

Uyarıya Duyarlı Yüzeye Sahip Polistiren Latekslerin  
Sentez ve Karakterizasyonu

Sultan Bütün

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2010

Synthesis and Characterization of Polystyrene Latexes  
Having Stimuli-Responsive Surface

Sultan Bütün

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of **Chemistry**

January 2010

# Uyarıya Duyarlı Yüzeye Sahip Polistiren Latekslerin Sentez ve Karakterizasyonu

Sultan Bütün

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

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Ocak 2010

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sultan Bütün'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Uyarıya Duyarlı Yüzeyle Sahip Polistiren Latekslerin Sentez ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Vural Bütün

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

**Üye** : Prof. Dr. Gözen BEREKET

**Üye** : Doç. Dr. Asım OLGUN

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Taner ARSLAN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu tez kapsamında, yeni tip diblok kopolimer stabilizörlerin sentezi ve yüzeyi çoklu çevresel etkilere (pH, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi) duyarlı polistiren (PS) lateks partiküllerinin sentezinde kullanımları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, yeni tip bir stabilizör poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-*b*-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] diblok kopolimeri, PDPA-*b*-PMEMA, grup transfer polimerizasyonu (GTP) kimyası ile sentezlenmiştir. İkinci olarak, sentezlenen PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerlerin stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör etkinlikleri denenmiş ve hemen hemen tek-düze partikül ebat dağılımlı (monodispers) PS latekslerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Lateks ebatları ve ebat dağılımları üzerine, stabilizör mol ağırlığı ( $M_n$ ), dağıtıcı faz alkol tipi, alkolde su oranı, stabilizör miktarı ve başlatıcı miktarı değişiminin etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Stabilizörün mol ağırlığında ve(ya) başlatıcı miktarında yapılan artış PS lateks ebadında doğru orantılı bir artışa neden olurken, stabilizör miktarı, dağıtıcı faz alkol polaritesi ( $C_1$ - $C_4$  alkolleri) ve alkolde su oranı artışına bağlı olarak lateks ebadında ters orantılı bir değişim gözlenmiştir.

Son olarak, PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörü üzerinden duyarlılığı sağlanan PS lateksin çevresel etkilere duyarlılıkları incelenmiş ve bu lateksler UV-vis spektrofotometre, DLS, fotomikroskop ve zetapotansiyometre kullanılarak karakterize edilmiştir. PS lateks dispersiyonlarının aynı anda sıcaklık, pH ve elektrolit konsantrasyonu gibi üç farklı çevresel etkiye birden tersinir olarak çökme-dağılma davranışlarıyla duyarlılık gösterdikleri ortaya konmuştur. PS lateks dispersiyonlarının sıcaklık, pH ve tuz konsantrasyonu değişimi ile faz ayrımının oluşmaya başladığı kritik değerler belirlenmiştir. Literatürde henüz yüzeyi üç etkiye birden duyarlı lateksler ile ilgili bir çalışma yer almadığından bu çalışma çoklu etkiye duyarlılığı ile önem arz etmektedir. Sentezlenen çevresel etkilere duyarlı yüzeye sahip latekslerin geniş bir uygulama potansiyeli doğuracağı kanaatindeyiz.

Anahtar Kelimeler: Dispersiyon polimerizasyonu, diblok kopolimer stabilizörler, ısı-, pH-, tuz-duyarlı PS lateksler.

## SUMMARY

In this study, a series of novel diblock copolymer stabilizers has been successfully synthesized and used as novel dispersants in the synthesis of polystyrene (PS) latexes having stimuli-responsive surfaces. First, as novel stabilizer, poly[2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate]-*b*-poly[2-(N-morpholino)ethyl methacrylate] diblock copolymer, PDPA-*b*-PMEMA, has been synthesized via group transfer polymerization (GTP) chemistry. Second, the stabilizing effect of the PDPA-*b*-PMEMA diblock copolymers has been investigated in the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media. It has been observed that the resulting PS latexes had monodispers particle size distributions. In order to determine the effect of the variation of the different parameters on the sizes and the size distributions of the PS latexes, molecular weights of the stabilizers ( $M_n$ ), the alcohol type, , the amount of water in alcohol, the amount of stabilizer and the amount of initiator have been varied systematically. It has been determined that an increase on both the  $M_n$  of the stabilizer and the amount of the initiator caused proportional change on the PS latex diameters. On the other hand, an increase on the amount of the stabilizer, the polarity of alcohol (C<sub>4</sub>-C<sub>1</sub> alcohols) and water content of the alcohol caused inverse proportional change on the PS latex diameters.

Finally, the multi-stimuli-responsive behaviors of the resulting PDPA-*b*-PMEMA diblock copolymer stabilized PS latexes have been investigated by using UV-vis spectrophotometer, DLS, photomicroscope and zeta potentiometer. It has been concluded that the resulting PS latexes had pH-, salt-, and thermo-responsive nature in aqueous media. PS latexes can be flocculated or redispersed easily by changing above parameters. Such phase separation occurred reversibly in aqueous media. The critical phase separation values (critical pH, salt concentration, temperature) were determined by UV-vis spectrophotometric and DLS measurements. As far as we know, there is no report in the literature about PS latexes having multi-responsive surface. Our PS latexes have novelty due to responsiveness to three different changes on environment. We believe that these stimuli responsive PS latexes will have great interest and potentials for various applications such as flocculants.

Key Words: Dispersion polymerization, diblock copolymer stabilizers, thermo-, pH-, salt-responsive PS latexes.

## TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesini sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, destekleyen ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım sayın Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma ortamını güzelleştiren, neşelendiren ve beraber çalışmaktan mutluluk duyduğum Araş. Gör. Cansel TUNCER'e, arkadaşlarım Yasemin BAŞ, Emine ARMAN, Ahmet ATAY ve Esmâ YORULMAZ'a teşekkür ederim.

Her şeyden önce hayatımı borçlu olduğum anne ve babama, her zaman yanımda olan ve beni destekleyen tüm aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmamda emeği geçen, dostluklarını esirgemedi her halime katlanan tüm dostlarıma sonsuz teşekkürler.

**İÇİNDEKİLER**

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. POLİMERİZASYON KİMYASI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Canlı Polimerizasyon Sistemleri.....	3
2.1.1. Grup transfer polimerizasyonu.....	5
2.2. Heterojen Polimerizasyon Prosesleri.....	7
2.2.1. Süspansiyon polimerizasyonu.....	9
2.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu.....	10
2.2.3. Dispersiyon polimerizasyonu.....	12
2.2.4. Çökeltme polimerizasyonu .....	20



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
<b>3. UYARIYA DUYARLI POLİMERLER.....</b>	<b>22</b>
3.1. Tuz (elektrolit)-Duyarlı Polimerler.....	24
3.2. Sıcaklık-Duyarlı Polimerler.....	29
3.3. pH-Duyarlı Polimerler.....	32
3.4. Manyetik Alan-Duyarlı Polimerler/Jeller.....	35
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
4.1. PS Lateks Sentezinde Kullanılan Materyaller.....	39
4.2. GTP ile PDPA- <i>b</i> -PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi .....	40
4.3. Polistiren (PS) Latekslerinin Hazırlanması.....	42
4.4. Kopolimer ve PS Lateks Karakterizasyonu.....	44
4.4.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) .....	44
4.4.2. Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	44
4.4.3. Dinamik ışık saçılması (DLS).....	44
4.4.4. IR spektroskopisi.....	48
4.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	48
4.4.6. Fotomikroskop .....	48
4.4.7. UV spektroskopisi .....	48
4.4.8. Zeta potansiyometresi.....	48
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>49</b>
5.1. PDPA- <i>b</i> -PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi.....	49
5.2. Komonomer Bileşiminin Proton NMR Spektroskopisi ile Belirlenmesi...	52
5.3. PS Lateks Sentezinde PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerlerin stabilizör olarak kullanımı.....	57

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.3.1. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer stabilizörünün moleküler ağırlığının ( $M_n$ ) PS lateks çapı üzerine etkisi.....	57
5.3.2. Çözücü tipinin PS lateks çapı üzerine etkisi.....	60
5.3.3. Reaksiyon ortamına su ilave edilmesinin PS lateks çapı üzerine etkisi.....	67
5.3.4. Stabilizör miktarının PS lateks çapı üzerine etkisi.....	72
5.3.5. Başlatıcı miktarının PS lateks çapı üzerine etkisi.....	76
5.4. Uyarıya Duyarlı Yüze Sahip PS Latekslerin Karakterizasyonu.....	79
5.4.1. Latekslerin sıcaklık- ve pH-duyarlılıkları.....	79
5.4.2. Latekslerin tuz- ve pH-duyarlılıkları.....	81
5.4.3. Latekslerin sıcaklık-, tuz- ve pH-duyarlılıkları.....	83
<b>6. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>88</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>92</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. GTP için en yaygın kullanılan (a) 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS) başlatıcısı ve (b) tetra-n-bütül amonyum bibenzoat (TBABB) katalizörünün kimyasal yapıları.....	6
2.2. Grup transfer polimerizasyonunun genel mekanizması.....	7
2.3. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	13
2.4. Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda parçacıkların, diblok kopolimerler tarafından stabilizasyonunun şematik gösterimi.....	14
2.5. Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi.....	17
3.1. Çözeltilerde, yüzeylerde ve hidrojeller olarak bulunan uyarı-cevap polimer sistemlerinin şematik olarak gösterimleri (Hoffman, 1995).....	23
3.2. Polielektrolit etkisi ile koil ebadının küçülmesi.....	25
3.3. Anti-polielektrolit etki ile polizwitteriyon ebadının genişlemesi .....	26
3.4. PMEMA- <i>b</i> -PSVBP diblok kopolimerinin farklı şartlardaki sulu “şizofrenik” davranışının şematik gösterimi(Wang, et al., 2007).....	28
3.5. Poli(sodyum maleat- <i>alt</i> -etil vinil eter) sübsitüe % 30 luk n-oktilakrilamid pH’ın bir fonksiyonu olarak viskozite değerleri ve artan pH ile zincir genişlemesini gösteren şema.....	33
4.1. Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcının (AIBN) molekül formülü.....	39
4.2. Grup transfer polimerizasyonu ile diblok kopolimer sentezinin şematik gösterimi.....	41
4.3. Dispersiyon polimerizasyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi.....	43
4.4. Bir sıvı içerisindeki küçük ve büyük boyutlu partiküllerin hareketlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ve sonucun partikül büyüklüğüne etkisi.....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. Geleneksel 90° dinamik ışın saçılması (DLS) cihazının şematik gösterimi.....	46
5.1. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları(VBS520): a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer.....	50
5.2. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları(VBS521): a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer.....	50
5.3. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları(VBS538): a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer.....	51
5.4. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları(VBS539): a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer.....	51
5.5. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları(VBS615): a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer.....	52
5.6. Proton NMR spektrumları: A) MTS B) PDPA homopolimer C) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer (VBS520) .....	54
5.7. Proton NMR spektrumları: A) PDPA homopolimer B) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer (VBS521).....	55
5.8. Proton NMR spektrumları: A) PDPA homopolimer B) PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer (VBS615).....	56
5.9. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizör mol ağırlığı ( $M_n$ ) etkisi (metanol: 27 ml, AIBN: 0,04 g, S: 3 ml, stabilizör: 0,325 g).....	58
5.10. Farklı mol ağırlığına ( $M_n$ ) sahip PDPA- <i>b</i> -PMEMA blok kopolimer stabilizörleri kullanılarak sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri....	59
5.11. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine alkol tipinin etkis.....	61
5.12. Farklı alkol ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve PDPA- <i>b</i> -PMEMA stabilizörünün IR spektrumları....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.13. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) metanol ve (b) etanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	64
5.14. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) 1-propanol, (b) 1-bütanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	65
5.15. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) etanol ve (b) metanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	66
5.16. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine ortama su ilavesinin etkisi: a) VBS520 b) VBS615 stabilizörleri ile sentezlenen lateksler.....	68
5.17. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS520) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak (a) %10 su ve (b) %15 su içerikli metanol-su, ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	69
5.18. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS539) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, (a) %5 su, (b) %10 su ve (c) %15 su içerikli metanol-su ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	70
5.19. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak (a) %10 su ve (b) %15 su içeren metanolde dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.....	71
5.20. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizör miktarının (g) etkisi (VBS538 stabilizörü ile sentezlenen lateksler).....	73
5.21. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörünün farklı miktarı (g) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.....	74
5.22. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörünün farklı miktarı (g) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.....	75
5.23. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine başlatıcı miktarının (g) etkisi.....	77

