortamının seçilmesiyle ayarlanmıştır. HEMA'nın dispersiyon polimerizasyonunda parçacık büyüklüğünün, hem reaksiyon ortamının çözünürlük parametresine hem de stabilizör konsantrasyonuna bağlılık gösterdiği görülmüştür. Yetersiz bir stabilizör konsantrasyonu ise dispersiyonun koagülasyonuna (pıhtılaşmasına) neden olmaktadır. Başlatıcı madde olarak kullanılan dibenzol peroksit konsantrasyonundaki artış daha küçük ve böylece sayısız parçacık oluşumuna yol açmaktadır. Polimerizasyon başlamadan önce oksijen içeren sistemler geniş ebat dağılımlı parçacıklar sağlarken, azotla saflaştırılmış reaksiyon sistemlerinde ise daha dar dağılıma sahip parçacıkların elde edildiği görülmüştür. Ayrıca toluen içerisindeki parçacıkların eşit olarak şişmesi polimerizasyon karışımındaki toluen bileşiminin azalmasıyla azalma göstermiştir.

Guha ve çalışma arkadaşları (2001), sulu t-bütül alkol (TBA) ortamında dispersiyon polimerizasyonu ile poliakrilamid hazırlamış ve elde edilen bu poliakrilamidin, polimerizasyon ortamındaki TBA konsantrasyonu hacimce % 82 ile % 95 aralığında olduğu zaman çözünebildiğini göstermişlerdir. Poliakrilamidin (lineer) çözünür bir örneğiyle yapılan bağımsız testler, polimerin bahsedilen ortamda polimerizasyon sıcaklığından (50 °C) daha küçük cam geçiş sıcaklığında şiştiğini göstermektedir. Beklenilmeyen bir çözünürlük, şişen polimer parçacıkları içinde akrilamidin katı faz polimerizasyonu boyunca ortaya çıkan polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına katkıda bulunmaktadır. Burada bazı radikalik merkezlerin, katı faz polimerizasyonu boyunca zincir ucundan ana zincire kaydığı ve zincir transferiyle komşu polimer moleküllerine ulaştığı ve bu radikallerin bir çifti birleştiğinde de çapraz bağlanmanın ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bunun yanında sulu metanol ya da sulu

aseton gibi diğer ortamlarda dispersiyon polimerizasyonu çözünebilir polimerler üretmektedir. Bu sonuç polimer radikalının bu çözücülerle TBA'dan daha hızlı bir şekilde bir zincir transfer reaksiyonu verdiğini göstermektedir. TBA/su karışımına % 5 kadar az miktarda bir metanol ilavesi dahi çözünür polimerlerde artışa sebep olmaktadır. Aseton, metanol ve TBA için zincir transfer sabitleri 50 °C'de sırasıyla $9,0 \times 10^{-6}$, $6,9 \times 10^{-6}$ ve $1,48 \times 10^{-6}$ olarak saptanmıştır.

Lacroix-Desmazes ve Guillot (1998) tarafından çalışmada etanol-su ortamında gerçekleştirilen dispersiyon polimerizasyonunda stirenin partitioning (bölünme) davranışı üzerine odaklanılmış ve bu bölünme davranışını önlemek için bir simülasyon modeli geliştirilmiş ve bunun için deneysel ve teorik yaklaşımlar değerlendirilmiştir. Ortamda stabilizör olarak poli(vinil piroidon) (PVP-K30) kullanılmıştır. Burada sistem içerisinde suyun varlığında monomerin bölünme davranışı için pseudoempirical (sahte deneysel bir yöntem) bir model önerilmiştir. Bu çalışmada hem reaksiyon fazı hem de ayrılan fazın bileşimi polimerizasyon işlemi boyunca miktar olarak tahmin edilmiştir. Ortamda su varlığının stirenin bölünme davranışında gözle görülür bir artışa yol açtığı görülmüştür. Ayrıca monomerin bölünme davranışı üzerine çeşitli deneysel faktörlerin etkileri de araştırılmıştır.

Hölderle ve diğerleri (1997), susuz dispersiyon polimerizasyonu ile bulk içinde stirenin kontrollü radikal dispersiyon polimerizasyonunu karşılaştırmışlardır. Burada bulk içindeki kontrollü radikal polimerizasyonu ile susuz dispersiyondaki gibi kontrollü molar ağırlığa sahip polimerler elde etmişlerdir. Susuz dispersiyondaki polidispersitelerin bulk haldekinden daha büyük olduğu sonucuna varmışlardır.

3.2.5. Çökeltme (precipitation) polimerizasyonu

Çökeltme polimerizasyonunda reaksiyon karışımının başlangıç basamağı aynen dispersiyon polimerizasyonundaki gibi homojen bir çözeltilidir, fakat bu ortamda dispersant bulunmamaktadır. Bu safhada, oluşan ilk parçacıklar ortamda şişmez ve polimerizasyon “çökeltme polimerizasyonu” olarak adlandırılır. Bu şartlar altında başlangıç ve polimerizasyon büyük oranda homojen bir ortam içinde meydana gelmektedir. Bu durum, devam eden çekirdek oluşumu ve elde edilen son çekirdeğin, daha ve daha büyük parçacık oluşumu için pıhtılaşmasına yol açmaktadır. Böylece çökeltme polimerizasyonu düzensiz biçimde ve polidispers parçacıklar üretmektedir. Çökeltme ve dispersiyon polimerizasyonu arasındaki farkın ilginç bir gösterimi Carenza ve Palma (1985) tarafından yapılan çalışmayla ortaya konmuştur.

Oluşturulan polimer için ortam çözünürlüğü kriteri, çoğu kez belirgin bir fark olmasa da, dispersiyon ve çökeltme polimerizasyonlarının birbirinden ayrılması için, genellikle kullanışlı bir yoldur. Çökeltme polimerizasyonunda parçacık stabilizörlerinin kullanımı daha uniform parçacıkların elde edilmesini sağlayabilir, fakat parçacıklar yine de büyüme mekanizması nedeniyle düzensiz şekillerde oluşmaktadır (Arshady, 1992).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyaller

4.1.1. Çözücüler

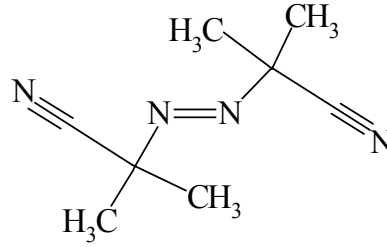
Kullanılan çözücülerden metanol, etanol, propanol ve bütanol, sırasıyla, J. T. Baker, Carlo Erba, Merck ve Riedel-de Haën'den temin edilmiş ve olduğu gibi kullanılmıştır.

4.1.2. Monomerler

Stiren (Merck) monomeri hidrokinon monometil eter inhibitörünü uzaklaştırmak için bazik alumina (Al_2O_3) kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır.

4.1.3. Başlatıcı madde

Başlatıcı madde olarak Şekil 8’de molekül formülü gösterilen 2,2'-azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN) (Acros Organics) kullanılmıştır.



Şekil 8. Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcının (AIBN) molekül formülü.

4.1.4. Stabilizörler

Daha önceden GTP kimyası kullanılarak hazırlanmış PDPA-PDMA diblok kopolimerleri (Bütün, 1999) stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda dispersant olarak kullanılmıştır. GTP ile diblok kopolimer sentezinin genel sentetik yolu Bölüm 4.2’de verilmiştir.

4.2. GTP ile Diblok Kopolimer Sentezi

Grup transfer polimerizasyonu kullanılarak, PDMA homopolimerinin yanı sıra PDPA-PDMA diblok kopolimerinin (VB392) sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Önce sıcak fırından alınan 500 ml’lik üç-boyunlu bir balon vakum hattına yerleştirilmiş ve bek alevi ile ısıtılarak yüksek vakumda vakumlanmıştır. Ortama kuru azot verilerek kuru azot çıkışı eşliğinde spatula ile katı tetra-n-bütil amonyum bibenzoat (TBABB) katalizörü (yaklaşık 100 mg) balona alınarak tekrar vakumlanmış ve ortama kuru N₂ verilmiştir. Kanula yardımı ile sırasıyla 150 ml çözücü tetrahidrofur (THF) ve başlatıcı 1-metoksi-1-trimetilsiloksi-2-metil-1-propen (MTS) (0,55 ml) üç-boyunlu balona aktarılmıştır. Burada yaklaşık 15 dakika süre ile çözelti karıştırılarak başlatıcının aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonra ilk blok eldesi için birinci monomer, örneğin DPA (11,2 ml), ortama ilave edilmiştir. Bu esnada balonun yüzeyine tutturulan bir kontak

thermocouple ile reaksiyon ortamının sıcaklık değişimi izlenmiş ve ekzotermik olan polimerleşme ile ortam sıcaklığının 6 °C yükseldiği tespit edilmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımının sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi beklenip (30-50 dakika kadar), ardından ortamdaki GPC ve proton NMR analizleri için 1 ml numune alınarak ikinci monomer, DMA (20 ml), aynen birinci monomer ilavesinde olduğu gibi azot atmosferi altında reaksiyon ortamına bir kanula vasıtası ile ilave edilmiştir. Burada da ikinci bir ekzoterm gözlenmiştir (15 °C). Yaklaşık 1 saat sonra ortama 1-2 ml MeOH ilave edilerek polimerleşme sonlandırılıp, ikinci bir 0,5 ml örnek alınarak GPC analizi gerçekleştirilmiştir. Aynı yolla farklı M_n ve farklı komonomer konsantrasyonuna sahip PDPA-PDMA diblok kopolimerleri sentezlenmiştir (Bütün et al., 1997).

Son aşama olarak polimer çözeltisinden rotary evaporatör yardımı ile THF özücüsü uzaklaştırılmış ve elde edilen blok kopolimer 24 saat süre ile oda sıcaklığında vakum hattında kurutulmuştur. GPC kromatogramlarında homopolimer kalıntıları gözlendiği durumlarda, diblok kopolimer soğuk *n*-heksan içinde THF çözeltisinden öktürölmüştür. Bu şekilde PDPA kalıntılarında arındırılan diblok kopolimer vakum altında kurutulduktan sonra GPC ve NMR ile karakterize edilmiştir. Homopolimer basamağında alınan numunenin proton NMR analizi başlatıcıya ait (her zincir başında var olan) MMA grubunun –O–CH₃ spesifik proton integralinin PDPA'nın spesifik protonlarının integralleri ile karşılaştırılmasıyla PDPA için gerçek polimerizasyon değeri 21 olarak (VB392) hesaplanmıştır. PDPA için bulunan polimerizasyon derecesi değeri yardımıyla diblok kopolimerin PDPA bloğunun spesifik proton pik integralinin PDMA bloğunun spesifik protonlarının pik integralleri ile kıyaslanması sonucu PDMA için ise gerçek polimerizasyon derecesi 96 olarak belirlenebilmiştir. Sentezlenen diblok kopolimerlerin GPC ve proton NMR sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. GTP ile sentezlenen PDPA-PDMA diblok kopolimerlerin GPC ve proton NMR verileri.

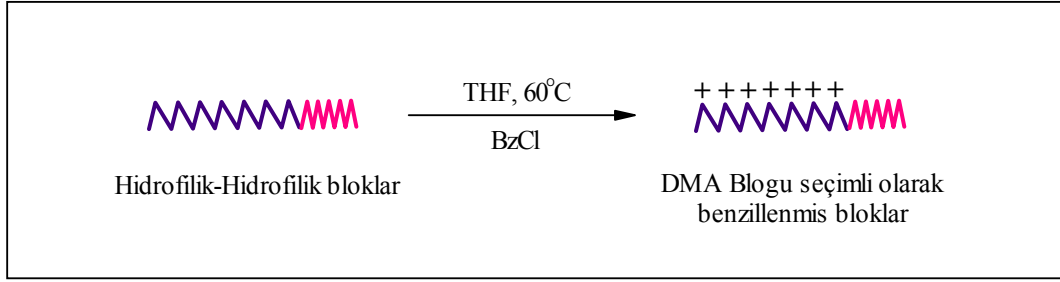
Numune Kodu	Mol Ağırlığı (g/mol) ^a	(M _w /M _n) ^a	Polimerizasyon derecesi ^b	Blok Kopolimer Bileşimi (mol%) ^b
VB78	17,900	1,05	-----	40-60
VB391	21,900	1,09	24-76	24-76
VB392	25500	1,08	21-96	18-82
VB375	28,000	1,06	22-94	19-81

a. ¹H NMR spektroskopisiyle belirlenmiştir.

b. GPC ile belirlenmiştir.