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.24. Farklı miktarlarda başlatıcı (AIBN) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.....	78
5.25. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST45).....	79
5.26. a) PDPA- <i>b</i> -PMEMA stabilize PS latekslerin (ST45) SEM görüntüsü (skala 5µm), b-d fotomikroskop çözeltiden görüntüleri skala 50 µm, b) 25°C pH 7 (şişe A), c) 50 °C pH 7 (şişe B) ve d) 50 °C pH 2 (şişe C) de PS lateksin sulu çözeltisi (şişeler için bakınız Şekil 5.25).....	80
5.27. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST44).....	81
5.28. a) PDPA- <i>b</i> -PMEMA stabilize PS latekslerin (ST44) SEM görüntüsü (skala 5µm), b-d oda sıcaklığında fotomikroskop çözeltiden görüntüleri skala 10µm, b) pH 7 (şişe A), c) Tuz, pH 7 (şişe B) ve d) Tuz ve pH 2 (şişe C) de PS lateksin sulu çözeltisi (şişe kodları için bakınız Şekil 5.27)..	82
5.29. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık-, pH- ve tuz-duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST53).....	83
5.30. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) sıcaklık ile absorbans ve ebat değişimleri .....	84
5.31. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) tuz konsantrasyonu (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ile absorbans değişimi (Şekil 5.29 AB faz geçiş tuz konsantrasyonu 0,2 M) .....	85
5.32. PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) 1,0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> varlığında ve oda sıcaklığında pH ile absorbans değişimi (Şekil 5.29 BC faz geçiş pH 5,85).....	86

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Uyarı-cevap polimerlerinin, biyomoleküllerle uygulamalarına bazı örnekler.....	24
5.1. GTP ile sentezlenen PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimerlerin GPC ve proton NMR verileri.....	49
5.2. Metanol/su ortamında, PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,325 g) mol ağırlıklarına bağlı olarak PS latekslerin çapları ve partikül ebat dağılımlarındaki değişimler (metanol: 27 ml, AIBN: 0,04 g, S: 3 ml)..	58
5.3. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer stabilizörü (VBS615, 0,325g ve 0,50g) ve farklı alkol ortamları kullanılarak, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları ve partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, alkol: 27 ml, S: 3 ml).....	60
5.4. PDPA- <i>b</i> -PMEMA diblok kopolimer stabilizörleri (VBS520, VBS539, VBS615) ve farklı oranlarda su içeren metanolde, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin çapları, partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, S: 3 ml).....	67
5.5. Metanol ortamında, farklı konsantrasyonlardaki PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS538, VBS615) diblok kopolimer stabilizörleri kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, metanol: 27 ml, S: 3 ml).....	72
5.6. Metanol/Su (90/10) ortamında, PDPA- <i>b</i> -PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü ve farklı miktarlarda başlatıcı (AIBN) kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları ve partikül dağılımları (metanol: 27 ml, S: 3 ml).....	77

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
CP	Bulutlanma noktası
D	Difüzyon katsayısı
DP	Polimerizasyon derecesi
k	Boltzmann sabiti
$K_i$	Başlama basanağı hız sabiti
$K_p$	Çoğalma basamağı hız sabiti
$M_n$	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
$M_w$	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
$M_w/M_n$	Moleküler ağırlık dağılımı
$pK_a$	Asitlik sabiti
PDI	Polidispersite indeksi
rpm	Dakikadaki dönme sayısı (Revolutions per minute)
T	Sıcaklık
$\eta$	Viskozite



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AAM	Akrilamit
AIBN	2,2' - azobisizobütironitril
APS	Amonyum persülfat
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
BPO	Benzoil peroksit
DEA	2-(dietilamino)etil metakrilat
DMA	2-(dimetilamino)etil metakrilat
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat
ESR	Elektron spin rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi (gel permeation chromatography)
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
HEC	Hidroksietil selüloz
HPC	Hidroksipropil selüloz
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
LCST	En alt kritik çözelti sıcaklığı(Lower critical solution temperature)

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
LLS	Lazer ışık saçılması
MBAAm	N-N'-metilen bisakrilamit
MTS	1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PAA	Poli(akrilik asit)
PAOTAC	Poli(akriloloksietil trimetil amonyum klorür)
PDPA	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]
PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Poli[2-(diizopropilamino)etilmetakrilat]- <i>b</i> -poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]
PDMA- <i>b</i> -PBMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]- <i>b</i> -[bütil metakrilat]
PEI	Poli(etilen imin)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PMEMA	Poli[N-(morfolino)etil metakrilat]
PMEMA- <i>b</i> -PSVBP	Poli[N-(morfolino)etilmetakrilat]- <i>b</i> -poli[4-(2-sülfoetil)-1-(4-vinilbenzil) piridinyum betain]
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PS	Polistiren
PSVBP	Poli[4-(2-sülfoetil)-1-(4-vinilbenzil)piridinyum betain]
PS-PB	Polistiren- <i>b</i> -polibütadien
PS- <i>b</i> -(PP- <i>alt</i> -E)	Polistiren- <i>b</i> -poli(propiren- <i>alt</i> -etilen)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
PVA	Polivinilalkol
P(VAc/VA)-SH	Poli(vinil asetat/vinil alkol)
PVME	Poli(vinilmetil eter)
PVP	Poli(N-vinilpirolidon)
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi
RNA	Ribonükleik asit
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SEM	Tarayıcı elektron mikroskop (scanning electron microscope)
SLS	Statik ışık saçılması
TBA	Tersiyer bütül alkol
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletildiamin
THF	Tetrahidrofuran
TBABB	Tetra- <i>n</i> -bütül amonyum bibenzoat
UCST	En üst kritik çözelti sıcaklığı (Upper critical solution temperature)
YAM	Yüzey aktif madde

## 1. GİRİŞ

Genel olarak metallerin ve diğer sert malzemelerin kullanıldığı günümüz teknolojisinin yerini, gelecekte polimerik malzemelerin alacağı düşünülmektedir. Polimerik malzemelerin tarihsel gelişimi, diğer bilim dalları ile etkileşimi ve son yıllarda polimer teknolojisinin gidişi bu durumu işaret etmektedir. Polimerik materyaller çok geniş bir spektrumda ele alınabilir. Plastikler, termosetler, kauçuk, vs. bunlardan bir kaçıdır. Sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle akıllı malzeme üretiminde polimerlerin ana bileşen olarak kullanıldığı söylenebilir. Son 10 yılda, özellikle suda çözünebilen polimerler ve onlardan elde edilen akıllı malzemeler üzerine ciddi ilgi artışı sözkonusudur.

Akıllı malzemeler ve(ya) polimerler çevreden gelen uyarılara özelliklerini veya şeklini değiştirerek cevap veren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Çevreye duyarlı veya uyarıya duyarlı polimerler olarak da adlandırılan akıllı polimerler; sıcaklık, pH, çözücü özelliği, basınç, iyonik şiddet, manyetik alan gibi çevresel faktörlerdeki değişimlere tepki verebilen polimerlerdir. Çevresel faktörlerde meydana gelen değişim kritik bir noktaya ulaştığında, verilen tepkiler; çökelme, topaklanma, agregat oluşumu, faz değişimi yeniden kendi kendine düzenlenme, geçirgenlik hızında değişimler, jel oluşumu, genişleme, büzülme olarak kendini gösterir. Bu makroskopik değişimler tersinir olup, etkinin kaldırılması halinde tekrar eski halini alabilmektedirler (Galaev et al., 1996).

Farklı monomerlerin uyarı cevap özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen birden fazla uyarıya cevap verebilen akıllı polimer sistemleri birçok yeni uygulamada kullanılmaktadır. Su arıtma, emülsiyonların uyarı kontrollü stabilizasyonu, organik pigmentlerin sıcaklık ayarlanabilir koloidal stabilizasyonu, gen terapisi, yapay kaslar, mikrorobotikler, açık-kapalı immobilize enzim reaktörleri, ilaç salım sistemleri, taşıyıcı sistemler, sensörler, kromatografi yanında biyomedikal uygulamalar bunlardan bazılarıdır (McCormick, 2000; Verdonck, et al., 2005; Zhang, et al., 2008).

Literatürde yer alan uyarıya duyarlı lateksler genelde sadece bir etkiye (pH, sıcaklık, manyetik alan, elektrolit konsantrasyonu vs.) (Aseyev, et al., 2005; Verdonck, et al., 2005; Sawada, et al., 2005; Hu, et al., 2007; Ahmad, et al., 2007; Wang, et al., 2007; Sanjuan, et al., 2007; Binks, et al., 2007) veya iki etkiye birden (sıcaklık-pH, glikoz-pH, manyetik alan-sıcaklık, sıcaklık-tuz vs.) (Gan, et al., 2000; Matsumoto, et al., 2003; Gao, et al., 2005; Zhang, et al., 2007) duyarlılık göstermektedir. Bu çalışmalarda lateks sentezinde hidrofobik ana monomer yanında ikinci bir komonomer kullanılır. Komonomer ile uyarılara duyarlılık sağlanır. Bildiğimize göre literatürde yüzeysel çoklu uyarıya duyarlı lateksler konusunda bir çalışma yer almamaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında, pH, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi üç farklı uyarıya tepki verebilen veya duyarlılık gösteren yüzeye sahip polistiren (PS) lateks partiküllerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada komonomer kullanılmamış, yeni tip bir stabilizör sentezlenerek bu stabilizör üzerinden PS lateksin uyarılara duyarlılığı sağlanmıştır.

**Bu tez çalışması kapsamında, öncelikle yeni bir stabilizör/dispersant olarak, poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-*b*-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat], PDPA-*b*-PMEMA, diblok kopolimer dispersantı grup transfer polimerizasyonu (GTP) kimyası ile sentezlenmiştir. Stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerlerin stabilizör etkinlikleri denenmiş ve oldukça verimli sonuçlara ulaşılmıştır. Sentezlenen PS latekslerin üç farklı çevresel uyarı ile tersinir çökme-dağılma gösterdikleri ortaya konmuştur. Sentezlenen kopolimer stabilizörleri GPC ve proton NMR spektroskopisi, PS lateksler ise SEM, DLS, IR, UV, Fotomikroskop ve zetapotansiyometre kullanılarak karakterize edilmiştir.**

## 2. POLİMERİZASYON KİMYASI

### 2.1. Canlı Polimerizasyon Sistemleri

Bir canlı polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma reaksiyonları olmaksızın ilerleyen bir zincir polimerizasyonudur. Polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam eder; hatta ekstra monomer ilavesiyle polimerleşme kaldığı yerden devam eder. Bu “canlı” özellik mükemmel yapılı kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem teşkil eder. Buna ek olarak, tahmin edilebilir molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlık dağılımlı polimerler iyonik ve(ya) radikalik canlı polimerizasyon teknikleri ile elde edilebilir. İyi tanımlanmış blok, dallı ve graft kopolimerlere ek olarak, yıldız, tarak ve makrohalkalı polimerler ile fonksiyonel grup sonlu polimerler, canlı polimerizasyon ile sentezlenebilir (Bütün, 1999).

İsteğe uygun (ko)polimerlerin endüstriyel ve akademik önemi literatürde belgelendirilmiştir (Morton, 1983; Mark, et al., 1989). İyonik canlı polimerizasyon nem, oksijen ve diğer elektrofilik safsızlıkların geçişinin olmadığı inert atmosfer altında veya yüksek vakum tekniği ile gerçekleştirilir. Bu koşullar altında, sentezlenen polimerin polimerizasyon derecesi monomer ve başlatıcının baştaki molar oranlarından hesaplanabilir.

$$DP = \frac{[M]_0}{[I]_0}$$

İdeal bir canlı prosede, Poissonian moleküler ağırlık dağılımı ile karakterize olan hemen hemen monodispers olan polimerler sentezlenebilir. Polidispersite index, PDI,

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{DP}{(1 + DP)^2} \approx 1 + \frac{1}{DP} \quad DP \gg 1 \quad \text{için}$$

ile tanımlanır (Justynska, 2005).

Canlı terimi ilk olarak, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları tanımlayan Szwarc tarafından açıklanmıştır (Szwarc, et al., 1956). Daha sonra canlı polimerizasyon alanında büyük gelişmeler olmuştur. 1980 ve 1990'larda, canlı katyonik ve canlı atom transfer radikal polimerizasyon kimyası geliştirilmiştir (Miyamoto, et al., 1984; Otsu and Yoshida, 1982; Georges, et al., 1993; Wang and Matyjaszewski, 1995).

Bir sistemin canlı olabilmesi için başlangıç basamağının ilerleme basamağından daha hızlı olması gerekmektedir. Aksi takdirde oluşacak ilk zincirler sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olacaktır. Klasik bir canlı polimerizasyon, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirir. Canlı katyonik polimerizasyon, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve GTP, katalizör olarak ekstra bir reaktif gerektirir.

Canlı polimerizasyonlar, klasik polimerizasyonlardan farklı olarak bazı özelliklere sahiptirler:

- Dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler oluşur ( $M_w/M_n < 1,2$ ).
- Ortalama polimerizasyon derecesi ve  $M_n = [\text{monomer}]_0/[\text{başlatıcı}]_0$  değeri monomer dönüşümü ile doğrusal olarak artar.
- $K_i \gg K_p$  dir (yani başlangıç tamamlanana dek zincirlerin uzaması gerçekleşmez).
- Aktif merkezler, ardışık olarak monomer katılmasına imkan vermek üzere yeterince kararlıdır.
- Yukarıdaki kriterler gerçekleştirildiği takdirde dar molekül ağırlık dağılımlı bir (ko)polimer elde edilir.

Canlı 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 canlı polimerizasyon teknikleri, canlı anyonik, canlı katyonik, oksianyonik, ATRP ve GTP'dan oluşmaktadır. Burada kısaca GTP tekniğine değinilecektir.

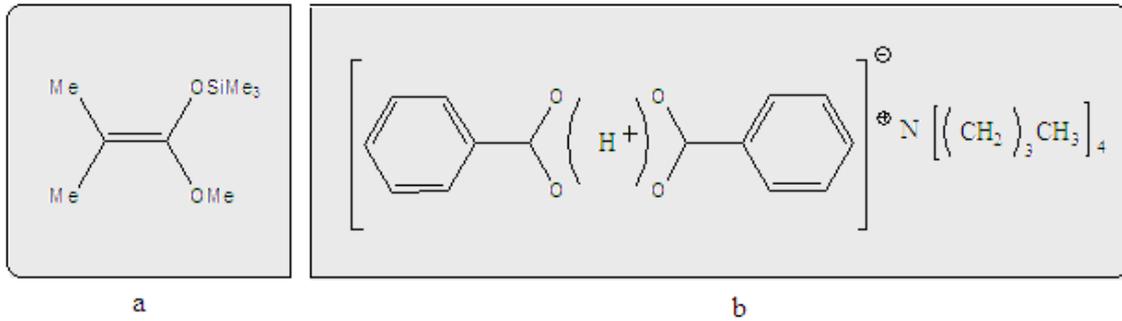
### 2.1.1. Grup transfer polimerizasyonu (GTP)

1980'lerin başlarında Webster ve çalışma arkadaşları tarafından GTP geliştirilmiştir (Webster, et al., 1983a; 1983b). GTP, akrilik monomerlerin normal ya da yüksek sıcaklıkta canlı polimerizasyonuna olanak verir. Bu metoda göre başlama basamağı, monomerin bir silil keten asetal başlatıcıya Micheal katılmasını içerir (Hertler, 1994). Monomer-başlatıcı ara ürünü, polimer zincirlerini vermek üzere, monomere tekrarlanan Micheal katılma ile eklenir. Polimerleşmenin sona ermesi, bir proton kaynağı veya nükleofilik katalizörün uzaklaşması ile canlı zincir sonundan silil grubunun ayrılması ile gerçekleşir.

GTP yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı (100.000 g/mol'e kadar) ve oldukça dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler oda sıcaklığında kantitatif miktarlarda elde edilebilir (Webster, et al., 1983b). Monomer dönüşümü tamamlandığında, zincir sonlarındaki silil keten asetal grubu aktif kalır ve uygun diğer bir monomerin eklenmesi, blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanabilir. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya göre AB veya ABA blok kopolimerlerini elde etmek mümkündür. GTP, sıcaklığa duyarlı bir polimerizasyon yöntemi değildir. Reaksiyon normal oda sıcaklığında, oda sıcaklığının altında ya da üzerindeki sıcaklıklarda (hatta 100 °C'ye kadar) gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon ekzotermik olduğundan, reaksiyon başlangıcında sıcaklık artışı fark edilebilmektedir. GTP, özellikle akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonu için uygundur. Ketonlar, laktonlar, akrilonitriller, metakrilonitriller, N,N-dimetil akrilamitler ve polidoymamış esterlere de uygulanabilir (Webster, et al., 1983a; Sogah, et al., 1987; Hertler, et al., 1988). Metil metakrilat, 2-(dimetilamino)etil metakrilat, 2-(Nmorfolino) etil metakrilat ve *n*-bütil metakrilat, uygun metakrilat monomerleridir (Mykytiuk, et al., 1992; Baines, 1995; Patrickios, et al., 1994; Webster, et al., 1983a).

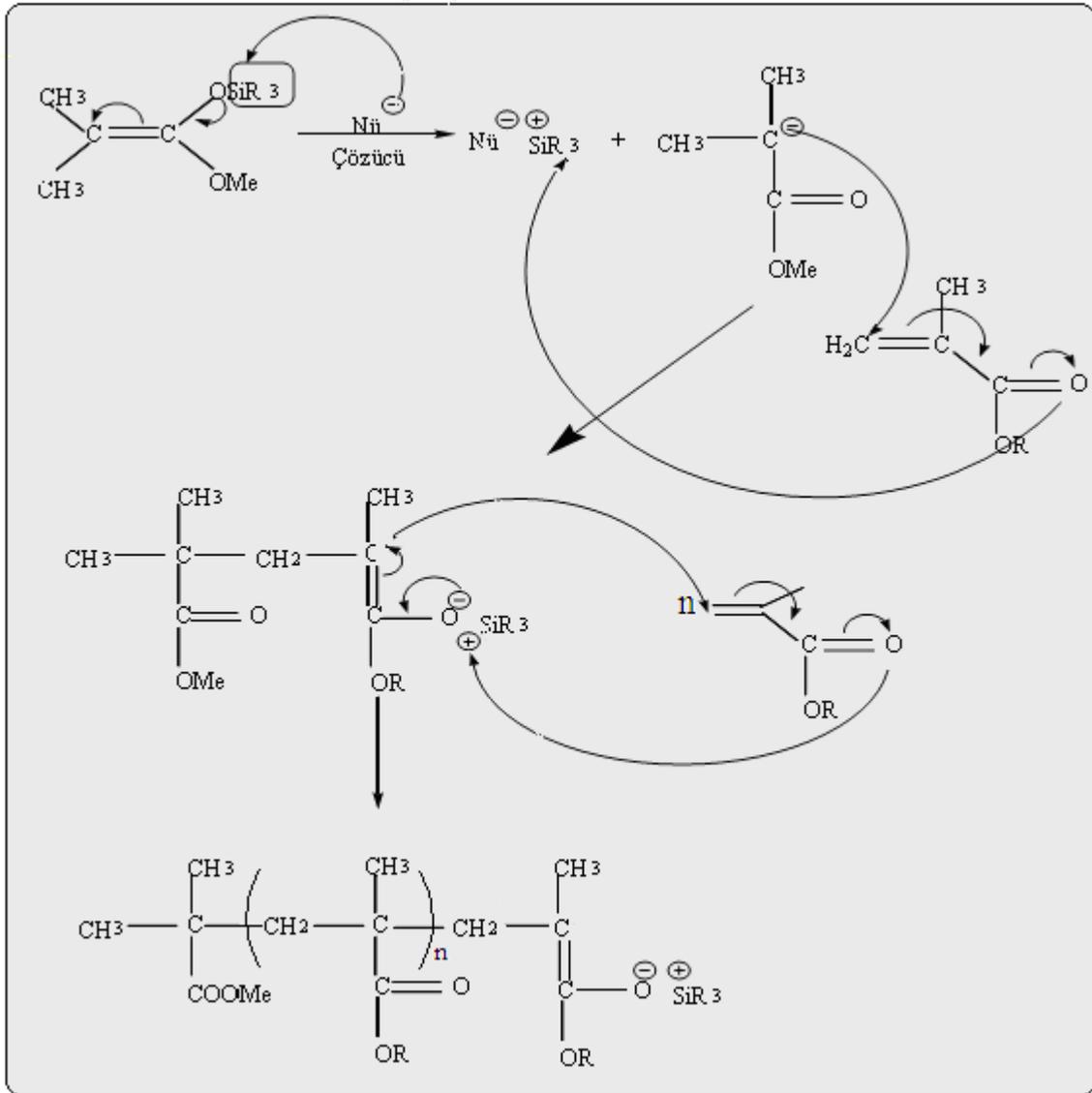


GTP için en yaygın başlatıcılar, silil keten asetallerdir (Ainsworth, et al., 1972). Bu grubun en yaygın kullanılan başlatıcısı ise 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (Şekil 2.1a ) (MTS)'dir. Silil keten asetaller için en çok tercih edilen katalizör ise tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB)'tır (Şekil 2.1b).



**Şekil 2.1.** GTP için en yaygın kullanılan (a) 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS) başlatıcısı ve (b) tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB) katalizörünün kimyasal yapıları.

GTP'de kullanılan çözücüler, monomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüğüne fazlasıyla bağlıdır. En yaygın kullanılan GTP çözücüsü tetrahidrofuran (THF) dır (Schmalbrock and Bandermann, 1993). Diğer tipik çözücüler, toluen, 1,2-dikloro etan, kloro benzen, N,Ndimetil formamit, *n*-heptan ve çeşitli esterlerdir (Hertler, et al., 1988; Jenkins, et al., 1992). Akriyat polimerizasyonları, halojenli alkanlarda ya da aromatik hidrokarbonlarda iyi yürür. Protik ve elektron veren çözücüler (alkoller, ketonlar, esterler ve nitriller), GTP için uygun değildir (Sitz, et al., 1988) .



Şekil 2.2. Grup transfer polimerizasyonunun genel mekanizması.