4.3. PDPA-PDMA Diblok Kopolimerinin DMA Bloklarının Seçimli Kuaternizasyonu

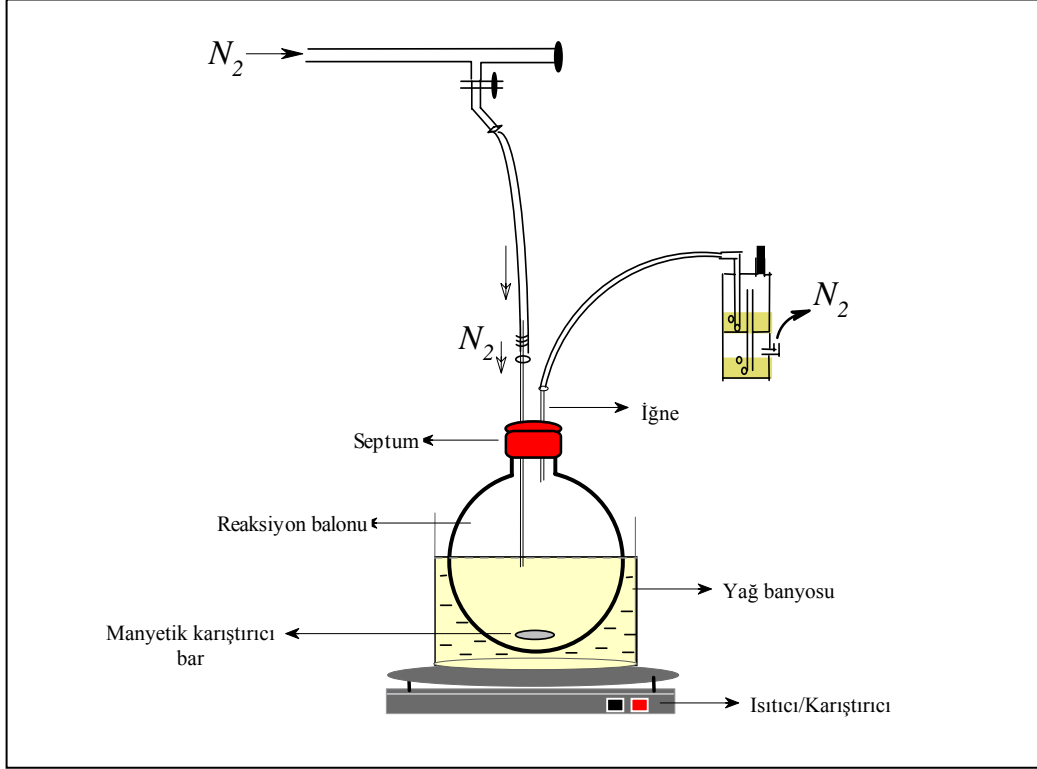
PDPA-PDMA blok kopolimerinin (VB375: PDPA₂₂-PDMA₉₄) DMA kısımları benzil klorür ile seçimli olarak kuaternize edilmiştir (Şekil 9). Bunun için 6,2 g polimer, 250 ml'lik yuvarlak dipli balon içerisinde 130-140 ml THF içinde çözüldükten sonra 60 °C'deki yağ banyosunda bir süre karıştırılarak çözelti sıcaklığının banyo sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Blok kopolimerin PDMA yüzdesine bağlı olarak, reaksiyon için gereken stokiometrik miktardan yaklaşık olarak % 15 civarında fazla BzCl ortama ilave edilip, reaksiyon iki gün süreyle 750 rpm karışma hızında karışır halde bırakılmıştır. Ortama BzCl ilavesinden yaklaşık 4-6 saat sonra beyaz renkli bir jel oluşumu gözlenmiştir. Karışma süresi sonunda elde edilen jel üzerine 200 ml THF ilave edilmiş ve benzillenmiş PDMA içeren blok kopolimerler Beckman Coulter Avanti J-25I santrifüj ile 8'er dakika 3kez 10,000 rpm hızda çöktürülerek fazla benzil klorürden arındırılmıştır. Elde edilen ürün, oda sıcaklığında vakum hattında bir gün süreyle kurumaya bırakılmıştır. Ürünün vakum hattında kurutulmasına rağmen hala THF içermesi ihtimaline karşı, ürün minimum miktarda suda çözüldükten sonra freeze-drying tekniği ile kurutulmuştur. Son olarak elde edilen ürün, stabilizör etkilerinin incelenmesi için, stirenin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 9. Bir bloğu seçimli olarak kuaternize olmuş blok kopolimerin şematik gösterimi.

4.4. Polistiren (PS) Latekslerinin Hazırlanması

100 ml'lik reaksiyon balonuna sırasıyla manyetik karıştırıcı bar ve stabilizör (0,5-1,0 g) konulduktan sonra üzerine 55 ml çözücü (alkol) konulmuş ve balonun ağzı septumla kapatılmıştır. Bu sırada manyetik karıştırıcı çalıştırılarak stabilizörün çözücü içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Radikalik polimerizasyonlarda oksijenin durdurucu ve/ya yavaşlatıcı etkisi olduğu bilindiğinden, azot hattına bağlı bir iğne yardımıyla balonun içerisine azot gazı gönderilerek ortamın oksijenden arındırılması işlemine başlanmıştır (Şekil 10). Balondan yaklaşık 30 dakika kadar azot gazı geçirildikten sonra (geriye 50 ml alkol kalmıştır) yağ banyosu ısıtıcıya yerleştirilmiş ve balon yağ banyosunun içine daldırılmıştır. Balonun sıcaklığı 60 °C olduğunda, ayrı bir yerde karıştırılmış ve oksijenden arındırılmış olan monomer (5 ml) ve başlatıcı (80 mg) karışımı ortama ilave edilmiştir. Reaksiyon 750 rpm karışma hızında 1 gün boyunca karıştır durumda bekletilmiştir. Oluşan PS lateksleri parçacık büyüklüğüne bağlı olarak yüksek devirde (10,000-15,000 rpm) 10-20 dakika süre ile santrifüj edilerek çöktürülmüştür.



Şekil 10. Dispersiyon polimerizasyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi.

Tipik bir dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan reçete;

Çözücü: 50 ml

Stiren: 5 ml

Stabilizör: 0,5-1,0 g

Başlatıcı: 45-80 mg

Sıcaklık: 60 °C

Karıştırma hızı: 750 rpm

Karıştırma süresi: 24 saat

4.5. PS Lateks Karakterizasyonu

4.5.1. Dinamik ışın saçılması (DLS)

Sentezlenen PS latekslerin hidrodinamik çapları, $\lambda_0 = 632,8$ nm’de çalışan 22 mW Helyum-Neon lazeri ve ALV/LSE-5003 Multi-8 serisi korelatör donanımlı bir Malvern ALV/CGS-3 goniometre cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler 90° sabit açıda alınmış olup, verilerin analiz edilmesinde “monomodal cumulant” ve “contin algorithm” programları kullanılmıştır. Yapılan tüm ölçümlerde numunelerin % 0,5’lik çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu çözeltiler ölçüm kuvvetlerine konulduktan sonra kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözelti sıcaklığı ısı kontrollü su banyosu ile $\pm 0,1$ °C duyarlıkta sabit tutulmuştur.

Dinamik ışın saçılması (Dynamic Light Scattering: DLS), mikrondan daha küçük parçacık büyüklüklerinin saptanmasında oldukça etkili bir yöntemdir. DLS ile parçacıkların hidrodinamik yarıçapları ve uniform (tek boyutlu dağılıma sahip) olup olmadıkları hakkında bilgi sağlanmaktadır (Stejskal et al., 1990). Bir süspansiyon içindeki parçacıklar gelişigüzel olarak Brownian hareketi yapmaktadır. Eğer bu parçacıklar bir lazer ışığıyla aydınlatılırlarsa lazer ışığının saçıldığı görülmektedir. Özel bir açıyla saçılan ışığın yoğunluğu, parçacık büyüklüğüyle orantılı, parçacık difüzyon hızına bağlı bir hızda artıp azalarak değişmektedir. Böylece parçacık büyüklüğüne ait bilgi, saçılan ışığın yoğunluğundaki bu değişimlerin analiziyle elde edilmektedir.

Stokes/Einstein eşitliğine göre parçacıkların hidrodinamik yarıçapı aşağıdaki şu formüle göre hesaplanmaktadır:

$$Rh = \frac{kT}{6\pi\eta\Gamma} q^2$$

Burada T sıcaklık, k Boltzman sabiti, η çözücünün viskozitesi, Γ ilk değer kumulant analizinden elde edilen korelasyon hızı, q saçılma vektörüdür.

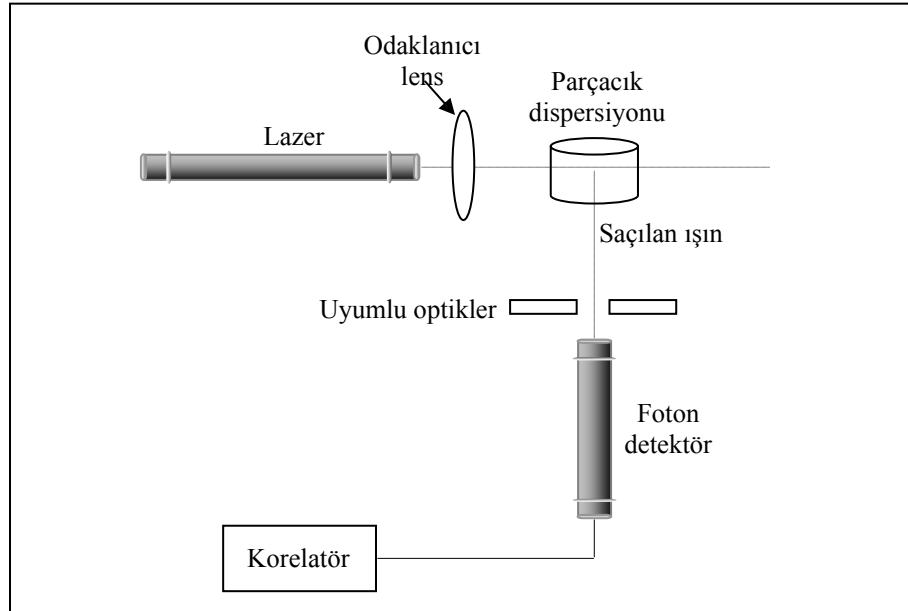
$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{Sine}\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

Yukarıdaki formülde λ lazer ışınının dalga boyu, n standart yada çözücü/çözelti örneğinin refraktif indeksini simgelemektedir.

DLS ile sıvı bir ortam içerisindeki parçacıkların yada moleküllerin kısaca şu özellikleri tespit edilebilmektedir:

- Hidrodinamik büyüklük
- Difüzyon katsayısı
- Polidispersite indeksi
- Parçacık büyüklük dağılımı

Geleneksel DLS cihazı Şekil 11’de gösterildiği gibidir. DLS cihazında ölçüm alınırken, parçacıklara gönderilen lazer ışığı, parçacıklar tarafından bütün açılarda saçılma yapar. Fakat geleneksel olarak, detektörde yalnızca 90°’de saçılan ışın tespit edilmektedir. Saçılan ışığın ölçülen yoğunluk değişimleri, dijital korelatör içerisinde elektriksel titreşimlere dönüştürülmektedir. Parçacık boyutuna ilişkin net bilgi, tüm bu verilerin birleştirilmesiyle ortaya çıkmaktadır (Kaszuba et al., 2004).



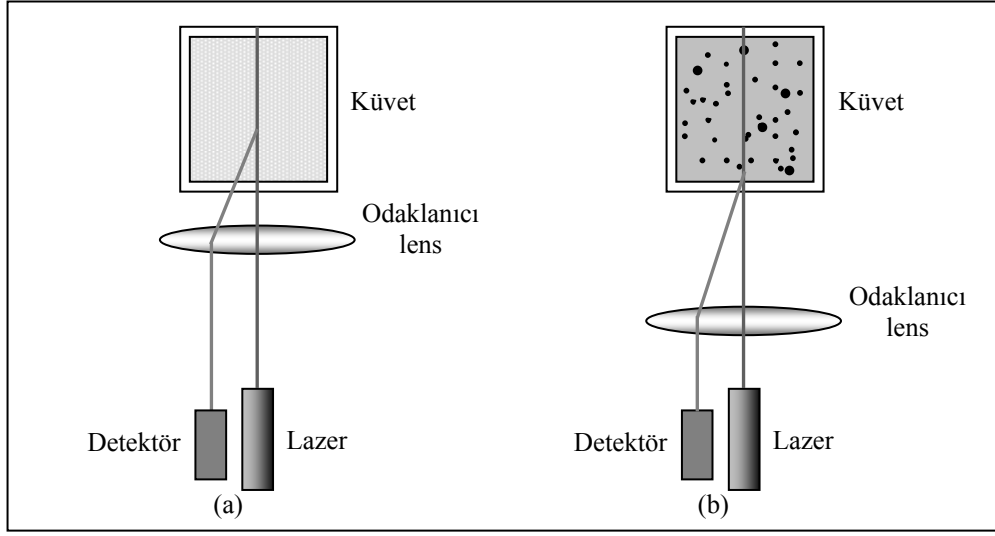
Şekil 11. Geleneksel 90° dinamik ışın saçılması (DLS) cihazının şematik gösterimi.

Çoklu saçılma etkisi olarak bilinen, bir parçacık tarafından saçılan ışığın detektöre ulaşmadan önce diğer bir parçacık tarafından da saçılmasına yol açan ve gerçek parçacık boyutunun azalmasına neden olan durum, geleneksel aletli analiz yöntemlerinde analiz edilen numunenin maksimum konsantrasyonuyla sınırlandırılmasına yol açmaktadır. Parçacık büyüklüğü DLS cihazı kullanılarak ölçülen bir numunedeki maksimum konsantrasyonun saptanması, ölçümün doğruluğu açısından önemli bir faktördür. Burada, difüzyon hızına ve böylece gerçek parçacık boyutuna etkiyen parçacıklar arasındaki etkileşimlerin etkisi de hesaba katılmalıdır. Geleneksel 90° saptayıcı DLS cihazında numunedeki maksimum konsantrasyon, temel olarak çoklu saçılma etkilerinden dolayı sınırlandırıldığından, bu etkilerden kaçınmak için genelde analizden önce numune konsantrasyonu seyreltilmektedir.

Dinamik ışın saçılması için daha yüksek bir konsantrasyonun kullanılabilirlik yollarından biri, geri saçıcı (backscatter) bir detektör kullanımudur. Bu geri saçıcı detektör geleneksel DLS cihazlarında 90°'deki saçılmayı tespit ederken, zetasizer zano sistemde (Malvern Instruments, UK) 173° açıdaki saçılmada etkili olmaktadır. Bu sistemdeki optikler, numune ile temas halinde olmadığından bu tekniğin kullanımı birçok avantaj sağlamaktadır. İlk olarak, numuneye gönderilen lazer ışığı ve detektörde saptanmış olan saçılan ışın, tüm numune çevresinde hareket etmemektedir. Bu durum, saçılan fotonların birden fazla parçacıkla temas etmesini engellemekte ve böylece çoklu saçılma gibi bir durum ortadan kalkmaktadır. İkinci olarak, büyük parçacıklar temel olarak ileriye doğru bir saçılma yaptığından ve ortamda bulunan safsızlıklar nispeten büyük bir saçılma verdiği için, toz gibi parçacıklardan kaynaklanan saçılma etkileri de büyük ölçüde azaltılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı bu yaklaşım kısaca non-invasive back scatter (NIBS) detection olarak adlandırılmaktadır.

Bu teknikte, başarılı bir şekilde analiz edilebilen numune konsantrasyon aralığı küvet içindeki ölçüm pozisyonlarının değiştirilmesiyle kolayca genişletilebilmektedir. Bu durum odaklanıcı lenslerin hareketiyle sağlanmaktadır (Şekil 12). Küçük parçacıklar içeren veya düşük konsantrasyonlardaki numuneler daha az ışın saçtıklarından, burada numunedeki saçılma miktarının artırılması faydalıdır ve böylece küvetin merkezine doğru yapılan ölçüm pozisyonu daha etkili bir sonuç vermektedir (Şekil 12a). Bunun

aksine, büyük parçacıklar veya yüksek konsantrasyonlardaki numuneler ise daha fazla ışın saçtıklarından, buradaki çoklu saçılma riskini azaltılması için küvet duvarına daha yakın alınan ölçüm tercih edilmektedir (Şekil 12b).