## 2.2. Heterojen Polimerizasyon Prosesleri

Heterojen polimerizasyon prosesleri genellikle iki faz içeren sistemlerdir. Burada, başlangıçtaki monomer(ler) ya da sonuçta oluşan polimerler, kendilerinin çözünmediği bir çözücü içerisinde iyi bir dispersiyon oluşturmaktadırlar. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcı madde, monomer ya da çözücü içerisinde

çözünmelidir. Monomer(ler) ve başlatıcı maddeye ek olarak ortama, stabilizör denen ve asli görevi (i) monomeri emülsiyeye etmek veya (ii) monomer damlacıklarını dağıtmak ve askıda tutmak veya (iii) oluşan ve çökme meylinde olan polimer parçacıklarını stabilize etmek olan bir yada birkaç madde daha ortama ilave edilmektedir (Arshady, 1992).

Heterojen polimerizasyon reaksiyonları üzerine uzun yıllardır yoğun çalışmalar yapılmakta ve ciddi gelişimler ortaya konmaktadır. 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 ya da kolloid) olarak bilinmektedir (Arshady, 1992). Hazırlama teknikleri göz önüne alındığında, polimerik lateksler emülsiyon, süspansiyon ve dispersiyon ya da 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. İyon veya moleküllerden daha büyük 1 nm ile 1000 nm arasında parçacıklar içeren bu ve benzeri diğer dispersiyonlar kolloidler olarak adlandırılır. Kolloidler tam anlamıyla çözelti değildirler.

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

Süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon ve çökeltme polimerizasyonu aşağıda belirtilen 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).

Burada heterojen polimerizasyon sistemleri olan, süspansiyon, emülsiyon, çökeltme polimerizasyonları hakkında genel bilgi verilecek, dispersiyon polimerizasyonu ise ayrıntılı olarak incelenecektir.

### **2.2.1. Süspansiyon polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu (“tane” polimerizasyonu), günümüzde birçok önemli polimerin üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda süspansiyon polimerizasyonu ile ilk üretilen polimer polivinilkloroasetattır. Bugün, akrilik asit ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloretilen ve daha birçok doymamış monomer bu yolla polimerleştirilmektedir.

Bu polimerizasyon tekniği ilk kez Hoffman ve Delbruch tarafından 1909 yılında geliştirilmiştir. Polimerizasyon monomerde çözünebilen bir başlatıcıyla (azo-bileşikler veya peroksitler) başlatılır (Machado, et al., 2000). Monomer genellikle sudan oluşan dispersiyon ortamında damlacıklar oluşturmak üzere dağıtılır. Disperse edilen monomer fazın ve ayrıca dispersiyon ortamındaki son polimerin çözünürlüğü genellikle düşüktür. Monomer fazın hacim fraksiyonu genellikle 0,1–0,5 aralığındadır. Polimerizasyon reaksiyonları daha düşük monomer hacim fraksiyonlarında da yapılabilir. Ancak bu ekonomik açıdan uygulanabilir değildir. Daha yüksek hacim fraksiyonlarında sürekli fazın konsantrasyonu damlacıklar arasındaki boşluğu doldurmaya yetmeyebilir. Polimerizasyon, damlacık fazında ve bütün olaylar serbest

radikal mekanizmaya göre yürür. Stabilizörler, polimerizasyonun başlangıç aşamasında birleşmeyi ve son aşamasında da aglomerasyonu kontrol etmekte kullanılır. Stabilizör olarak polivinilalkol (PVA) ve hidroksietil selüloz (HEC) gibi bileşikler kullanılır. Reaksiyon her bir damlacığın içinde yapılır. Polimerizasyon kütle polimerizasyon kinetiğine göre anlatılır. Polimerizasyon olurken damlacıklar polimer boncuklar haline dönüşür (Hukkanen and Braatz, 2005). İlk damlacıkların büyüklük dağılımı ve bundan oluşan polimer boncukları damlacık birleşme-ayrılma dengesine bağlıdır. Bu durum karıştırma hızı ve tipi, monomer fazın hacim fraksiyonu ve kullanılan stabilizörün tipi ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. Bu polimerizasyon metodu kolay sıcaklık kontrolü, düşük dispersiyon viskozitesi, polimer ürün içinde düşük oranda safsızlık ve düşük ayırma maliyetleri nedeniyle avantajlıdır ve son ürün tanecik formundadır (Hukkanen and Braatz, 2005).

### **2.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili ilk patent 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya'da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde, SBR'nun yanı sıra, poliakrilat ve metakrilat, polivinil asetat, polivinil klorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu yolla üretilen polimerlere örneklerdir.

Emülsiyon polimerizasyonu, başladığı ortamdaki bileşenlerin varlığı ve fiziksel doğalarına göre, (i) klasik emülsiyon polimerizasyonu, (ii) ters emülsiyon polimerizasyonu ve (iii) emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu olarak, üç grup altında incelenebilir. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda monomer polimerizasyon ortamında çözünmez (ya da çok zor çözünür), fakat ortama katılan emülsiyon yapıcı madde tarafından emülsiyeye edilmektedir. Süspansiyon polimerizasyonda başlatıcı madde monomerde çözünürken, emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı madde monomerde çözünmemekte, ortamda çözünmekte ve misel çekirdeğinin içine girebilmektedir (Kurbanova, 1996). Bu şartlar altında monomer, emülsiyon yapıcı maddenin doğasına ve konsantrasyonuna bağlı olarak karışımın içerisinde kısmen

damlacıklar (yaklaşık 1-10 µm veya daha büyük) halinde, kısmen de yüzey aktif madde kaplı (misel) halde 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.

Ters 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). Ters emülsiyon polimerizasyonunun klasik emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomerin polaritesi fazlayken dağıldığı ortamın polaritesi çok daha düşüktür (Kurbanova, 1996).

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda ise, reaksiyon başında ortama emülsiye edici hiçbir ajan konulmaz ve emülgatörler zamanla reaksiyon sırasında oluşur. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre artırılırsa (başlatıcı miktarı artırılarak), daha küçük ebatlarda, ama daha çok büyük sayıda misel tanecikleri oluşur (Kurbanova, 1996).

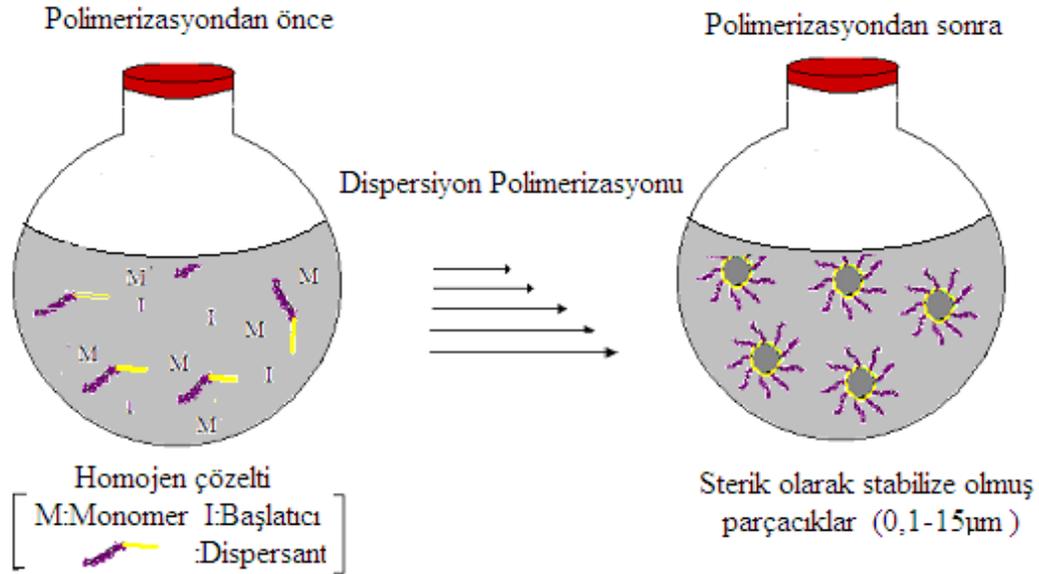
Emülsiyon polimerizasyonunda monomer fazının ortama göre hacimce oranı genellikle yaklaşık % 10 civarındadır ve polimerizasyon 40 °C ile 80 °C arasında gerçekleştirilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan monomerler genellikle suda çözünmezler (stiren, akrilatlar, metakrilatlar vb.). Yüzey aktif maddeler (YAM) iyonik ya da noniyonik olabilirler. Araştırmalarda en çok kullanılanları, sodyum dodesil sülfat (SDS) ya da sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi anyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu tür YAM'lere ilave olarak polimerik YAM üzerine de yoğun çalışmalar mevcuttur. Özellikle hidrofilik-hidrofobik diblok kopolimerler bu alanda oldukça etkin kullanılmaktadır.

### 2.2.3. Dispersiyon polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu homojen ebat dağılımına sahip polimer partikülleri hazırlamadaki benzersiz oluşu ve tek kademede gerçekleşmesi avantajıyla büyük ilgi çekmiştir (Barrett, 1987; Ray and Mandal, 1999; Ye, et al., 2002). Bu yöntemin ilk adımları 1970' li yıllarda ICI şirketi tarafından atılmıştır (Barrett, 1987). Bu metot, bir monomerin reaksiyon ortamında uygun bir stabilizör varlığında polimerizasyonunun gerçekleştirildiği çöktürme (precipitation) polimerizasyonunun özel bir türü olarak tanımlanabilir. Çözücü, polimerizasyona giren monomer, stabilizör ve başlatıcı için iyi bir çözücü iken oluşturulan polimer için çözücü değildir. Oluşan polimer partikülleri stabil halde reaksiyon ortamında bulunur (Kawaguchi and Ito, 2005; Chen, et al., 2006).

Dispersiyon polimerizasyonunun tipik örnekleri hidrokarbonlar ya da  $C_1-C_5$  alkollerinde gerçekleştirilen stiren ve metakrilatın dispersiyon polimerizasyonlarıdır. Bunun yanı sıra bu teknikte, birçok çözücü karışımları da kullanılmaktadır (Barrett, 1975).

Dispersiyon polimerizasyonunda, ortamda bulunan sterik stabilizörler, oluşan parçacıkların yüzeylerinde adsorplanmaktadır. Parçacık büyümesi, ortamdaki tüm monomerlerin tükenmesi ve/veya 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) (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.

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 MMA'nın dispersiyon polimerizasyonuna ilişkin yayınlar da bulunmaktadır (Barrett, 1975; Kobayashi, et al., 1990). Saenz ve Asua 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 ve hidrodinamik yarıçaplarını statik ve dinamik ışık saçılmasıyla karakterize etmişlerdir.

Sulu ya da organik ortamlarda, amfifilik 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 (Barett, 1975).



**Şekil 2.4.** Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda parçacıkların, diblok kopolimerler tarafından stabilizasyonunun şematik gösterimi.

Literatür taramasında dispersiyon polimerizasyonunun genellikle alkoller, siloksan, veya 2-bütanol-toluen, alkol-toluen, dimetilformamid (DMF)-toluen, DMF-metanol, etanol- dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözen-çözmeyen karışımları içinde gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu çalışmalarda özellikle hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler dispersant olarak kullanılmış ve stirenin alkoller içerisinde dispersiyon polimerizasyonu üzerine çalışılmıştır (Saenz and Asua, 1995; Paine and McNulty, 1990; Tausendfreund et al., 2002; Winzor et al., 1994). Stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat-*b*-bütil 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), (Horak et al., 2000). Diğer yandan, yaygın kullanılan homopolimerik dispersantlar da

mevcut olup, 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), poli(akrilik asit) (PAA) (Wang et al., 2002), alkoller içinde poli(vinilmetil eter) (PVME) (Ray and Mandal, 1999) hidrokarbonlar içinde PS ve PMMA (Takahashi et al., 1996) ilgi çeken dispersant etkinliği olan polimerlerdir.

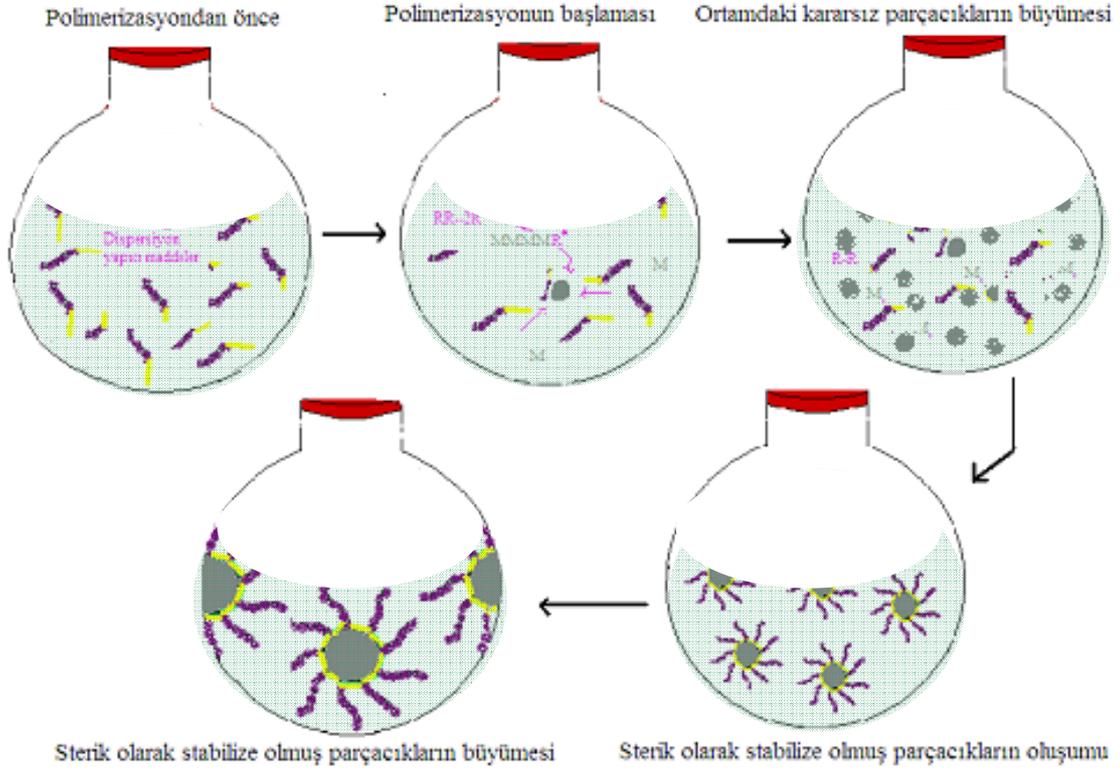
Miyazaki ve çalışma arkadaşları (1996), etil alkol içinde stirenin dispersiyon polimerizasyonunda reaktif bir stabilizör olan tiol son grup içeren poli(vinil asetat/vinil alkol) ,P(VAc/VA)-SH, kopolimerinin etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada tiol son grup yokken, polimerizasyonun başlamasından kısa bir süre sonra dispersiyonun koagüle olduğu gözlenmiştir. Tiol son grup varlığında ise polimerizasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve monodisperse yakın partiküller elde edilerek P(VAc/VA)-SH kopolimerinin etkili bir dispersant olduğunu ortaya konulmuştur. Ye ve çalışma arkadaşları (2002), tersiyer bütanol/su ortamında, sterik stabilizör olarak PVP kullanarak, akrilamidin (AM) ışın etkisiyle dispersiyon polimerizasyonu ile mikro boyutlardaki poliakrilamid (PAM) parçacıklarını elde etmişlerdir.

Dispersiyon polimerizasyonunu iki ana kısma ayırmak mümkündür: Partiküllerin ve çekirdeğin oluştuğu ve bunlar arasında kümelenmenin baskın olduğu ilk kademe “*partikül oluşumu kademesi*” ve partikül büyümesinin baskın olduğu sonraki kademe “*partikül büyüme kademesi*” dir. Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tüm bileşenler reaksiyon ortamında çözülmüş durumdadır. Homojen olan bu reaksiyon karışımı ısıtıldığında başlatıcının bozulması ile serbest radikaller oluşturulur ve monomer katarak sürekli fazda büyüme başlar. Yeteri kadar yüksek zincir uzunluğuna ulaşan serbest radikaller çökeler ve stabilizör oluşan partiküllerin yüzeyine adsorplanır ve partikülleri stabil hale getirir. Stabilizörün partikülü stabil hale getirdiği mekanizmaya ilişkin farklı açıklamalar yapılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda stabilizörün emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi emülgatör rolüyle partikülleri stabilize ettiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, stabilizör polimer moleküllerinin oluşmakta olan polimere aşılandığını ve oluşan kostabilizörün partikül stabilizasyonunu gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Ancak her iki mekanizmanın da stabilizasyonda rol oynadığı da yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Partiküller oluşur oluşmaz, sürekli

fazdan monomer adsorplanmaya başlar. Serbest radikalleri sürekli fazdan yakalayabilen yeterli sayıdaki partiküllerin oluşumundan sonra serbest radikaller yüksek derecede polimerizasyona kadar büyüyemez. Polimerizasyon esas olarak tüm monomerler tükeninceye kadar “monomer-şişen partikül” oluşumu içerisinde devam eder (Tseng, et al., 1988; Yasuda, et al., 2001a) (Şekil 2.5).

Paine (1990) radikal ile stabilizör molekülünün zincir transfer reaksiyonu ile oluşan “in situ” stabilizör partikül formasyon kademesinde önemli rol oynadığını belirlemiştir. Paine’ ye göre yüzeyi in situ stabilizör ile kaplanmış stabilize partiküller birbirleri ile küme oluşturmazlar. Sürekli fazdaki radikalleri yakalayan partiküller yeteri kadar stabilize edilince yeni çekirdek ya da partiküller oluşmaz. Partikül oluşumundan sonra, polimerizasyonun ilerleyeceği iki yer bulunmaktadır; bunlar polimer partikülleri ve sürekli fazdır. Monomerlerin ve başlatıcının büyük bir kısmı sürekli fazda bulunmaktadır. Oligomer radikallerin hemen hemen tüm başlama ve büyüme reaksiyonları sürekli faz içerisinde meydana gelir. Sürekli faz içerisindeki oligomer radikallerini tutan stabilize partiküllerinin sayısı yeterli olduğunda, polimer radikallerinin büyüme ve sonlanma reaksiyonları partikül içerisinde gerçekleşir (Yasuda, et al., 2001b).

Literatürde, dispersiyon polimerizasyonu ile yapılan çalışmalara, en yaygın örnek vinil grubu taşıyan polistirenin polar bir reaksiyon ortamında hidroksipropil selüloz (Paine, 1990; Chen and Yang, 1992), polivinilprolidon (PVP) (Ahmed and Poehlein, 1997) gibi stabilizör kullanarak hazırlanmasıdır. Bu homopolimerlere ilaveten, dispersiyon polimerizasyonu ile farklı üretim şartlarında kopolimerler (Wu, et al., 2006; Liu, et al., 2006) ve çapraz bağlı polimerlerinin (Kim and Suh, 1999; Choi, et al., 2002) sentezine yönelik çeşitli çalışmalar da yapılmıştır.



**Şekil 2.5.** Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi.

Literatürdeki dispersiyon polimerizasyonu ile ilgili çalışmaların çoğu polar olmayan monomerlerin polar olmayan ve polar olan ortamdaki polimerizasyonu ile ilgilidir. Diğer taraftan, suda çözünebilir monomerler kullanarak suda çözünebilir polimerlerin üretildiği dispersiyon polimerizasyonu hakkında yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Uyama ve arkadaşları (1993, 1994) N-vinil formamidi ve Takahashi (1997) 4-vinil pridin ve poli(4-vinil pridin-co-metakrilik asit)'in dispersiyon polimerizasyonu ile uygun koşullarda monodispers polimer partikülleri hazırlamışlardır. Pelton ve arkadaşları (1989) dispersiyon polimerizasyonu ile çapraz bağlı poli(N-isopropilakrilamid) stabilizör hazırlanmasına yönelik çalışma yapmışlardır.

Son yıllarda, ticari olarak önemli suda çözünebilir poliakrilamidin dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlandığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (Ray and Mandal, 1999; Guha, et al., 2001) ve amonyum persülfat (APS) (Ray and Mandal, 1997) kullanıldığı akrilamidin poli(vinil metil eter)

stabilizörü kullanarak dispersiyon polimerizasyonunu araştırmışlardır. Ye ve arkadaşları (2002) su/tert-bütanol (TBA) içerisinde AIBN ve PVP kullanarak 300–1000 nm boyutuna sahip poliakrilamid partiküllerini dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Cho ve çalışma arkadaşları ise (2002) başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropionamidin) dihidroklorür stabilizör olarak poli(akriloloksietil trimetil amonyum klorür) (PAOTAC) kullanarak amonyum sülfat içerisinde bu metotla poliakrilamidi hazırlamışlardır.

Bunlara ilaveten, daha geniş bir uygulama alanı olan katyonik poliakrilamidin bu yöntemle üretildiği çalışmalar daha da azdır. Song ve arkadaşları (2003) akrilamid-akriloloksietil dimetilbenzil amonyum sülfat klorür kopolimerini AIBA başlatıcısı ve poli(akriloloksietil trimetil amonyum klorür), PAOTAC, stabilizörü kullanarak dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Chen ve arkadaşları (2006) ise akrilamidin katyonik monomer olan 2-metillakriloloksietil trimetil amonyum klorür ile dispersiyon polimerizasyonunu amonyum sülfat ve sodyum klorürlü çözelti içerisinde poly(akriloloksietil trimetil amonyum klorür) stabilizörü ve 2,2-azobis[2-(2-inidazolin-2-yl)propan]-dihidro klorür başlatıcısı ile gerçekleştirmişlerdir.

Valette ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada metakrilik çapraz bağlı polimer mikropartiküllerini AIBN başlatıcısı ile farklı monomerlerle farklı oranlardaki heptan/propan-2-ol karışımı içerisinde dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Üretilen polimerlerin yapısının çözücü ve monomer bileşimi ile kontrol edilebildiğini kaydetmişlerdir (Valette, et al., 2002).

Günümüze kadar dispersiyon polimerizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve monodispers partikül üretimine çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Levy ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada 1–6 µm aralığında monodispers polistiren partikül üretilmiştir (Almog, 1982). Stiren ve GMA içeren monodispers kopolimer mikroküreler, dispersiyon polimerizasyonu ile Yang ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada sentezlenmiş ve partikül ebadı ve ebat dağılımına çeşitli polimerizasyon parametrelerinin etkileri sistematik olarak saptanmıştır (Yang, 1999).

Dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen partiküllerin molekül ağırlığı, ebat ve ebat dağılımı ve monomer dönüşümü aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Polimerizasyon sıcaklığı
- Karıştırma hızı ve şekli
- Dağıtma ortamının türü ve bileşimi
- Stabilizör türü ve konsantrasyonu
- Başlatıcı türü ve konsantrasyonu
- Monomer/dağıtma ortamı hacimsel oranı.

Dispersiyon polimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığının artmasıyla (55 °C–80 °C aralığında) ortalama partikül ebat ve ebat dağılımı artarken, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azaldığı görülmüştür (Ober and Hair, 1985).