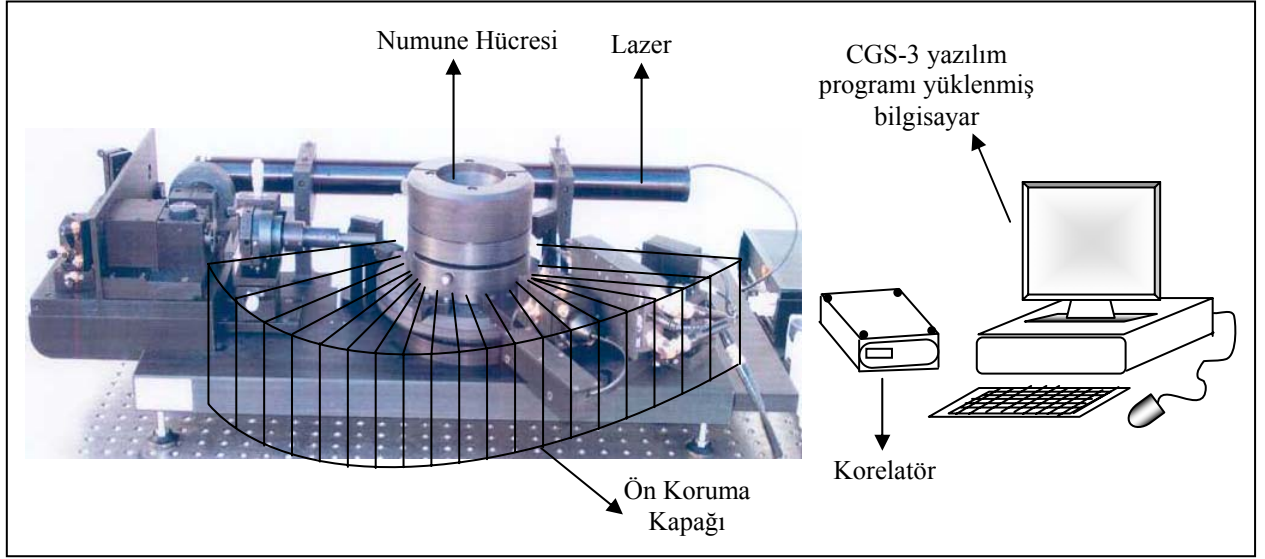


Şekil 12. (a) Küçük, zayıf saçılma veren numuneler ve (b) konsantre, saydam olmayan numuneler için ölçüm pozisyonlarını gösteren şematik diyagram.

Geleneksel aletli analiz tekniğinde, analiz edilen numunenin çoklu saçılma etkilerinden dolayı numune konsantrasyonu sınırlandırılmaktadır. NIBS kullanımı, DLS’de başarılı bir şekilde uygulanabilen konsantrasyon limitlerini arttırmaktadır. Böylece DLS için yapılan uygulamalar, numunenin seyreltilmesine gerek duyulmaksızın kullanılabilir. Bunun yanı sıra NIBS, DLS tekniğinin duyarlılığını da arttırmaktadır.

Bu tez için yapılan DLS çalışmalarında Malvern ALV/CGS-3 compact goniometer sistemi kullanılmıştır. Malvern CGS-3, standart bir laboratuvar tezgahına yerleştirilen ve genel laboratuvar deneylerinde kullanılabilen çoklu-açı ışın saçıcı spektrometre ve research grade ile bir bütün halinde bulunmaktadır. İki temel bileşen içeren spektrometre sistemi, optik ünitesi yada açı ölçer (goniometer) ve korrelatörden oluşmaktadır (Şekil 13). Bunlar bir araya getirildiklerinde statik ve dinamik ışın saçılma

parametrelerinin her ikisinin de eş zamanlı olarak ölçümü yapılabilmektedir. Bu sistem büyük bir bakım gerektirmemekle birlikte, sistemde ölçüm için 10 mm çapında oldukça ucuz tek kullanımlık numune küvetleri kullanılabilir.



Şekil 13. Malvern ALV/CGS-3 compact goniometer sistem ve bu sistemin bileşenleri.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu

Sentezlenen PS latekslerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri Jeol JSM-5600LV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha önceden kurutulmuş olan numuneler, spatulanın ucuyla alüminyum SEM tabletlerinin yapışkanlı yüzeyi üzerine çok ince toz parçacıkları halinde serpiştirilmiştir. Analizden önce tüm numuneler, numunenin üzerindeki yüzey yükünü azaltmak için altın kaplama işleminden geçirilmiştir.

4.5.3. IR spektroskopisi

Sentezlenen PS latekslerin IR spektrumu, 4 cm^{-1} kararlılıkta BRUKER marka TENSOR 27 model bir IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Kurutulmuş

lateksler ölçümden önce KBr ile iyice karıştırılarak, her bir numunenin ayrı ayrı diski hazırlanmıştır.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Geniş bir aralıktaki polimer mikroküreleri dispersiyon polimerizasyonu ile kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Bu sistemlerin tümü için anahtar bileşen, hem parçacık oluşum süreci için, hem de sonuçta elde edilen koloidal parçacıkların stabilizasyonu için gerekli olan stabilizördür (Kawaguchi and Ito, 2005).

Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık boyutu, monomer ve başlatıcı madde konsantrasyonu, polimerizasyon sıcaklığı, stabilizör tipi ve konsantrasyonu gibi parametrelerin değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Buna ilaveten, polimerizasyon ortamının çözünürlüğünün de parçacık büyüklüğü üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Arshady, 1992). Yapılan bu tez çalışmasında ön PDPA-PDMA diblok kopolimerinin ve türevsel PDPA-BzDMA katyonik blok kopolimerlerin blok oranının, stiren/stabilizör oranının, çözücü tipinin ve çözücü ortamına farklı miktarlarda su ilavesinin PS lateks çapı üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.1. PDPA-PDMA Diblok Kopolimer Stabilizörünün Blok Bileşiminin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi

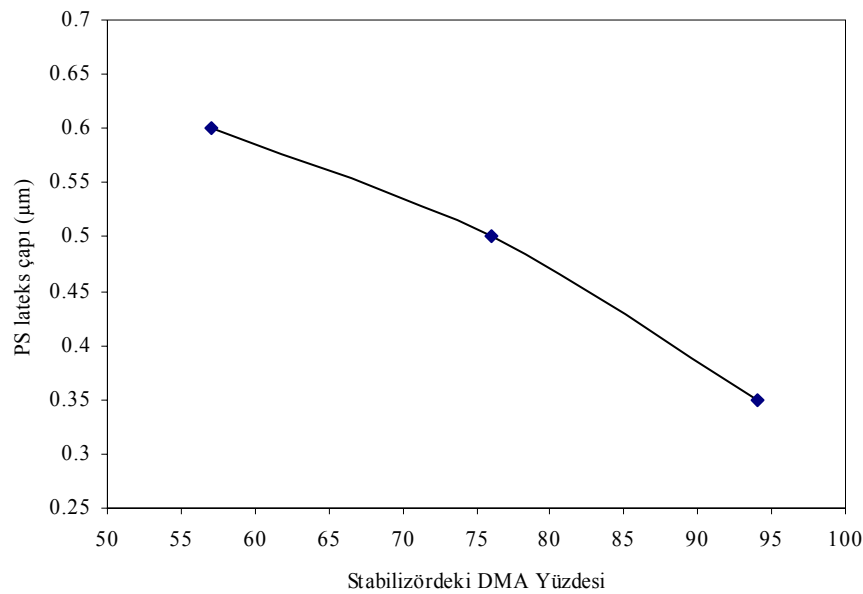
Parçacıkların boyutları üzerine hidrofilik blok oranındaki değişimin etkisini araştırmak için farklı oranlarda PDMA bloğu içeren PDPA-PDMA blok kopolimerleri, aynı tip çözücü içerisinde stirenin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılmıştır (Tablo 2 ve Şekil 14'e bakınız). Sentezlenen PS latekslerin DLS sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi mükemmel ebat dağılımı elde edilmiş olup, diblok kopolimer stabilizöründe PDMA oranı arttıkça ters orantılı olarak PS lateks çapında değişim gözlenmektedir.

Tablo 2. Farklı oranlarda PDMA bloğu içeren PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,5 g) ile elde edilen PS latekslerinin çapları, partikül dağılımları (AIBN: 0,08 g, MeOH/su: 47,5 / 2,5, S: 5 ml).

PS Lateks Kodu	Ortam	PDPA-PDMA Stabilizörleri ve Bileşimi (mol%) ^a	Lateks Z_{ave} (μm) ^b	Lateks PD ^b
RT11R	MeOH/Su (95/5)%	VB78 (22-57)	0,60	0,03
RT46		VB391 (24-76)	0,50	0,03
RT13		VB375 (22-94)	0,35	0,02

a. ¹H NMR spektroskopisiyle belirlenmiştir.

b. DLS ile ölçülmüştür.

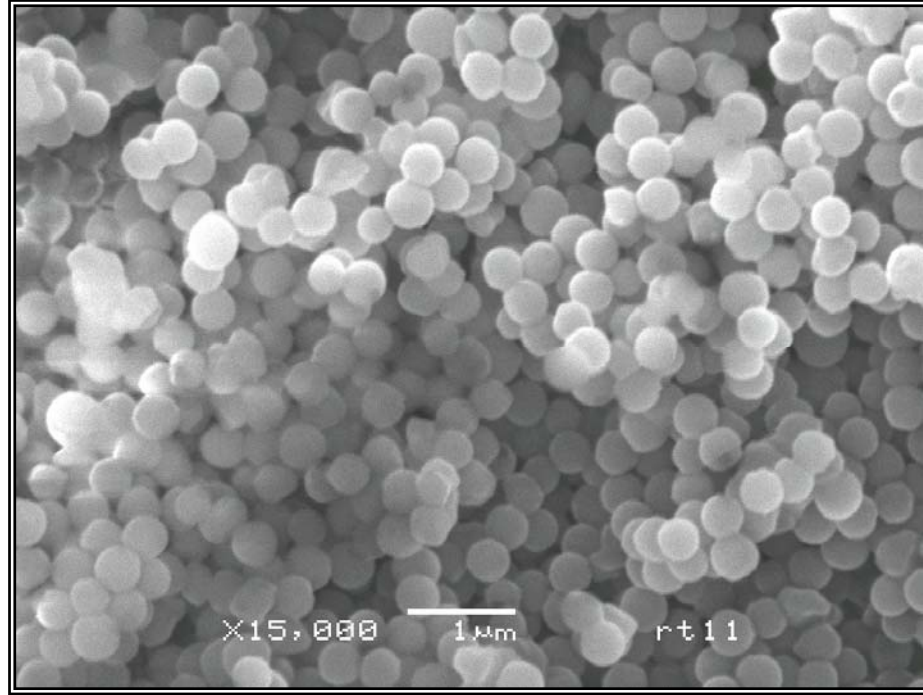


Şekil 14. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizördeki hidrofilik blok bileşiminin etkisini gösteren grafik.

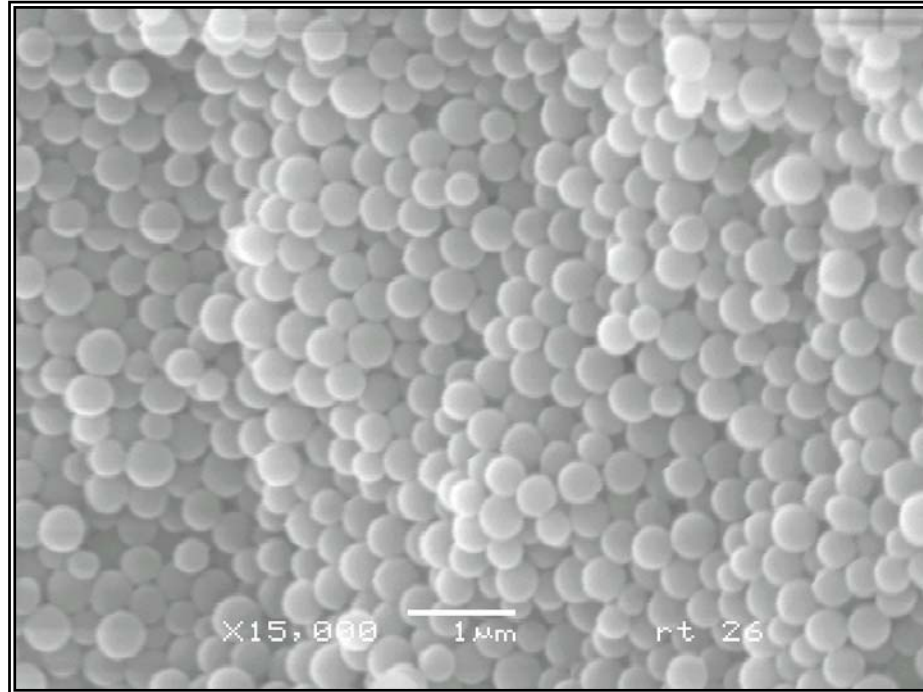
Stabilizördeki çözünür bloğun uzunluğu arttırıldığında, daha büyük bir yüzey alanı stabilize edildiğinden, çözünür blok uzunluğunun arttırılmasıyla daha küçük boyutlarda lateks parçacıklarının oluşması beklenmektedir (Baines, 1995). Elde ettiğimiz sonuçlara (Tablo 2) bakıldığında bu beklentiyi karşılayacak nitelikte olduğu

görülmektedir. Stabilizördeki az çözünür bloğun uzunluğu sabit tutulup, çözünür blok uzunluğu arttırıldığında PS lateks çapında 0,6 μm 'den 0,35 μm 'ye bir düşme söz konusudur. Bunun yanı sıra Ober (1990), az çözünür blok oranı en azından % 10 mol civarında olan kopolimerler stabilizör olarak kullanıldığında, bu stabilizörlerin verimli bir stabilizasyon sağlayacağını rapor etmiştir. Stejskal ve diğerleri (1991) poli(stiren-b-etilen-co-propilen) kopolimer stabilizörünü ve AIBN başlatıcı maddesini kullanarak *n*-dekan içinde PMMA dispersiyonlarını hazırlamışlardır. PS ve PMMA birbirleriyle hemen hemen uyumlu olmadığı için, PS bloğunun blok kopolimer miselleri içinde birleşeceği, PMMA'nın ise çökeceği beklenmektedir. Yine bilim adamları dispersiyon polimerizasyonunun gerçekleştiği yerin, blok kopolimerler tarafından oluşturulan, monomer-şişmiş misel içinde gerçekleştiğini söylemişlerdir. Baines (1995) tarafından yapılan çalışmadaysa PDMA-PMMA blok kopolimeri kullanılmış ve bu kopolimerin alkolik ortamda misel oluşturmadığı, moleküler olarak çözüldüğü ortaya konmuştur. Böylece polimerleşme misel içinde gerçekleşmemektedir. Oluşan ve çökme eğiliminde olan PS lateksleri PDMA-PMMA bloğunun yüzeye adsorbe olmasıyla stabilize olmaktadır. Benzer şekilde bizim yaptığımız çalışmada da kullandığımız PDPA-PDMA blok kopolimeri alkolik ortamda moleküler olarak çözünmekte ve stabilizasyon aynı şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 15'te elde edilen latekslerden RT11 ve RT13'e ait SEM görüntüleri verilmiş olup, SEM ebat sonuçları ile DLS sonuçları gayet iyi uyum sergilemektedir.

(a) PDPA₂₂-PDMA₅₇ (VB 78) ile sentezlenen lateksin SEM görüntüsü (RT11)



(b) PDPA₂₂-PDMA₉₄ (VB375) ile sentezlenen lateksin SEM görüntüsü (RT13)



Şekil 15. Farklı bileşimlerde PDMA içeren PDPA-PDMA blok kopolimer stabilizörleri kullanılarak sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

5.2. Stiren/Stabilizör Oranının PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi

Stirenin (5 ml) dispersiyon polimerizasyonunda, stabilizör miktarının parçacık büyüklüğü üzerine etkisi, stiren miktarının % 11, 22, 33 ve 44'ü olarak dört ayrı miktarda, % 18-82 mol oranında bileşime sahip PDPA-PDMA blok kopolimer (VB392) stabilizörü kullanılarak araştırılmıştır. Ortamda stabilizör konsantrasyonunun artırılmasıyla PS lateks çapının beklendiği gibi belirgin bir biçimde azaldığı (3,4 μm 'den 1,3 μm 'ye) görülmektedir (bakınız Tablo 3 ve Şekil 16).

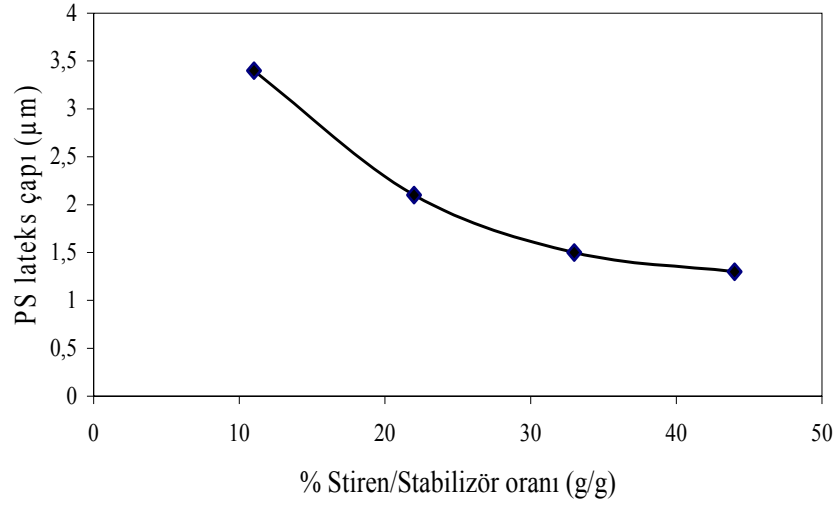
Tablo 3. MeOH ortamında, farklı konsantrasyonlardaki PDPA-PDMA (%18/82) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları ve zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, MeOH: 50 ml, S: 5 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam	Stiren/Stabilizör Oranı (% g/g)	Lateks Z_{ave} (μm) ^a	Lateks PD ^a	Zeta potansiyeli (mV) ^b
RT45	MeOH	11	3,4	0,34	+13,9
RT44		22	2,1	0,02	+23,1
RT43		33	1,5	0,11	+17,6
RT4		44	1,3	0,01	+43

a. DLS ile ölçülmüştür.

b. Zeta potansiyometre ile tespit edilmiştir.

Stabilizör konsantrasyonunun artırılmasıyla parçacık boyutundaki azalma eğilimi bazı bilim adamları tarafından da gözlenmiştir (Paine et al., 1990; Dawkins and Taylor, 1979). Daha fazla stabilizör daha büyük bir yüzey alanını stabilize edebileceği için, bu ters orantılı durum ortaya çıkmaktadır. Dawkins ve çalışma arkadaşları (Dawkins and Taylor, 1979; Dawkins and Shakir, 1987), poli(stiren-b-dimetilsiloksan) ve poli(stiren-b-etilen-co-propilen) kopolimerlerini stiren monomerinin dispersiyon polimerizasyonu için stabilizör olarak kullanmışlardır. Bu sistemlerin her ikisinde de stabilizör konsantrasyonu arttıkça lateks çapında azalma gözlenmiştir.



Şekil 16. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine % stiren/stabilizör oranı değişiminin etkisini gösteren grafik.

5.3. Çözücü Tipinin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi

Sentezlenen PS lateks parçacıkları üzerine ortamın etkisi, farklı alkol ortamlarında PDPA-PDMA (%18/82) blok kopolimer (VB392) stabilizörü kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile araştırılmıştır. Tablo 4 ve Şekil 17’de görüldüğü gibi farklı alkol ortamlarında sentezlenen latekslerin parçacık büyüklüğü metanolde 1,32 µm’den bütanolde 2,4 µm değerine doğru bir artış göstermiştir. Doğal olarak çözücü polarlığındaki azalma ile lateks çapında artış gözlenmektedir.

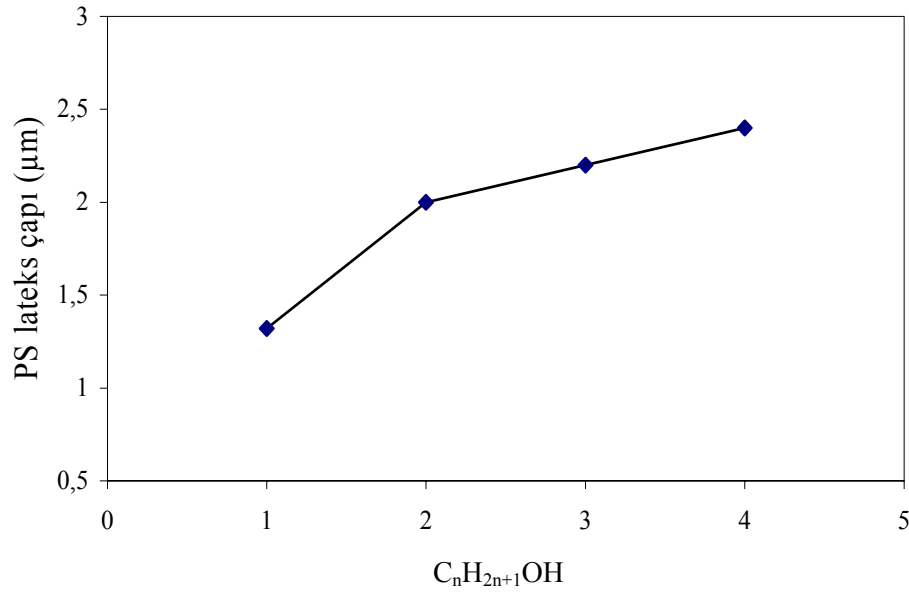
Baines (1995) PDMA-b-PMMA (59/21) stabilizörünü kullanarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu için benzer bir sonuç elde etmiştir. Bunun yanında Lok ve Ober de (1985) selüloz içerikli stabilizörler kullanarak stirenin polimerizasyonunda çözünürlük etkisini araştırmışlardır. Onlar da parçacık büyüklüğünün metanolde 1,11 µm iken etanolde 1,4 µm’ye *n*-bütanolde ise 2,27 µm’ye arttığını bulmuşlardır. Burada çözücü polaritesindeki azalma parçacık boyutunda artışa neden olmaktadır. Bu araştırmacılar, parçacık oluşumu polimerizasyonun ilk basamaklarında sınırlandırıldığından, elde edilen son parçacık büyüklüğünü saptamada, başlangıç ortam çözünürlüğünün önemli olduğu görüşüne varmışlardır. Bizim yaptığımız çalışmada da benzer bir durum söz konusudur.

Tablo 4. PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörü (1 g) ve farklı alkol ortamları kullanılarak, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları ve zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, Alkol: 50 ml, S: 5 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam	Lateks Z_{ave} (μm) ^a	Lateks PD ^a	Zeta Potansiyeli (mv) ^b
RT4	MeOH	1,3	0,01	+43
RT6	EtOH	2,0	0,07	+64
RT26	1-Propanol	2,2	0,01	+46
RT10	1-Bütanol	2,4	0,08	+56

a. DLS ile ölçülmüştür.

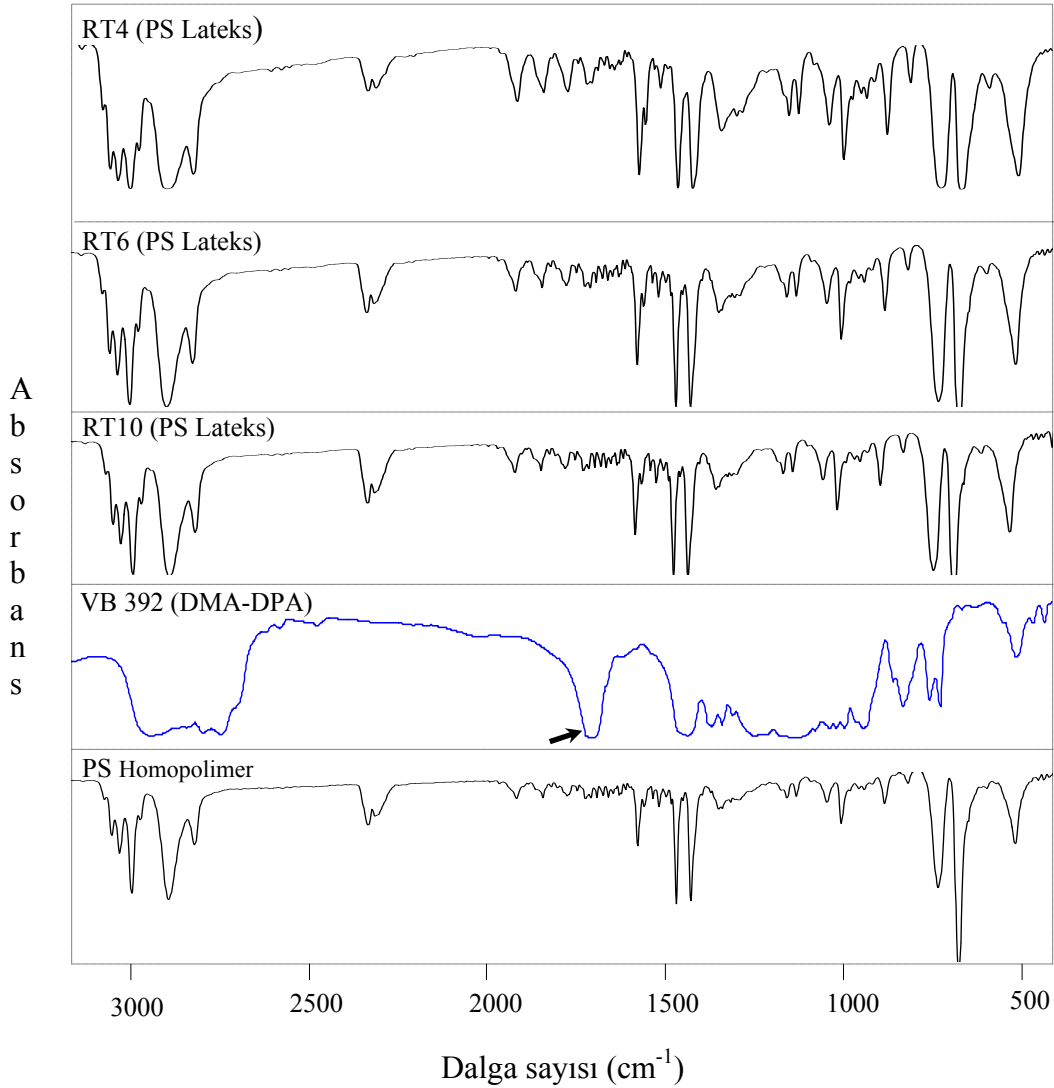
b. Zeta potansiyometre ile tespit edilmiştir.



Şekil 17. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine alkol tipinin etkisini gösteren grafik.

Santrifüj işleminden sonra çöktürülerek elde edilen latekslerin yüzeylerinde stabilizörün tutunup tutunmadığını saptamak için bu latekslerin IR spektrumları alınarak lineer PS homopolimeri ve kullanılan stabilizörün IR spektrumları ile karşılaştırması yapılarak PS latekslerinde stabilizör varlığı incelenmiştir (bakınız Şekil 18). Stabilizöre ait spektrumda 1732 cm^{-1} civarında gelen pik stabilizördeki karbonil grubuna aittir ve aynı zamanda bu pik lateks yüzeyinde stabilizör varlığına ait ipucudur. Sentezlenen latekslerin spektrumları referans spektrumlarla kıyaslandığında saf alkol ortamlarında

sentezlenen latekslerin hiçbirinde belirgin bir stabilizör varlığına rastlanmamıştır. Bu da saf alkollerde sentezlenen latekslerde, santrifüj işlemiyle stabilizörün ortamdaki uzaklaştığı sonucunu doğurmaktadır. Öte yandan, zetapotansiyelinin pozitif olması yine de yapıda stabilizör olduğuna işaret etmektedir.

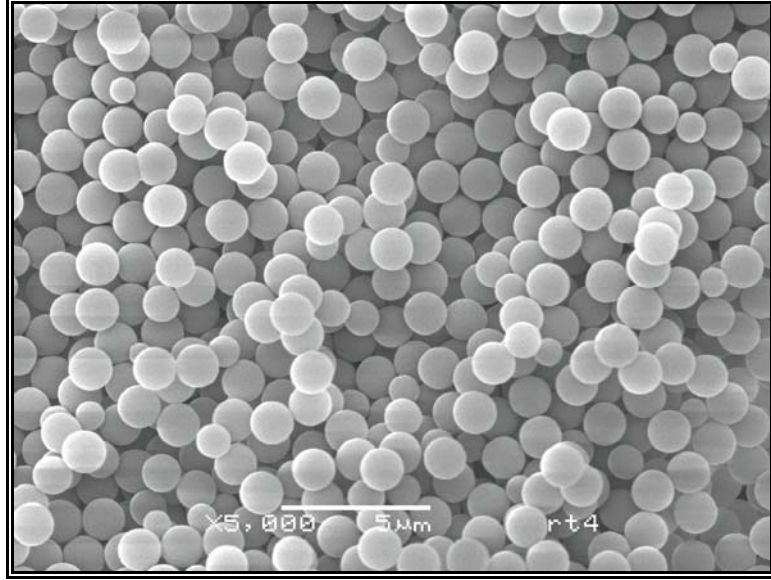


Şekil 18. Farklı alkol ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve PDPA-PDMA stabilizörünün IR spektrumları.