Genellikle dispersiyon polimerizasyonu düşük karıştırma hızlarında gerçekleştirilir. Bunun amacı; karıştırma hızını (özellikle monodispers partiküllerin eldesinde) polimerizasyon ortamında homojen bir ısı transfer rejimi elde edebilecek düzeyde tutmaktır. Yüksek karıştırma hızlarında oluşabilecek şiddetli kayma gerilimi partiküllerde monodispers özelliğın bozulmasına ve ebat dağılımına neden olur.

Dispersiyon polimerizasyonunda temel amaç mümkün olduğunca ebat dağılımı dar partiküllerin sentezlenmesidir. Bu noktada dağıtma ortamı türü ve bileşimi önemli bir parametredir. İdeal bir sistemde monomer çözünürlüğünün yüksek, oluşan polimer çözünürlüğünün ise düşük olması istenir (Paine et al., 1990; Cawse, 1997).

Bu polimerizasyon yönteminde genelde polimerik yapıda olup dağıtma ortamında çözünebilir stabilizörler kullanılır. Yapılan çalışmalarda stabilizör derişiminin artmasıyla partikül ebatlarının azaldığı görülmüştür (Paine et al., 1990; Cawse, 1997). Dispersiyon polimerizasyonunda benzoil peroksit (BPO) ve AIBN gibi monomer fazında çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Çalışılan sistemlerde başlatıcı konsantrasyonu partikül ebatını büyük ölçüde kontrol edebilen bir değişken olarak

görülmüştür. Ortalama partikül ebatının başlatıcı derişiminin 0,4'üncü kuvveti ile orantılı olduğu saptanmıştır (Paine, et al, 1990; Lu, et al, 1988).

Dispersiyon polimerizasyonunda partiküllerin ebat dağılımını etkileyen en önemli faktör monomer/dağıtma ortamı hacimsel oranıdır. Genelde belirli bir monomer/dağıtma ortamı oranı aralığında, ortalama partikül ebatı artan monomer/dağıtma ortamı oranıyla artar. Düşük monomer/dağıtma ortamı oranı kullanılırsa, faz ayrımının oluşması ve buna bağılı olarak küresel partiküllerin meydana gelmesi zorlaşır, partiküller şekilsiz olur. Aşırı yüksek monomer/dağıtma ortamı oranı kullanılırsa ebat dağılımı görülür. Çok yüksek monomer/dağıtma ortamı oranlarında partikül ebatı sonsuza gider, bloklaşma olayı meydana gelir. Yapılan bir çalışmada etanol/su dağıtma ortamında monomer derişiminin arttırılmasıyla ortalama partikül ebat ve ebat dağılımının attığı görülmüştür. (Lok and Ober, 1985)

#### 2.2.4. Çökme polimerizasyonu

Çökme polimerizasyonu, 1–10 µm ebat aralığındaki polimerik mikrokürelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Bu polimerizasyon, monomerlerin ve başlatıcının sürekli fazda çözüdüğü bir homojen çözelti olarak başlar. Çökme polimerizasyonunun diğer heterojen polimerizasyon yöntemlerine göre en önemli avantajı reaksiyon ortamında herhangi bir yüzey aktif maddenin bulunmamasıdır. Bunun sonucunda çökme polimerizasyonu ile çok temiz partiküllerin üretimi mümkün olmaktadır. Reaksiyon başlangıcı ve polimerizasyon sürekli faz içerisinde gerçekleşir ve büyüyen polimer zincirleri kendi çözünürlük limitlerine ulaştığı anda çözülden çökerler. Bu polimerin çöktüğü nokta, polimerin çözücü içerisindeki çözünürlüğüne bağılıdır. Polimerin iyi çözüdüğü çözücülerde reaksiyon ortamına bir çapraz bağlayıcı eklenmediği sürece polimer çökmez ve dolayısıyla partikül oluşumu gözlenmez. Eklenen çapraz bağlayıcı karıştırma entropisini azaltarak polimerin şişmesini engeller. Zayıf çözücülerde ise çözücü ve polimer karışım entalpisi pozitifdir ve bunun neticesinde faz ayrımı gerçekleşir. Bu noktada, polimerizasyon sürekli fazda ya da polimerce zengin fazda ya da her ikisinde birden gerçekleşebilir.

Kawaguchi ve arkadaşları etanol, metanol ve 1-propanol içerisinde, AM, metilen bisakrilamit (MBAM) ve metakrilik asit (MAA)'in çökelme kopolimerizasyonu ile eş ebat dağılımlı mikroküreler hazırlamışlardır. Akrlamit polimerizasyonu ile elde edilen düzensiz ve polidispers partiküller incelenmiş ve polimerizasyonun kullanılan alkol türünden ve ayrıca MBAM derişiminden bağımsız olduğu görülmüştür. AM, MBAM, MAA monomer oranları 2/1/1 ve 5/1/1 arasında olan terpolimerizasyon sonucu elde edilen partiküllerin eş ebat dağılımlı oldukları gözlemlenmiştir. MAA oranının artırılması, partikül ebatının küçülmesi ve dolayısıyla toplam partikül yüzey alanının artmasıyla sonuçlanmıştır. Bu sonuçlardan, MAA'nın amfifilik özelliklerinden dolayı bir sterik yüzey aktif madde gibi davrandığı belirtilmiştir (Kawaguchi, 1991).

Li ve arkadaşları monomer yükleme oranı  $\leq$  %5 olacak şekilde çökelme polimerizasyonu ile divinilbenzen (DVB) eş ebat dağılımlı mikroküreler hazırlamışlardır. Kullanılan çözücünün kritik olduğu belirtilmiş ve eş ebat dağılımlı mikrokürelerin üretiminin sadece asetonitril ve hacimce % 40'a kadar toluen içeren asetonitril-toluen karışımı içerisinde gerçekleşebildiğini rapor etmişlerdir. DVB-55 veya DVB-80'i 4-metil stiren ile seyrelterek, %0'dan %80'e kadar olacak şekilde çapraz bağlayıcının polimerizasyon üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Eş ebat dağılımlı mikrokürelerin eldesi için yüksek miktarda çapraz bağlayıcının gerektiğini gözlemlemişlerdir (Li, et al., 1993).



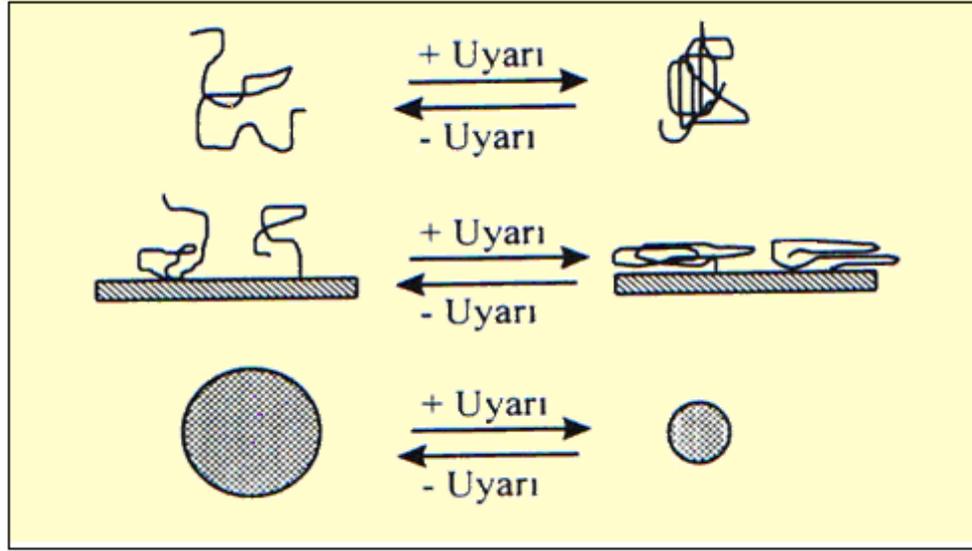
### 3. UYARIYA DUYARLI POLİMERLER

Uyarılara, konformasyonel değişim veya faz geçişi olarak cevap veren polimer sistemleri üzerine pek çok araştırma grubu tarafından yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu uyarılar; sıcaklık, elektrolit eklenmesi, pH değişimi, ışık, diğer moleküller veya bunların bir kombinasyonu olabildiği gibi yalnızca bunlarla sınırlı değildir. Bu (ko)polimerler bilimsel ve teknolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Bu malzemelerin su arıtma, emülsiyonların uyarı kontrollü stabilizasyonu, organik pigmentlerin sıcaklık ayarlanabilir koloidal stabilizasyonu vb. kullanımı yaygındır (McCormick, 2000; Verdonck, et al., 2005).

Fiziksel veya kimyasal uyarılara, özelliklerinde meydana gelen değişiklerle tersinir olarak cevap verebilen polimerler, uyarı-cevap polimerleri olarak tanınırlar. Uyarı-cevap polimerleri, çeşitli kaynaklarda akıllı (intelligent), çevreye duyarlı (environmentally sensitive), uyarıya duyarlı (stimuli sensitive) polimerler olarak da adlandırılmaktadır. Bu uyarılardan (sıcaklık, pH, iyonlar, elektrik alanları, çözücüler, reaktantlar, ışık veya mor ötesi ışımaya, stres, moleküler tanıma ve manyetik alanlar) biri veya birkaçı polimer sisteminin faz, şekil, optik, mekanik ve moleküler tanıma özelliklerinde, elektrik alan, yüzey enerjisi, reaksiyon ve geçirgenlik hızında değişikliklere neden olabilir. Şekil 3,1’de çözeltilerde, yüzeylerde ve hidrojeller olarak bulunan uyarı-cevap polimer sistemleri şematik olarak gösterilmektedir (Hoffman, 1995).

Bu polimer sistemlerinin uyarıya cevap olarak keskin ve bazen de sürekli olmayan geçişler göstermesine neden olabilen muhtemelen bir seri moleküler mekanizma vardır. İyonlar arası etkileşimler, iyon alışverişi, iyonlaşma veya nötralleşme, su moleküllerinin hidrofobik olarak bağlanması/ayrılması, heliks-koil geçişi, zincir hareketliliğinin artması/azalması, kristalleşme/erime, hidrofobik ve hidrofilik formlar arasındaki izomerleşme, elektronların transfer olduğu redoks reaksiyonları gibi mekanizmalar doğal ve sentetik polimerlerde uyarıya karşı cevap verme özelliğine neden olan mekanizmalardan bazılarıdır. Mekanizmaların çoğunda,

suyun yer aldığı not edilmelidir. Moleküler etkileşimler uyarı-cevap polimerlerinin makroskopik boyutunu ve şeklini belirlemektedir. Etkileşimin şekli uyarıların fonksiyonu olup hacimsel faz geçişi bu etkilerden bir veya birkaçını kontrol ederek ayarlanabilmektedir (Tanaka, 1981; Bae et al., 1987; Hoffman, 1987; Klier et al., 1990; Okano, et al., 1990; Kwon, et al,1991; Osada, et al., 1992 ; McCormick, 2000)



**Şekil 3.1.** Çözeltilerde, yüzeylerde ve hidrojeller olarak bulunan uyarı-cevap polimer sistemlerinin şematik olarak gösterimleri (Hoffman, 1995).

Uyarıya duyarlı polimerler, immobilize bir biyomolekül içersinler ya da içermesinler, birçok farklı biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Çizelge 3.1). Biyolojik aktiviteye sahip birçok molekül, uyarıya cevap veren polimerlerle birleştirilebilir. Bir uyarı-cevap polimerik biyomateryalinin içine veya üzerine immobilize edilebilecek biyomoleküller arasında enzimler, antibadiler, antijenler, proteinler, peptidler, oligosakkaritler, polisakkaritler, fosfolipidler, glikolipidler, ilaçlar, hormon reseptörleri, nükleik asitler, nükleotidler, tek veya çift sarmal DNA ve RNA sayılabilir. Biyomoleküller bir polimerin ana zinciri üzerindeki yan gruplara veya polimer zincirindeki tek bir uç gruba bağlanabilir. Her iki durumda da biyomolekülün bağlandığı polimer, çözünür, katı yüzeye tutturulmuş veya

fiziksel olarak adsorbe olmuş yapıda olabilir veya hidrojel içinde bir polimer zincirinin segmenti olabilir.