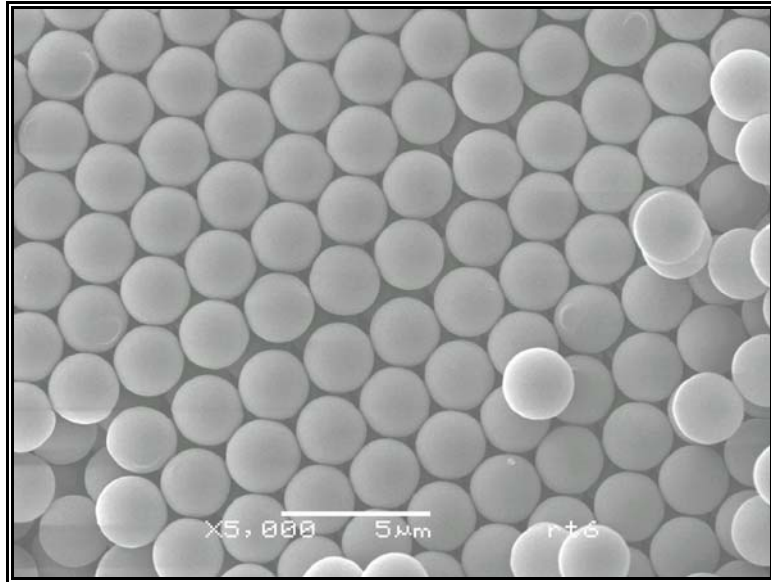
Bu çalışmada elde edilen PS latekslerinin büyüklük dağılımları taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electrone Microscopy: SEM) ile tespit edilmiş olup, Şekil 19 ve

20’de farklı alkol ortamlarında sentezlenen polistiren taneciklerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

(a) Metanol içinde sentezlenmiş PS lateks (RT4)

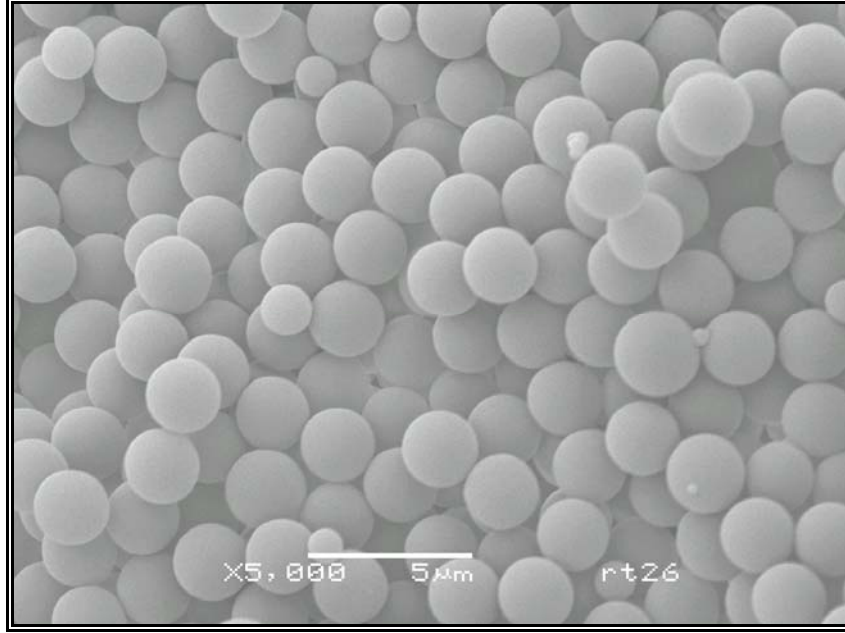


(b) Etanol içinde sentezlenmiş PS lateks (RT6)

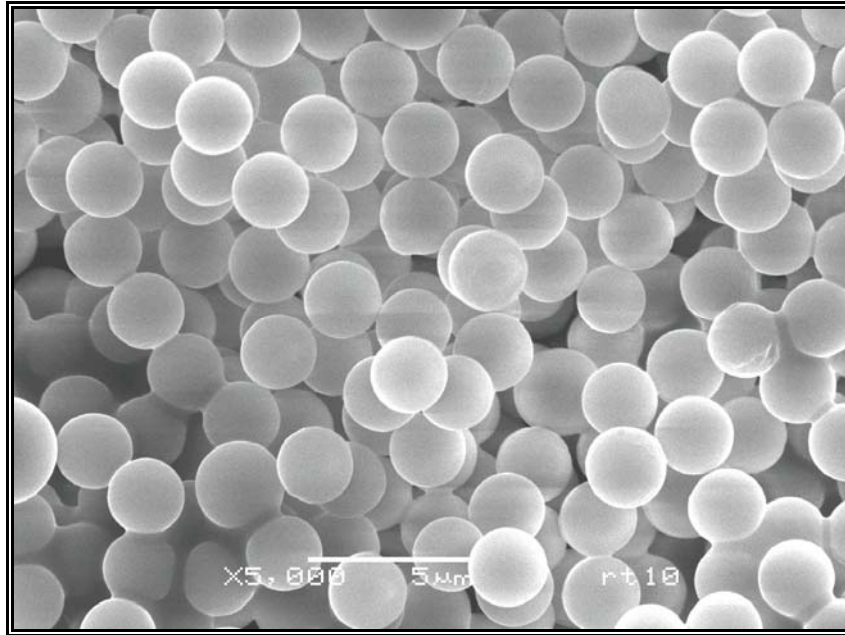


Şekil 19. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak metanol (a) ve etanolde (b) dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

(a) Propanol içinde sentezlenmiş PS lateks (RT26)



(b) Bütanol içinde sentezlenmiş PS lateks (RT10)



Şekil 20. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak propanol (a) ve bütanolde (b) dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

5.4. Reaksiyon Ortamına Su İlave Edilmesinin PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi

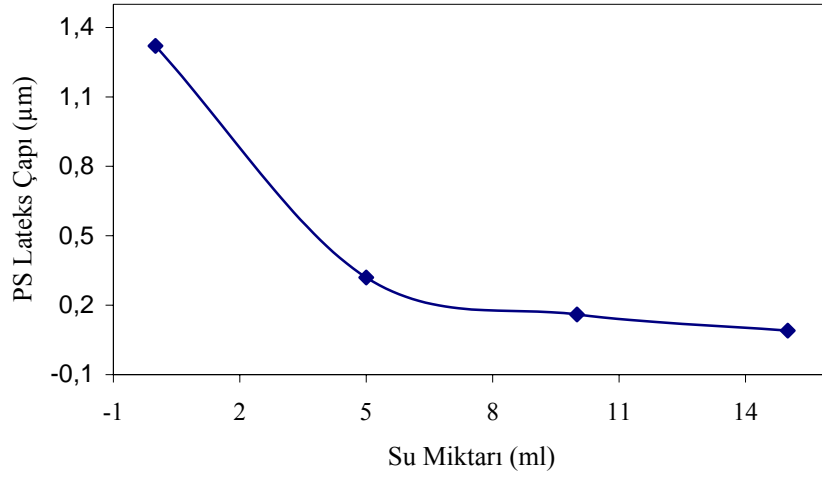
PS lateks sentezinde, sentez ortamına su ilave edilmesinin lateks çapı üzerine etkisi, farklı bileşimlerde su içeren MeOH-su ortamında, PDPA-PDMA (% 18/82) blok kopolimer (VB392) stabilizörü (1 g) kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile incelenmiştir. Ortama eklenen su miktarındaki artış ile PS lateks çapında azalma görülmüştür (Bakınız Tablo 5 ve Şekil 21). Su ilavesiyle DPA bloğu daha hidrofobikleşmekte ve DMA bloğu ise daha hidrofilikleşmektedir. Bu ise literatürde belirtildiği gibi lateks çapında azalmaya neden olmaktadır (Kobayashi and Uyama, 1990). Bu durum, sentez ortamına su ilave edilerek lateks parçacık çapının kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Tablo 5. PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörü (1 g) ve farklı oranlarda su içeren MeOH-Su ortamlarında, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları, zetapotansiyelleri (AIBN: 0,08 g, S: 5 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam MeOH/Su (%)	Lateks Z_{ave} (μm) ^a	Lateks PD ^a	Zeta Potansiyeli (mv) ^b
RT4	100/0	1,32	0,01	+43,0
RT4b	95/5	0,32	0,01	+44,4
RT4a	90/10	0,16	0,05	+48,0
RT50	85/15	0,09	0,1	+50,0

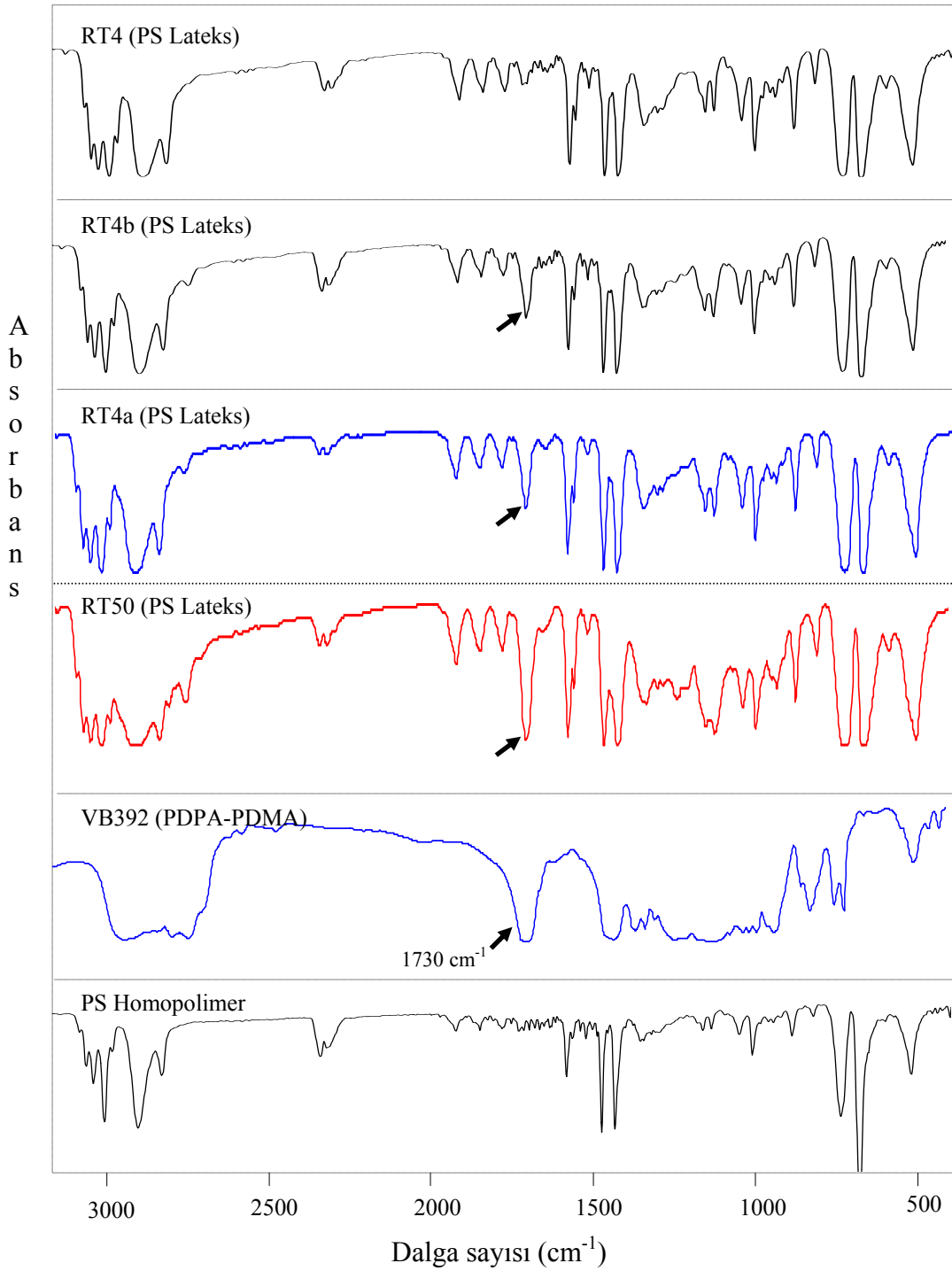
a. DLS ile ölçülmüştür.

b. Zeta potansiyometre ile tespit edilmiştir.



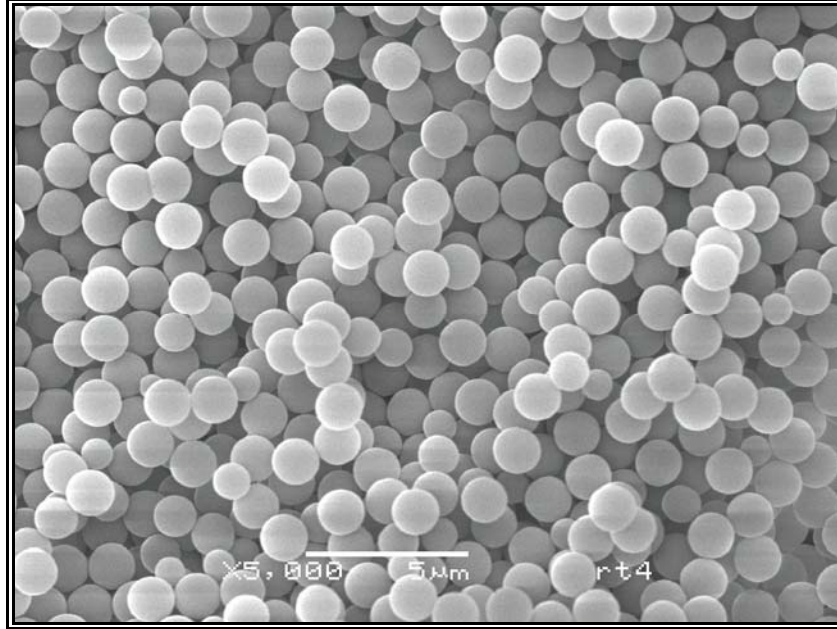
Şekil 21. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine ortama su ilavesinin etkisini gösteren grafik.

Alkol/su ortamında elde edilen latekslerin IR spektrumları incelendiğinde, saf alkoller içinde sentezlenen latekslerin yüzeyinde stabilizör varlığına rastlanmazken (bakınız Şekil 18), alkol/su karışımlarında sentezlenen latekslerde, santrifüjden sonra bile stabilizör varlığı dikkat çekmektedir (bakınız Şekil 22). % 5, 10 ve 15 oranında su içeren MeOH ortamında sentezlenen latekslerin IR spektrumlarında, 1730 cm^{-1} 'de blok kopolimer stabilizörün karbonil esterine (C=O) ait pik, lateks yüzeyinde stabilizör varlığına işaret etmektedir. Zetapotansiyel ölçümlerinden MeOH/su karışımında elde edilen latekslerin zetapotansiyellerinin, saf MeOH içinde elde edilen PS lateksin zetapotansiyelinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni lateks yüzeyine adsorbe olan stabilizörün yüzey yükünü arttırmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra, yine ortama ilave edilen su miktarına bağlı olarak latekslerin zeta potansiyelleri kendi aralarında da artmıştır. Ayrıca bu latekslerin IR spektrumları ortamdaki su miktarı arttıkça, latekslerdeki karbonil esterine ait pikte şiddetlenme olduğunu göstermektedir. Bu durum, zeta potansiyel ölçümlerini destekler nitelikte olup, sentez ortamındaki su miktarının artmasıyla stabilizörün lateks yüzeyine daha sıkı tutunduğu sonucuna varılabilmektedir.

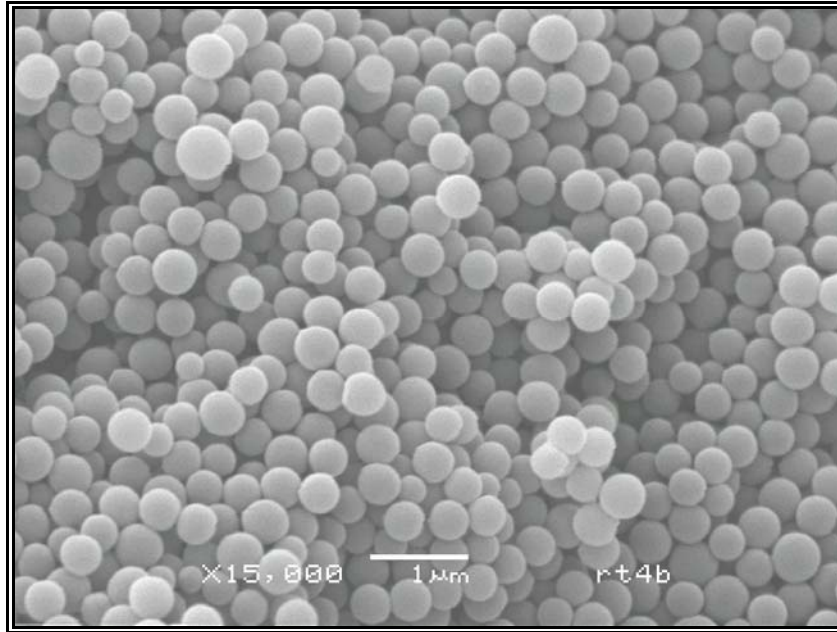


Şekil 22. Farklı oranlarda su içeren alkol-su ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve kullanılan PDPA-PDMA diblok kopolimer stabilizörünün IR spektrumları.

(a) Susuz MeOH ortamında sentezlenen PS lateks (RT4)

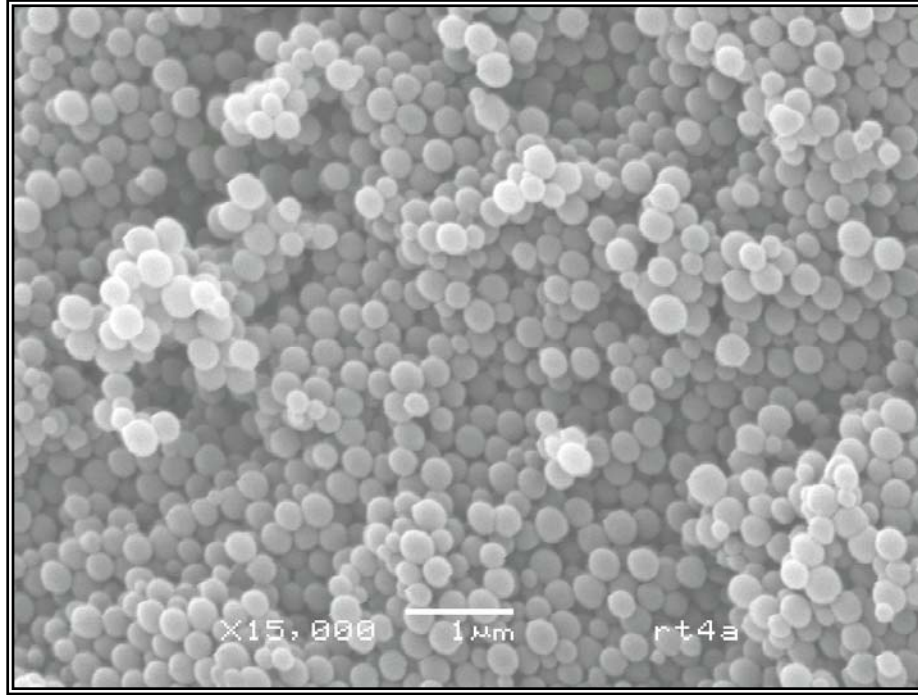


(b) %5 oranında su ilave edilen MeOH ortamında sentezlenen PS lateks (RT4b)



Şekil 23. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, metanolde ve MeOH-su (su: %5) ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

%10 oranında su ilave edilen MeOH ortamında sentezlenen PS lateks (RT4a)



Şekil 24. PDPA-PDMA (VB392) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, MeOH-su (su: % 10) ortamında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüsü.

5.5. Stabilizör Olarak PDPA-BzPDMA Kullanılmasının PS Lateks Çapı Üzerine Etkisi

PS lateks sentezinde, PDPA-PDMA (% 22-94) (VB375) ön blok kopolimerlerin yanı sıra ve bu ön blok kopolimerin PDMA bloklarının seçimli olarak kuaternizasyonu ile (ayrıntısı için bakınız Bölüm 2) elde edilen türevsel PDPA-BzPDMA (% 22-94, RT18) blok kopolimerlerin, stirenin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanımı denenmiştir. Ön PDPA-PDMA ve türevsel PDPA-BzPDMA blok kopolimerlerinin kullanımıyla elde edilen lateksler ve sentez koşulları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. PDPA-PDMA ve PDPA-BzPDMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,5 g) varlığında stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları, zetapotansiyelleri ve polimerizasyon şartları (AIBN: 0,08 g, S: 5 ml).

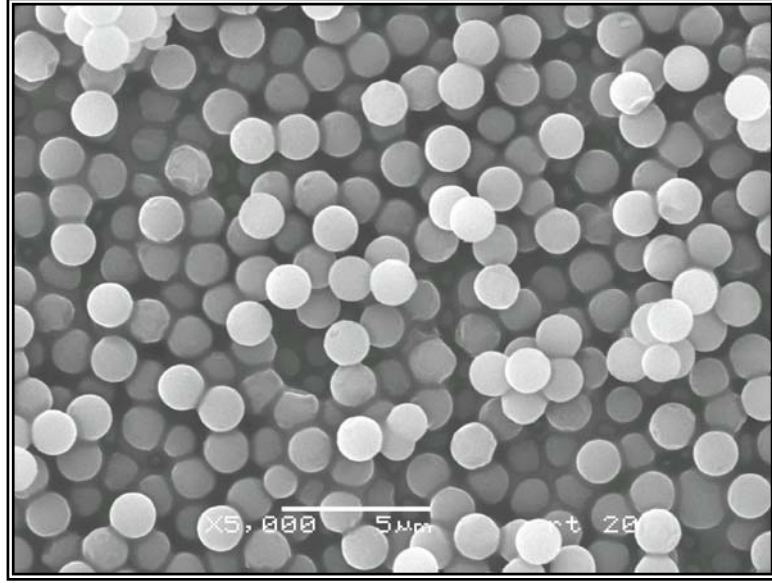
Reaksiyon kodu	Stabilizör	Ortam	Lateks Z_{ave} (μm) ^a	Lateks PD ^a	Zeta Potansiyeli (mv) ^b
RT20	PDPA ₂₂ -PDMA ₉₄ (VB375)	MeOH	1,6	0,01	+24,2
RT13		MeOH-Su (% 95-5)	0,4	0,02	+18,0
RT19	PDPA ₂₂ -BzPDMA ₉₄ (RT18)	MeOH	1,6	0,01	+39,0
RT22		MeOH-Su (% 95-5)	0,8	0,06	+37,3

a. DLS ile ölçülmüştür.

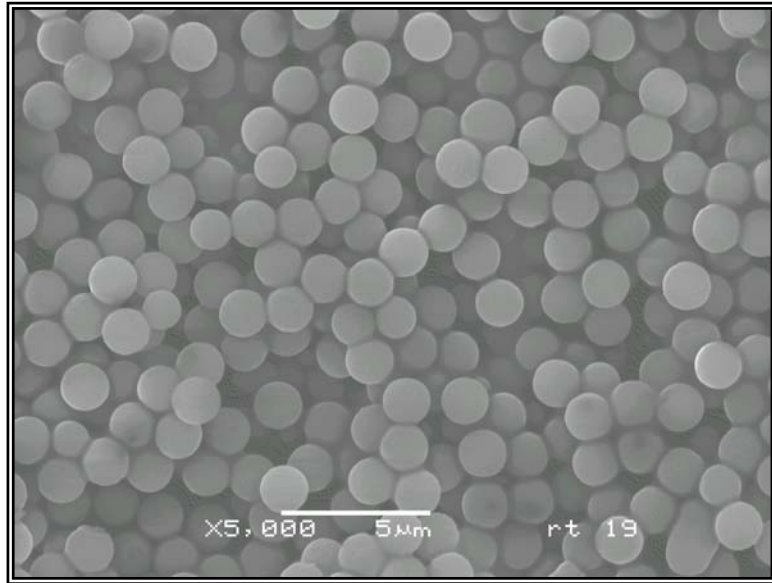
b. Zeta potansiyometre ile tespit edilmiştir.

Tablo 6'da görüldüğü gibi sadece metanolde yapılan dispersiyon polimerizasyonunda hem ön diblok kopolimer (VB375) hem de türevsel diblok kopolimer (RT18) dispersant olarak kullanıldığında aynı ebatta ve aynı dar ebat dağılımında lateksler elde edilmiştir (bakınız Şekil 25). Bununla birlikte, ortamda % 5 oranındaki su varlığı ile farklı ebatlarda lateksler elde edilmektedir. Ön blok kopolimerin dispersant olarak kullanılmasıyla elde edilen lateksin çapı 0,4 μm iken, katyonik blok içeren türevi ile elde edilen PS lateksin çapı 0,8 μm dir. Zetapotansiyel ölçümleri türevsel blok kopolimerle elde edilen lateksin zetapotansiyelinin ön diblok kopolimerle elde edilen PS lateksin zetapotansiyelinden daha yüksek olduğunu göstermekte olup bunun nedeni lateks yüzeyine adsorbe olan türevsel stabilizörün katyonik yapısından ileri gelmektedir.

(a) PDPA₂₂-PDMA₉₄ stabilizörü ile MeOH ortamında sentezlenen PS lateks (RT20)

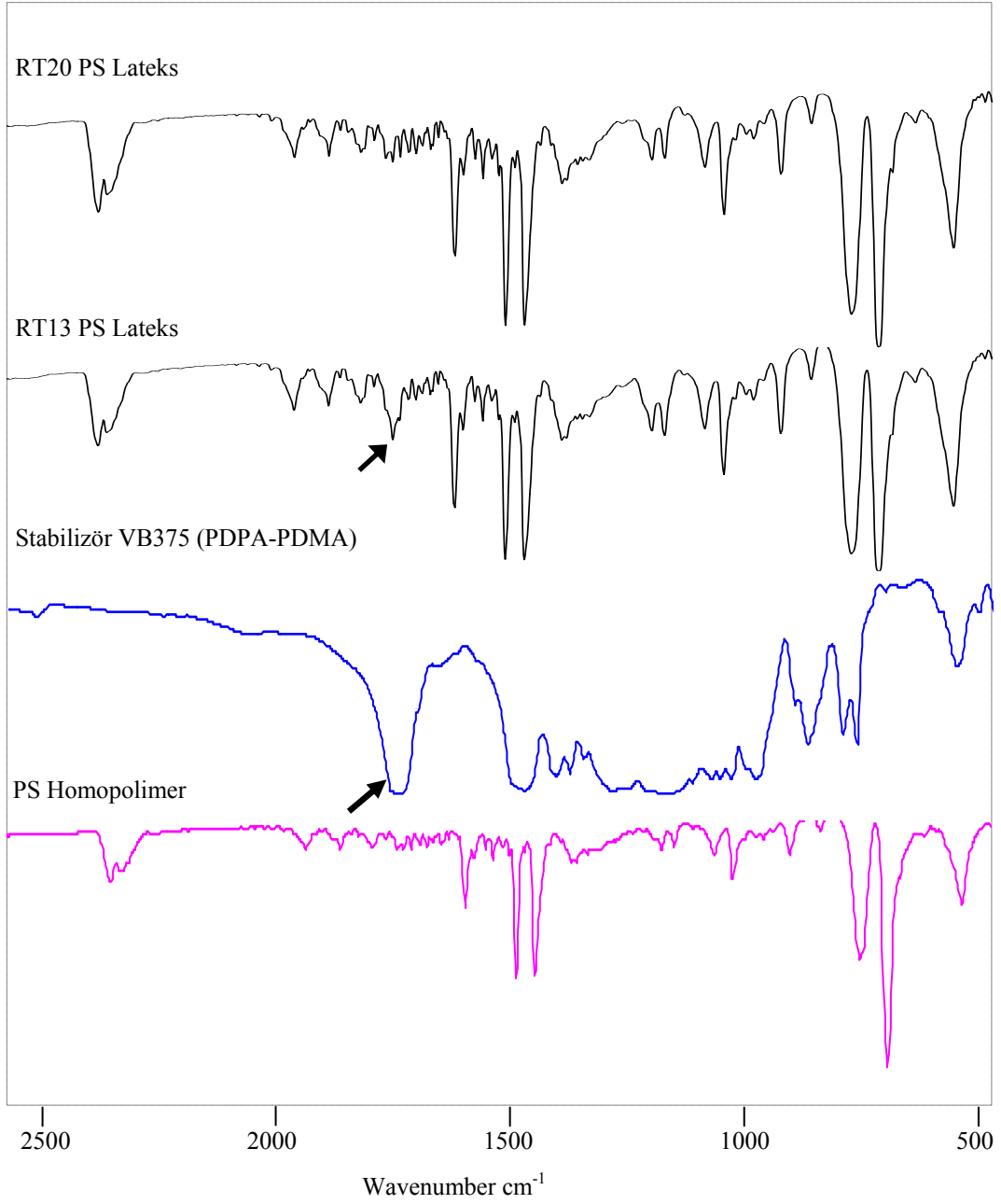


(b) PDPA₂₂-BzPDMA₉₄ stabilizörü ile MeOH ortamında sentezlenen PS lateks (RT19)