**Çizelge 3.1.** Uyarı-cevap polimerlerinin, biyomoleküllerle uygulamalarına bazı örnekler

<b>Çözünür polimerler</b>	<b>Yüzeyle kaplanmış polimerler</b>	<b>Homojen veya heterojen hidrojeller</b>
Optik indikatörler (sensörler, açma-kapama düğmeleri)	Biyoaktif yüzeyler (immobilize enzimler)	Geçirgenlik anahtarları (moleküler gözenekler)
Faz-transfer katalizörler	Afinite ayırmaları	İlaç salınımı
Hücelere bağlanma ve uyarma (hücre, endo-veya ekzositosis)	Optik indikatörler (sensörler, açma-kapama düğmeleri)	Robotikler
Afinite çöktürmeleri (ayırmalar, sensörler, diagnostikler)	Hücre ve protein bağlanması /kopması (implantlar, tedavi cihazları)	İmmobilize enzimler, hücreler (biyoprosesler, implantlar, tedavi cihazları)
Çöktürme ayırmaları	Islanabilirlik değişiklikleri	Ayırmalar (boyut, afinite)

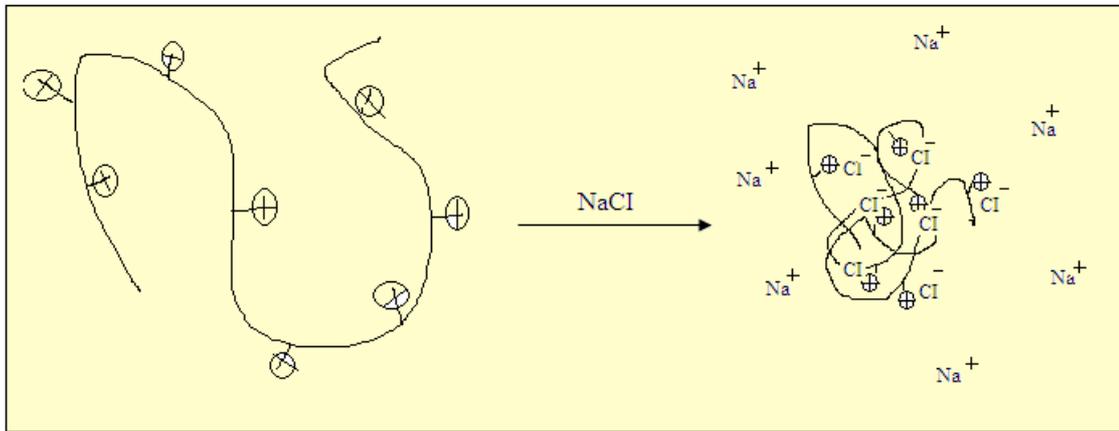
Çapraz bağlı polimer zincirleri ile mikroskopik ölçekteki zincir boyutlarındaki değişimler makroskopik olarak gözlenebilmektedir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ile oluşan yapılar hiç bir çözücüde çözünmez ancak şişirilebilir. Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerlere polimer jeli denmektedir. Kimyasal jellerin sentezleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Jel sentezinde kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır.

### 3.1. Tuz (elektrolit) Duyarlı Polimerler

Polimerlerin sulu bir çözeltilisine, düşük molekül ağırlığına sahip bir elektrolitin eklenmesi: a) zincir büzüşmesi, b) zincir genişlemesi, c) şelatlaşmayla agregasyon

(konformasyonel geçişler), d) çökme (faz geçişi) şeklindeki dört cevaptan birinin görülmesine sebep olabilir. Cevabın gerçek doğası, kimyasal yapı, konsantrasyon, (ko)polimerin bileşimi ve molekül ağırlığı, eklenen elektrolitin özelliği (bir, iki veya üç iyonlu) gibi birçok faktöre bağlıdır (McCormick, 2000).

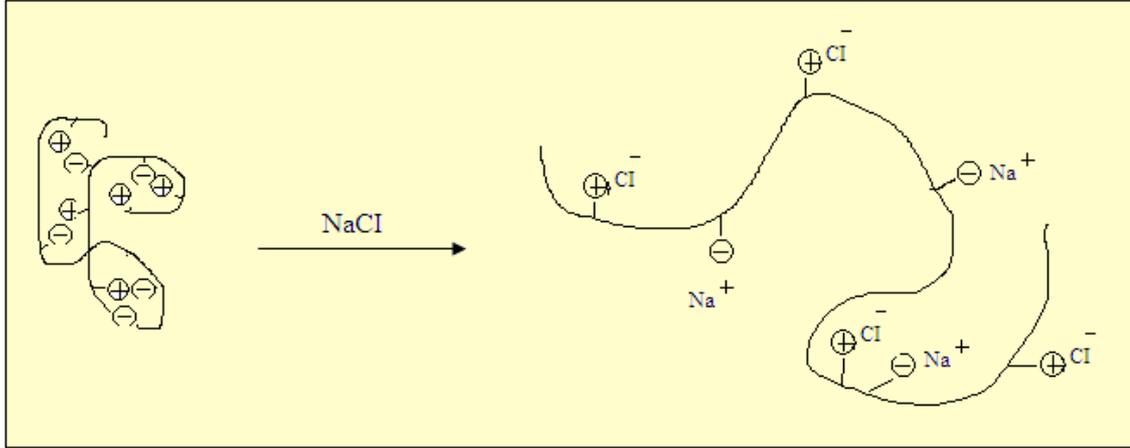
Polimetakrilik asit (PMAA) gibi basit lineer bir polielektrolite baz eklenmesiyle nötralizasyon sonucu asit grupları karboksilat forma dönüşür ve makromoleküler zincirin genişlemiş konformasyonu oluşur. Sonuç olarak polimer sarmalları çözeltide geniş bir hacmi işgal eder. Polimer çözeltisine az miktarda düşük molekül ağırlıklı bir elektrolitin (NaCl gibi) eklenmesi çözeltide bir Debye-Hückel Shielding etkisine neden olur ve polimer zincirleri küçülerek (büzüşerek) daha entropik olarak tercih edilen konformasyonel geçişe uğrar (Munk, 1989; Billmeyer, 1971; McCormick'den (2000) (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Polielektrolit etkisi ile koil ebadının küçülmesi.

Polizwitteriyonlar için bunun tam zıttı davranış gözlenir. Düşük molekül ağırlıklı elektrolit eklendiğinde polizwitteriyonlarda zincir genişlemesine sebep olur. Bu polizwitteriyonların sulu çözeltilerinin tipik bir halidir. Bu polimerler hem katyonik hemde anyonik grup içerirler. Bu gruplar aynı monomer üniteleri (polibetainler) veya farklı monomer üniteleri (poliamfolitler) üzerine yerleşebilirler. Polimerin sulu çözeltisinde anyonik grupların oranı katyonik gruplara yaklaştığında elektrostatik etkileşim ve dipolar etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler çökmüş, küresel

konformasyona neden olur. Düşük molekül ağırlıklı elektrolit eklendiğinde polimer daha geniş bir konformasyon şeklini alır. Bu davranış polielektrolitin sergilediğinin tam tersidir ve anti-polielektrolit etki olarak bilinir (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** Anti-polielektrolit etki ile polizwitteriyon ebadının genişlemesi.

McCormick (2000) polizwitteriyonların bu tarz davranışlarının pek çok bilim adamı tarafından rapor edildiğini belirtmektedir (Kathmann, et al., 1994; McCormick and Kathmann, 1996; Huglin and Radwan, 1991 ). Örneğin Lowe ve çalışma arkadaşları, hidrofobik bir kopolimer olan MMA ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA) bazlı poli(sülfopropil betain) blok kopolimerin sentez ve karakterizasyonunu rapor etmişlerdir (Lowe, et al., 1996, 1997,1999 ). Öncü Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat-*b*-poli(metilmetakrilat)],PDMA-*b*-PMMA, diblok kopolimerlerin DMA bloğu 1,3-propan-sülton ile seçimli reaksiyonu sonucu sülfopropil betain blok kopolimerleri elde edilmiştir. Bu hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler sulu çözeltilerinde polidispers miseller oluştururlar. Burada hidrofobik kısım misel çekirdeğini oluştururken hidrofilik sülfopropil betain bloklar çekirdeğin etrafını sararak koronayı oluştururlar. DLS ile belirlenen miselin hidrodinamik çapı elektrolitin bir fonksiyonu olup miseldeki betainin doğası gereği tuz (NaCl) konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir (Ortama 0,1 M NaCl eklenmesiyle misel çapının 12–16 nm den 27 nm ye kadar arttığı DLS ile belirlenmiştir). Bu gözlenen artış, betain koronanın sergilediği anti-polielektrolit etkiden dolayıdır.

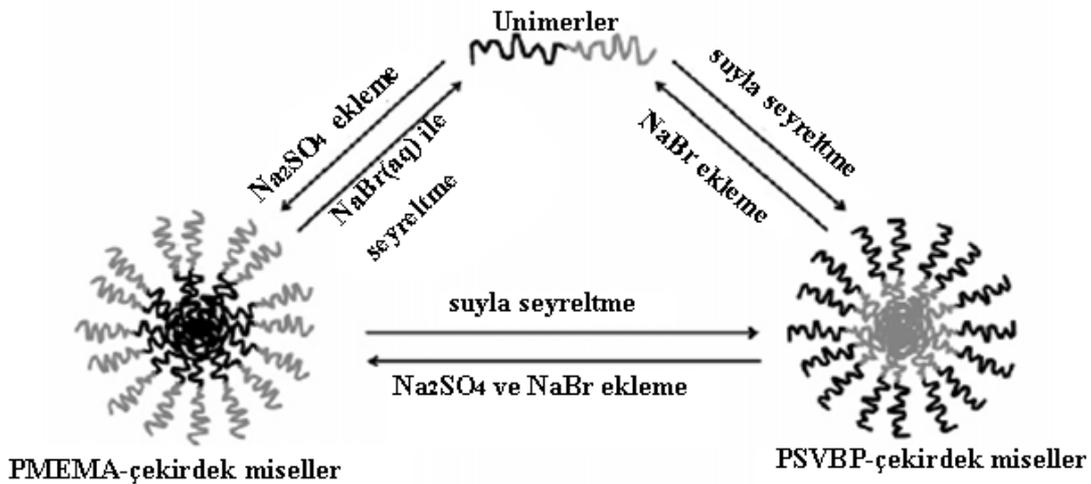
McCormick ve arkadaşları, akrilamido bazlı sülfobetain ve karboksibetain polimerlerinin sulu çözelti özelliklerini çalışmışlardır (Kathmann et al., 1997a, 1997b). Örneğin Kathmann ve McCormick 6-(2-akrilamido-2-metilpropildimetil ammonio) betain komonomer ile akrilamidin statikal kopolimerinin sulu çözelti özelliklerini rapor etmişlerdir. Artan NaCl konsantrasyonuyla viskozite ölçümlerinin belirlenmesiyle kopolimerlerin anti-polielektrolit davranışları gözlenmiştir. Aynı zamanda NaSCN, CsCl, NaCl gibi farklı elektrolitlerin de kopolimerlerin sulu çözeltileri üzerine etkilerini göstermişlerdir. Bu elektrolitlerden yumuşak karşı iyonların ( $\text{Cs}^+$  ve  $\text{SCN}^-$ ) kısmen sert ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ) karşı iyonlardan daha yüksek çözelti viskozitesine sahip olduğu görülmüştür.