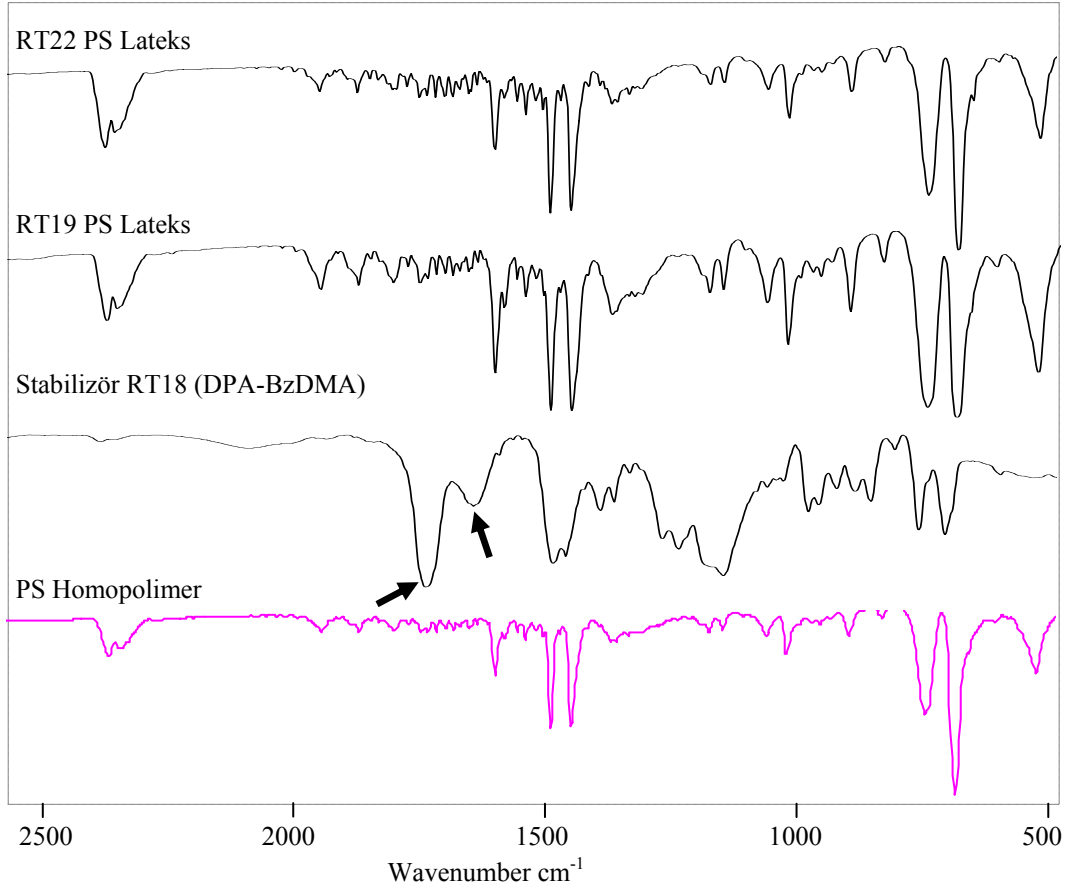


Şekil 25. (a) PDPA-PDMA (VB375) ve (b) PDPA-BzPDMA (RT18) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak MeOH ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

Elde edilen latekslerin IR spektrumları (bakınız Şekil 26 ve 27) çok az da olsa PS lateksinde dispersant varlığına işaret etmektedir. Aslında bu tür çalışmalarda santrifüjlemeden sonra lateks yüzeyinde genelde ciddi düzeyde stabilizör varlığı rapor edilmektedir. Fakat yapılan bu çalışmada stabilizörün çok büyük bir kısmının santrifüjleme esnasında uzaklaştırıldığı IR spektrumlarından görülmüştür. IR spektrumunda Şekil 24 ve 25'te görüldüğü gibi, ön ve türevsel diblok kopolimer stabilizörlerine (VB375 ve RT18) ait ester karbonil grubu (C=O) 1730 cm^{-1} de ve kuaternize olmuş PDMA bloğunda yer alan aromatik fenil grubu (C=C) 1635 cm^{-1} de spesifik absorpsiyon bandı vermektedir. Sentezlenen RT19, RT20 ve RT22 latekslerin üçünde de 1730 cm^{-1} de bu spesifik absorpsiyonlar çok az gözlenmekte olup, RT13'te ise belirgin bir adsorpsiyon gözlenmektedir. RT20 ve RT13 PS latekslerinin IR spektrumları VB375 stabilizörünün IR spektrumu ile karşılaştırıldığına (Şekil 24), ortamda su varlığı (% 5) ile PS lateksleri yüzeyine adsorbe olan PDPA-PDMA stabilizörünün uzaklaştırılması zorlaştığı sonucuna varılabilir. Dolayısıyla ortama su ilavesi ile lateks çapında çok ciddi küçülme (Tablo 6) fakat stabilizör içeriğinde artma gözlenmektedir.



Şekil 26. PDPA-PDMA stabilizörü kullanılarak sentezlenen RT20, RT13 kodlu PS latekslerinin, VB375 kodlu lineer PDPA-PDMA stabilizörünün ve lineer PS homopolimerinin IR spektrumları.



Şekil 27. PDPA-BzPDMA stabilizörü kullanılarak sentezlenen RT19, RT22 kodlu PS latekslerinin, RT18 kodlu lineer PDPA-BzPDMA stabilizörünün ve lineer PS homopolimerinin IR spektrumları.

Diğer yandan, katyonik PDMA içeren PDPA-BzPDMA (RT18) stabilizörüne ait 1730 cm^{-1} deki absorpsiyon bu stabilizör kullanılarak hem saf metanolde hem de metanol/su ortamında sentezlenen PS latekslerinin (RT19 ve RT20) IR spektrumunda çok çok azdır (bakınız Şekil 26 ve 27). Bunun anlamı, su varlığı ya da saf alkol ortamında stabilizör çok büyük oranda santrifüjleme sürecinde uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca, ortamda su varlığı ile lateks çapında ciddi küçülme gözlenirken PS lateksin stabilizör içeriği ortamın su içeriğinden etkilenmemekte ve çok az düzeydedir denebilir. Lateks yapısında eser miktarda stabilizör varlığını zetapotansiyometre ölçümleri de doğrulamaktadır (bakınız Tablo 6).

6. YORUM

Yapılan bu tez çalışmasında literatürde ilk kez, tersiyer amin metakrilatlara dayalı hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerler stirenin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılmış ve oldukça dar dağılımlı, 0,09-3,4 μm ebat aralığında PS lateksleri elde edilmiştir. Burada PDPA-PDMA blok kopolimerlerinin etkili birer stabilizör oldukları ortaya konulmaktadır. Literatürden, stabilizördeki çözünür blok uzunluğu arttırıldığında daha küçük lateks parçacıklarının oluşacağı bilinmektedir. Bu amaçla yapılan deneylerden elde ettiğimiz sonuçlara göre kullanılan stabilizördeki çözünür blok olan PDMA bileşimi arttırıldığında parçacık çapında az da olsa bir azalma gözlenmiştir. Blok kopolimer stabilizörün konsantrasyonu arttırıldığında, daha büyük bir yüzey alanı stabilize edildiğinden parçacık çapı belirgin bir biçimde azalma göstermiştir.

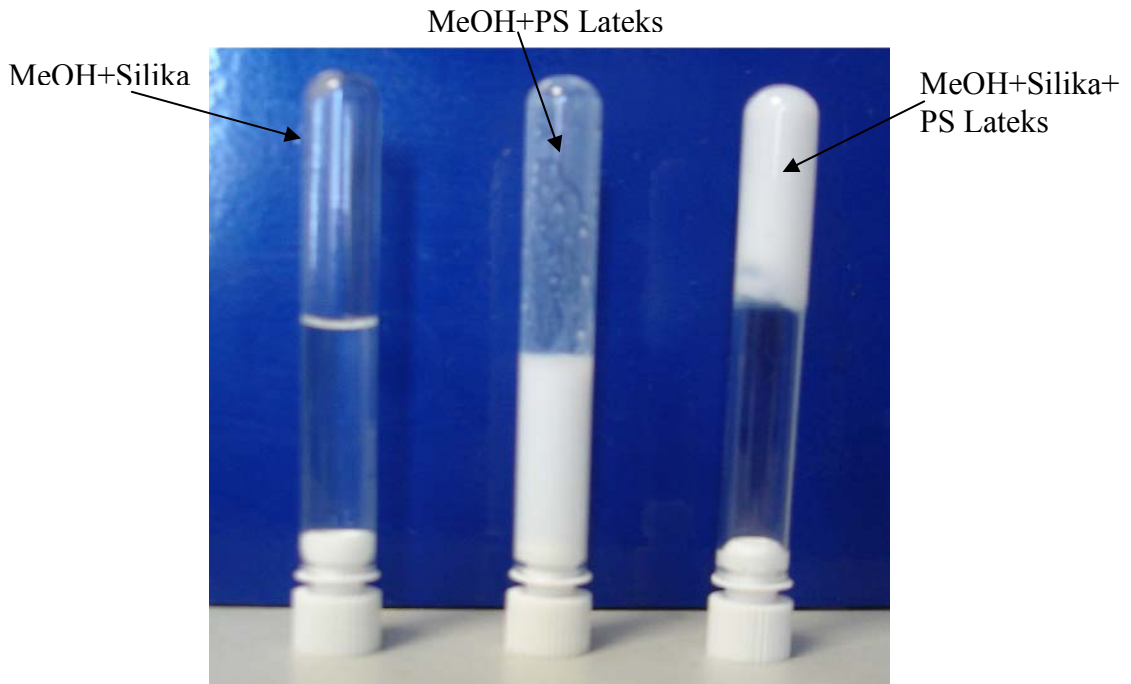
Yapılan çalışmalarda sentez ortamı olarak kullanılan saf alkolün cinsi (metanolden bütanole doğru) değiştirildiğinde PS lateks çapında 1,32 μm 'den 2,4 μm 'ye artış gözlenmiştir. Burada maksimum parçacık çapı *n*-bütanol ortamında elde edilmiş ve ortamın polarlığı azaldıkça literatürle uyumlu olarak parçacık ebatının arttığı görülmüştür.

Yine alkol ortamına farklı oranlarda su ilave edildiğinde, su miktarına bağlı olarak elde edilen parçacık çapının saf alkoldekinden oldukça küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, ortama su ilavesiyle parçacık çapının kontrol edilebileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, sentezlenen latekslerin IR spektrumlarında, saf alkollerde sentezlenen latekslerin yüzeylerinde stabilizör varlığına rastlanmazken (surfactant-free latexes), alkol/su karışımlarında elde edilen lateks yüzeylerinde stabilizör varlığı tespit edilmiştir. Bu durum, farklı özellikteki bu lateksler için farklı uygulama alanları doğurmaktadır. Zira istenildiğinde PS latekslerin stabilizör içeriği ayarlanabilmektedir.

Bu çalışmanın bir diğer ve belki de en önemli sonucu ilk kez bir katyonik polielektrolitin alkolik ortamda dispersant olarak pek başarılı bir şekilde kullanımının ortaya konulmasıdır. Bildiğimize göre literatürde henüz katyonik polielektrolitlerin

alkolik ortamda dispersant olarak kullanımına dair bir çalışma yer almamaktadır. Yapılan bu çalışmada stabilizör olarak katyonik polielektrolitler kullanıldığında, metanol içinde ön diblok kopolimerle elde edilen aynı ebat ve aynı dar ebat dağılımında lateksler elde edilmiştir. Bu türevsel katyonik diblok kopolimerlerle sulu/metanol ortamında (% 5 su), ön diblok kopolimerle elde edilen lateks çapının yaklaşık iki katı büyük parçacıklar elde edilmiştir.

Bu konu üzerinde yapılacak ileriki çalışmalarımızda, elde edilen bu latekslerin uygulama alanları üzerinde yoğunlaşarak, özellikle yüzeylerinde katyonik yük bulunduran latekslerin, eksi yüklü silika ile etkileşimleri incelenecektir. Yapılan ön deneme çalışmaları oldukça olumlu sonuçlar vermiş olup, katyonik yüzey yüklü lateksler, anyonik silikalar arası köprü kurarak jel oluşumunu sağlamaktadır (Şekil 28).



Şekil 28. Yüzeyi katyonik yüklü latekslerin eksi yüklü silika ile etkileşiminin gösterimi.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alexandridis, P., and Hatton, T. A., 1995, Poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: Thermodynamics, structure, dynamics, and modeling, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 96, 1-46.
- Amalvy, J. I., Armes, S. P., Binks, B. P., Rodrigues, J. A., and Unali, G.-F., 2003, Use of sterically-stabilised polystyrene latex particles as a pH-responsive particulate emulsifier to prepare surfactant-free oil-in-water emulsions, *Chem. Comm*, 15, 1826-1827.
- Aoshima, S., Ito, Y., and Kobayashi, E., 1993, Stereoregularity of poly(vinyl ether)s with a narrow molecular weight distribution obtained by the living cationic polymerization, *Polymer Journal*, 11, 25, 1161-1168.
- Arshady, R., 1992, Suspension, emulsion and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid Polymer Science*, 270, 8, 717-732.
- (a) Awan, M. A., Dimonie, V. L., and El-Aasser, M. S., 1996, Anionic dispersion polymerization of styrene. I. Investigation of parameters for preparation of uniform micron-size polystyrene particles with narrow molecular weight distribution, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 2633-2649.
- (b) Awan, M. A., Dimonie, V. L., and El-Aasser, M. S., 1996, Anionic dispersion polymerization of styrene. II. Mechanism of particle formation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 2651-2664.
- Baines, F. L., 1995, Water-soluble hydrophilic-hydrophobic block copolymers, Sussex Üniversitesi, (Doktora Tezi), İngiltere, 133p.
- (a) Baines, F. L., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1996, Synthesis and solution properties of water-soluble hydrophilic-hydrophobic block copolymers, *Macromolecules*, 29, 10, 3416-3420.
- (b) Baines, F. L., Dionisio, S., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1996, Use of block copolymer stabilizers for the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media, *Macromolecules*, 29, 9, 3096-3102.
- (c) Baines, F. L., Armes, S. P., Billingham, N. C., and Tuzar, Z., 1996, Micellization of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-block-methyl methacrylate) copolymers in aqueous solution, *Macromolecules*, 29, 25, 8151-8159.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bamnlker, H., and Margel, S., 1996, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: effect of reaction parameters on microsphere surface composition and surface properties, size and size distribution, and molecular weight, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 1857-1871.
- Barrett, K. E. J., 1975, *Dispersion polymerization in organic media*, Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 322 pp.
- Booth, C., and Attwood, D., 2000, Effects of block architecture and composition on the association properties of poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 501-527.
- Budd, P.M., 1996, *Polymers and Water: an overview*, In: C.A. Finch (Ed.), *Industrial Water Soluble Polymers*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-9.
- Bütün, V., 1999, *Synthesis, characterisation and evaluation of novel methacrylate-based water-soluble block copolymers*, Sussex Üniversitesi, (Doktora Tezi), İngiltere, 182p.
- Bütün, V., 2003, *Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties*, *Polymer*, 44, 7321-7334.
- (a) Bütün, V., Armes, S. P., and Billingham, N. C., 2001, *Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers*, *Polymer*, 42, 5993-6008.
- (b) Bütün, V., Armes, S. P., and Billingham, N. C., 2001, *Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers*, *Macromolecules*, 34, 1148-1159.
- Bütün, V., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1998, *Unusual aggregation behaviour of a novel tertiary amine methacrylate based diblock copolymer: formation of micelles and reverse micelles in aqueous solution*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11818-11819.
- Bütün, V., Vamvakaki, M., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 2000, *Synthesis and aqueous solution properties of novel neutral/acidic block copolymers*, *Polymer*, 41, 3173-3182.
- Bütün, V., Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1999, *Synthesis of zwitterionic shell cross-linked micelles*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4288-4289.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- (a) Bütün, V., Bennett, C. E., Vamvakaki, M., Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1997, Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, *J. Mater. Chem.*, 7(9), 1693-1695.
- (b) Bütün, V., Billingham, N. C., and Armes S. P., 1997, Synthesis and aqueous solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem. Commun.*, 671-672.
- (c) Bütün, V., Billingham, N. C., and Armes S. P., 1997, Synthesis and aqueous solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem. Commun.*, 671-672.
- Bromley, C. W. A., 1986, The preparation of sterically stabilised aqueous latices using polyethylene oxide, *Colloids and Surfaces*, 17, 1-11.
- Carenza, M., and Palma, G., 1985, Radiation-induced heterophase polymerizations: Particle morphology of as-polymerized polyacrylonitrile, *European Polymer Journal*, 21, 1, 41-47.
- Covolán, V. L., D'Antone, S., Ruggeri, G., and Chiellini, E., 2000, Preparation of aminated polystyrene latexes by dispersion polymerization, *Macromolecules*, 33, 6685-6692.
- Cölfen, H., 2001, Double-hydrophilic block copolymers: Synthesis and application as novel surfactants and crystal growth modifiers, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 219-252.
- Dawkins, J. V., and Taylor, G., 1979, Nonaqueous poly(methyl methacrylate) dispersions: radical dispersion polymerization in the presence of AB block copolymers of polystyrene and poly(dimethyl siloxane), *Polymer*, 20, 5, 599-604.
- Dawkins, J.V., Shakir, S.A., and Croucher T.G., 1987, Non-aqueous poly(methyl methacrylate) dispersions: radical dispersion polymerization in the presence of the diblock copolymer poly(styrene-*b*-methyl methacrylate), *European Polymer Journal*, 23, 2, 173-175.
- Einarson, M.B., and Berg, J. C., 1993, Electrosteric stabilization of colloidal latex dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 155, 165-172.
- Gabaston, I. L., Jackson, R. A., and Armes, S. P., 1998, Living free-radical dispersion polymerization of styrene, *Macromolecules*, 31, 2883-2888.
- Guha, S., Ray, B., and Mandal, B. M., 2001, Anomalous solubility of polyacrylamide prepared by dispersion (precipitation) polymerization in aqueous tert-butyl alcohol, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 3434-3442.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Helmstedt, M., and Schäfer, H., 1994, Determination of sizes of spherical particles, prepared by dispersion polymerization of methyl methacrylate in non-aqueous medium, by analysis of the particle scattering and autocorrelation functions, *Polymer*, 35, 16, 3377-3383.
- Ho, C., Chen, S., Amiridis, M. D., and Zee, J. W. V., 1997, Dispersion polymerization of styrene in alcohol media: Effect of initiator concentration, solvent polarity, and temperature on the rate of polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 2907-2915.
- Horák, D., 1996, Uniform polymer beads of micrometer size, *Acta Polymerica*, 47, 1, 20-28.
- Horák, D., 1999, Effect of reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 3785-3792.
- Horák, A., Kryštůfek, M., and Špejváček, J., 2000, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 3, 653-663.
- Hölderle, M., Baumert, M., and Mülhaupt, R., 1997, Comparison of controlled radical styrene polymerizations in bulk and nonaqueous dispersion, *Macromolecules*, 30, 3420-3422.
- Isaure, F., Cormack, P. A. G., Graham, S., Sherrington, D. C., Armes, S. P., and Bütün, V., 2004, Synthesis of branched poly(methyl methacrylate)s via controlled/living polymerisations exploiting ethylene glycol dimethacrylate as branching agent, *Chem. Commun.*, 1138-1139.
- Kaszuba, M., Connah, M., and Mattison, K., 2004, High concentration particle size measurements using dynamic light scattering, *Particle Size Analysis*, <http://www.malvern.co.uk>.
- Kawaguchi, S., and Ito, K., 2005, Dispersion polymerization, *Advances in Polymer Science*, 175, 299-328.
- Kim, J., Jeong, S. Y., Kim, K. U., Ahn, Y. H., and Quirk, R. P., 1996, Anionic dispersion polymerization. I. control of particle size, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 16, 3277-3288.
- Kjellander, R., 1982, Phase separation of non-ionic surfactant solutions. A treatment of the micellar interaction and form, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78, 2025-2042.
- Kobayashi, S., Uyama, H., Yamamoto, I., and Matsumoto, Y., 1990, Preparation of monodispersed poly(methyl methacrylate) particle in the size of micron range, *Polymer Journal (Short Communication)*, 22, 8, 759-761.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lacroix-Desmazes, P., and Guillot, J., 1998, Dispersion polymerization of styrene in ethanol-water media: Monomer partitioning behavior and locus of polymerization, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36, 325-335.
- Lee, A. S., Gast, A. P., Bütün, V., and Armes, S. P., 1999, Characterizing the structure of pH dependent polyelectrolyte block copolymer micelles, *Macromolecules*, 32, 4302-4310.
- Li, J.-T., Carlsson, J., Huang, S.-C., and Caldwell, K.D., 1996, Adsorption of poly(ethylene oxide)-containing block copolymers: a route to protein resistance., E. Glass, Ed., *Hydrophilic Polymers*, ACS Press, Washington, 61-78.
- Lo, F., Petchonka, J., and Hankly, J., 1993, Water-Soluble polymers: trend setters for the 21st century, *Chemical Engineering Progress*, 55-58.
- Lok, P. K., and Ober, C. K., 1985, Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene, *Canadian Journal of Chemistry*, 63, 209-216.
- Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1998, Synthesis and characterization of zwitterionic block copolymers, *Macromolecules*, 31, 18, 5991-5998.
- Menschutkin, N., 1895, Zur chemie des stickstoffs: Über die bildungsgeschwindigkeiten der amine und der alkylammoniumsalze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 28, 1398-1407. (*J. Chem. Soc. Abstr.* 1895, 385).
- Miyazaki, H., Terada, K., Sato, T., Maruyama, H., and Okaya, T., 1996, Effect of poly(vinyl acetate/vinyl alcohol) copolymer with a thiol end group as a steric stabilizer on dispersion polymerization of styrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2149-2157.
- Molyneux, P., 2000, *Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior (Volume II)*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 266 p.
- Napper, D. H., 1977, Steric stabilization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, 2, 390-407.
- Ober, C. K., and Lok, K. P., 1987, Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization, *Macromolecules*, 20, 2, 268-273.
- (a) Paine, A. J., 1990, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. a simple mechanistic model to predict particle size, *Macromolecules*, 23, 12, 3109-3117.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- (b) Paine, A., 1990, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. IV. Solvency control of particle size from hydroxypropyl cellulose stabilized polymerizations, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 28, 9, 2485-2500.
- Paine, A. J., Luymes, W., and McNulty, J., 1990, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions *Macromolecules*, 23, 12, 3104-3109.
- Paine, A. J., and McNulty, J., 1990, A comment on the paper "Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol," by C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff [*J. polym. sci. polym. chem. Ed.* 24, 2995 (1986)], *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 28, 9, 2569-2574.
- Pefferkorn, E., 1995, The role of polyelectrolytes in the stabilisation and destabilisation of colloids, *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 33-104.
- Rannard, S. P., Billingham, N. C., Armes, S. P., and Mykytiuk, J., 1993, Synthesis of monodisperse block copolymers containing methacrylic acid segments by Group-transfer polymerization: Choice of protecting group and catalyst, *European Polymer Journal*, 29, 2-3, 407-414.
- Ray, B., and Mandal, B. M., 1999, Dispersion polymerization of acrylamide: Part II. 2,2-azobisisobutyronitrile initiator, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 493-499.
- Riess, G., 2003, Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 28, 7, 1107-1170.
- Riess, G., and Labbe, C., 2004, Block copolymers in emulsion and dispersion polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 401-435.
- Rogez, D., Marti, S., Nervo, J., and Riess, G., 1975, Étude de la polymérisation du styrène en émulsion inverse, *Makromol. Chem.*, 176, 5, 1393-1409.
- Sàenz, J. M., and Asua, J. M., 1995, Dispersion polymerization in polar solvents, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 9, 1511-1521.
- Sàenz J. M., and Asua J. M., 1996, Dispersion copolymerization of styrene and butyl acrylate in polar solvents, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 10, 1977-1992.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shen, S., Sudol, E. D., and El-Aasser, M. S., J Polym Sci Part A Polym Chem 1994, Dispersion polymerization of methyl methacrylate: Mechanism of particle formation, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 32, 6, 1087-1100.
- Shim, S. E., Oh, S., Chang, Y. H., Jin, M-J, and Choe, S., 2004, Solvent effect on TEMPO-mediated living free radical dispersion polymerization of styrene, Polymer, 45, 4731-4739.
- Song, J.-S., Tronc, F., and Winnik, M. A., 2004, Two-stage dispersion polymerization toward monodisperse, controlled micrometer-sized copolymer particles, J. Am. Chem. Soc., 126, 6562-6563.
- Stejskal, J., Kratochvíl, P., Koubík, P., Tuzar, Z., Urban, J., Helmsted, M., and Jenkins, A. D., 1990, Light scattering characterization of spherical particles prepared by the dispersion polymerization of methyl methacrylate in a non-aqueous medium, Polymer, 31, 1816-1822.
- Stejskal, J., Kratochvíl P., and Konák, C., 1991, Structural parameters of spherical particles prepared by dispersion polymerization of methyl methacrylate, Polymer, 32, 13, 2435-2442.
- Takahashi, K., Miyamori, S., Uyama, H., and Kobayashi, S., 1997, Preparation of monodisperse polymer particles from 4-vinylpyridine, Macromol. Rapid Commun., 18, 471-475.
- Takahashi, K., Miyamori, S., Uyama, H., and Kobayashi, S., 1996, Preparation of micron-size monodisperse poly(2-hydroxyethyl methacrylate) particles by dispersion polymerization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 34, 2, 175-182.
- Tausendfreund, I., Banderman, F., Siesler, H. W., and Kleimann, M., 2002, Anionic dispersion copolymerization of styrene and 1,3-butadiene, Polymer, 43, 25, 7085-7091.
- Tseng, C. M., Lu, Y. Y. , El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., 1986, Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 24, 11, 2995-3007.
- Yasuda, Y., Rindo, K., Tsushima, R., and Aoki, S., 1993, Spontaneous polymerization of amphiphilic vinyl monomers, 4. Spontaneous polymerization of methacrylic derivatives of quaternary ammonium bromides with a long alkyl chain, Makromol. Chem., 194, 7, 1893-1899.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yasuda, M., Seki, H., Yokoyama, H., Ogino, H., Ishimi, K., and Ishikawa, H., 2001, Simulation of a particle formation stage in the dispersion polymerization of styrene, *Macromolecules*, 34, 3261-3270.
- Ye, Q., Zhang, Z., Jia, H., He, W., and Ge, X., 2002, Formation of monodisperse polyacrylamide particles by radiation-induced dispersion polymerization: particle size and size distribution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 279-284.
- Yıldız, U., 2002, The dispersion polymerization of unsaturated monomers initiated by the macromonomeric initiator, *Macromol. Symp.*, 179, 297-304.
- Vamvakaki, M., Unali, G.-F., Bütün, V., Boucher, S., Robinson, K. L., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 2001, Effect of partial quaternization on the aqueous solution properties of tertiary amine-based polymeric surfactants: unexpected separation of surface activity and cloud point behavior, *Macromolecules*, 34, 20, 6839-6841.
- Vanderhoff, J. W., Tarkowski, H. L., Shaffer, J. B., Bradford, E. B., and Wiley, R. M., 1962, *Advances in Chemistry Series*, 34, 32.
- Wang, D., Dimonie, L. V., Sudol, E. D., and El-Aasser, M. S., 2002, Dispersion polymerization of n-butyl acrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2692-2709.
- Weaver, J. V. M., Armes S. P., and Bütün V., 2002, Synthesis and aqueous solution properties of a well-defined thermo-responsive schizophrenic diblock copolymer, *Chem. Commun.*, 2122-2123.
- Winnik, M.A., Lukas, R., Chen, W.F., Furlong, P., and Croucher, M.D., 1987, Studies of the dispersion polymerisation of methyl methacrylate in nonaqueous media, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 10, 11, 483-501.
- Winzor, C. L., Mrazek, Z., Winnik, M. A., Croucher, M. D., and Riess, G., Stabilization of dispersion polymerization by poly(styrene-*b*-ethylene oxide) copolymers, *European Polymer Journal*, 1994, 30(1), 121-128.
- Zhang, H. T., Huang, J. X., and Jiang, B. B., 2002, Kinetics of polymerization and particle stabilization mechanism on dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2230-2238.
- Zimehl, R., Lagaly, G., and Ahrens, J., 1990, Some aspects of polymer colloids I. Preparation and properties of different types of latex particles, *Colloid and Polymer Science*, 268, 924.