Bilindiği gibi bazı düşük molekül ağırlığındaki metal iyonlar,  $\text{Ca}^{+2}$  gibi, poliyon/metal komplekslerinin formasyonu aracılığıyla sulu polimer çözeltilerinde kümelenmeye (toplanmaya) sebep olabilir. Özellikle  $\text{Ca}^{+2}$  karboksilik asit grupları için etkili bir bağlayıcı olarak bilinir.

Akrilamit ile akrilik asitin kopolimerleri çok yaygın çalışılan sistemlerin birini temsil eder. Peng ve Wu, kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamit/  $\text{Ca}^{+2}$  komplekslerinin yapısı ve formasyonu üzerine bir ışık saçılması çalışması yapmışlardır. Bu çalışma sonucu kompleks formasyonunun, poliakrilamidin hidroliz derecesi ve  $\text{Ca}^{+2}$  konsantrasyonu ile kontrol edilebileceğini göstermişlerdir (Peng and Wu, 1999).

Bazı sulu kopolimer sistemlerinde ortama düşük molekül ağırlıklı bir elektrolitin eklenmesi faz geçişlerine sebep olabilir. Buna Bütün ve arkadaşlarının tanımladığı ve daha sonra “şizofren” polimer olarak adlandırılan 2-(dietilamino)etil metakrilat (DEA) ile 2-(N-morfolino)etil metakrilatın (MEMA) blok kopolimerinin unimer-misel geçişi örnek verilebilir. Tuzsuz sulu çözeltiliye (pH 6,5)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenince PDEA blok çözünürken PMEMA blok dehidrate olarak misel çekirdeğini oluşturur. Tuzlu çözeltide ise pH 6,5 iken tersi bir durum yani PMEMA blok dehidrate olarak çekirdekte diğer blok ise çözünmüş koronayı oluşturur. Her iki miselleşme de tersinirdir (Bütün, et al, 1998).

Tuz duyarlı bir başka blok kopolimer sistemi Wang ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Sülfobetain blok kopolimer, poli(N-(morfolino)etil metakrilat)-*b*-poli(4-(2-sülfoetil)-1-(4-vinilbenzil)piridinyum betain) (PMEMA-*b*-PSVBP), RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Sulu çözeltide, PSVBP blok NaBr varlığında moleküler olarak çözünürken PMEMA blok Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında çözünmez olur. Böylece PMEMA-*b*-PSVBP sulu çözeltisinin tuz konsantrasyonunun ayarlanmasıyla üç farklı durum ortaya çıkar; unimer, PMEMA-çekirdek miseller ve PSVBP-çekirdek miseller (Şekil 3.4). Misel yapıları lazer ışık saçılması (LLS) ve <sup>1</sup>H NMR ile karakterize edilmiştir.



**Şekil 3.4.** PMEMA-*b*-PSVBP diblok kopolimerinin farklı şartlardaki sulu “şizofrenik” davranışının şematik gösterimi (Wang, et al., 2007).

0,5 M NaBr varlığında ortama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesiyle (> 0,6 M) iyi çözülmüş PSVBP korona ile stabilize edilmiş PMEMA-çekirdek miseller oluşur. Sistem seyreltilince PMEMA-çekirdek unimer hale geçer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0,3 M altında olunca PSVBP-çekirdek miseller oluşur ve PMEMA blok çekirdek etrafını sararak koronayı oluşturur (Wang, et al., 2007).

### 3.2. Sıcaklık Duyarlı Polimerler

Birçok suda çözünebilir polimerlerin sudaki çözünürlüğü çözelti sıcaklığına bağlıdır. Çoğu suda çözünebilir polimer oda sıcaklığında çözünür. Fakat biraz soğutulunca, örneğin poli(akrilik asit), yada ısıtılınca, örneğin poli(etilenoksit), faz geçişleri gözlenebilir. Sudaki çözünürlüğe bağlı olarak sıcaklık artışının veya azalmasının bir fonksiyonu olarak faz ayrımı çok yaygındır. Bu geçişlerin gözleendiği sıcaklık değerleri *bulutlanma noktası* (cloud point, CP) olarak bilinir (Molyneux, 1982). Bu nokta (CP) herhangi bir homopolimer/kopolimer sistemi için onların intrinsik doğasına bağlıdır. Aynı zamanda diğer faktörler, moleküler ağırlık ve konsantrasyon (polimerin veya eklenen düşük molekül ağırlıklı tuz, üre yada yüzeyaktif madde) bunların hepsi CP üzerinde etkilidir. CP iki şekilde gözlenebilir. Birincisi çözünmüş polimer çözeltisinin ısıtılması ile belli bir sıcaklıkta faz ayrımı göstermesi (en alt kritik çözelti sıcaklığı, lower critical solution temperature, LCST), ikincisi ise soğutma ile oda sıcaklığı altında bir sıcaklıkta benzer faz ayrımının (bulutlaşma) gözleendiği sıcaklık (en üst kritik çözelti sıcaklığı, upper critical solution temperature, UCST) değeridir.

Sıcaklık duyarlı polimerlerde ortak özellik, polimer yan gruplarında, hidrofilik ve hidrofobik grupların bir denge içinde olmasıdır. Sıcaklığın neden olduğu faz ayrılmasına, hidrofobik olarak bağlanmış suyun yapıdan ayrılması yol açmaktadır. LCST davranışlarının mekanizması, çeşitli kaynaklarda şu şekilde açıklanmıştır (Taylor, et al., 1975; Bae, et al., 1990; Luan, et al., 1990; Otake, et al., 1990; Schild, et al., 1992; Urry, 1992; Feil, et al., 1993): Düşük sıcaklıklarda, polimerlerdeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasında oluşmuş kuvvetli hidrojen bağları, hidrofobik grupların su molekülleri ile etkileşmesine bağlı olan istenmeyen serbest enerjiye ağır basarak, polimerin suda çok iyi çözünmesini sağlar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, hidrofobik yan gruplar arasındaki etkileşmeler baskın gelir ve polimer zincirlerinde entropi gereği kapanma (collapse) ve dolayısıyla faz ayrılması gözlenir. Polimer zincirlerinin hareketlerinde azalma, polimerin hidrofobik grupları etrafında yüksek bir düzen içinde yapılanmış su moleküllerinin yerlerinden ayrılması sonucu meydana gelen entropideki artış ile karşılanır.



Sıcaklık duyarlı faz ayrılma davranışının temel mekanizmasını açıklayan modelde polimerin hidrofobik grupları etrafında yer alan su moleküllerine sıcaklığın etkisi şu şekilde açıklanmıştır; sıcaklığın artması ile hidrofobik gruplar etrafında yapılanmış su moleküllerinin sayısı azalır ve faz ayrılması gerçekleşir (Privalov, et al., 1988; Privalov, 1989; Murphy, et al., 1990; Otake, et al., 1990; Feil, et al., 1993). Hidrofobik grupların su moleküllerine maruz kalması nedeniyle oluşan istenmeyen serbest enerji, bu grupları çevreleyen su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının artması ile karşılanır (Zichi, et al., 1986). Su moleküllerinin, hidrofobik gruplar çevresinde yapılanması, bu grupların su içinde stabilizasyonunu sağlar. Böylece sıcaklığın artması ile suyun hidrofobik gruplar etrafındaki yapılanmasındaki azalma, hidrofobik grupların kararlı yapısını bozarak polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimleri artırır ve faz ayrılmasına neden olur. Bu mekanizma sıcaklık duyarlı çözümler bir polimerin, belirli bir sıcaklığın üzerinde çökmesinin veya katı bir yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonun altında yatan mekanizmadır.

Eğer sıcaklık duyarlı polimerin hidrofilik içerikleri artırılır veya azaltılırsa, polimer çözeltisinin LCST değeri, sırasıyla artar veya azalır. Hidrofobik komonomerlerin katılmasıyla LCST' nin düştüğü, hidrofilik monomerlerin katılmasıyla ise LCST' nin arttığı görülmüştür (Priest, et al., 1987; Sasase, et al., 1992; Schild, 1992; Feil, et al., 1993; Chen and Hoffmann, 1995a, 1995b; Bokias, et al., 2000)

Idziak ve arkadaşları, poli(N,N-dietilakrilamid) sulu çözeltisinin sıcaklık duyarlılığını rapor etmişlerdir. Sodyum klorür, sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak CP'deki değişimleri göstermişlerdir (Idziak, et al., 1999). Benzer şekilde Tong ve çalışma arkadaşları, polimer konsantrasyonu ve moleküler ağırlığın bir fonksiyonu olarak poli(N-izopropilakrilamid) sulu çözeltilerinin CP rapor etmişlerdir (Tong et al., 1999).

Birçok farklı CP'lerde hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerin sentezlenmesi, tersinir misel formundaki yapılara izin verir. Örneğin Topp ve arkadaşları, ilaç taşıma sistemlerinde potansiyel uygulamalar için poli(etilen glikol)-*b*-poli(N-izopropilakrilamid) blok kopolimerlerin sıcaklıkla tersinir miselleşmesini

tanımlamışlardır. Poli(N-izopropilakrilamid) düşük CP (  $\sim 32$  °C)'e sahip olması nedeniyle yaygın olarak çalışılan sıcaklık duyarlı bir polimerdir. Poli(etilen glikol)-*b*-poli(N-izopropilakrilamid) blok kopolimer düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) üzerinde moleküler olarak çözülmüş unimerler halinde bulunur. Çözelti sıcaklığı LCST üzerine artarsa N-izopropilakrilamid faz geçişine uğrar ve blok kopolimer zincirleri birleşerek miseller oluşur. N-izopropilakrilamid misel çekirdeğini, etilen glikol de çekirdeğin etrafını saran koronayı oluşturur. Misel ebatı, moleküler ağırlık ve blok kopolimerin bileşimine bağlı olarak 60 nm'den 120 nm'ye uzanır (DLS ve SLS ile belirlenmiştir). N-izopropilakrilamidin LCST altında bir sıcaklıkta bu durum tersinir olarak gözlenir, blok kopolimer moleküler olarak çözünür (Topp et al., 1997).

Benzer bir çalışma metakrilat bazlı blok kopolimerler üzerine Lowe ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Önce DMA ile THPMA GTP ile polimerleştirilerek PDMA-PTHMPMA diblok kopolimeri elde edilmiştir. Daha sonra PTHMPMA'nın asit hidroliziyle PDMA-PMAA zwitteriyonik blok kopolimeri elde edilmiştir. PDMA-PMAA diblok kopolimer pH'ı 9,5 olan %1,0'lik (%w) sulu çözeltisinde ve 0,01 M NaCl varlığında 50 °C'de PDMA çekirdekli misel oluşturduğu rapor edilmiştir. Sıcaklıkla hidrofobikleşen PDMA blok misel çekirdeğini oluştururken PMAA blok hidrate olmuş olarak çözülmüş tabaka olan dış katmanı oluşturmaktadır. Çözelti pH'ı 9,5 olduğunda PDMA blokunda yer alan tersiyer amin grupları tamamen protonlarını kaybetmiştir. Böylece PDMA sıcaklıkla tersinir suda-çözünürlük göstermiştir. Aksine PMAA blok tamamıyla iyonlaşarak çözülmüş halde kalmıştır. Çözeltinin oda sıcaklığına soğutulmasıyla misel yapı bozularak tekrar moleküler çözünme gerçekleşmiştir. Lowe ve arkadaşları blok kopolimerlerin miselleşme/unimer çözünme davranışlarını DLS ve farklı sıcaklıklarda proton NMR spektroskopisi ile belirlemişlerdir (Lowe et al.,1997,1998).

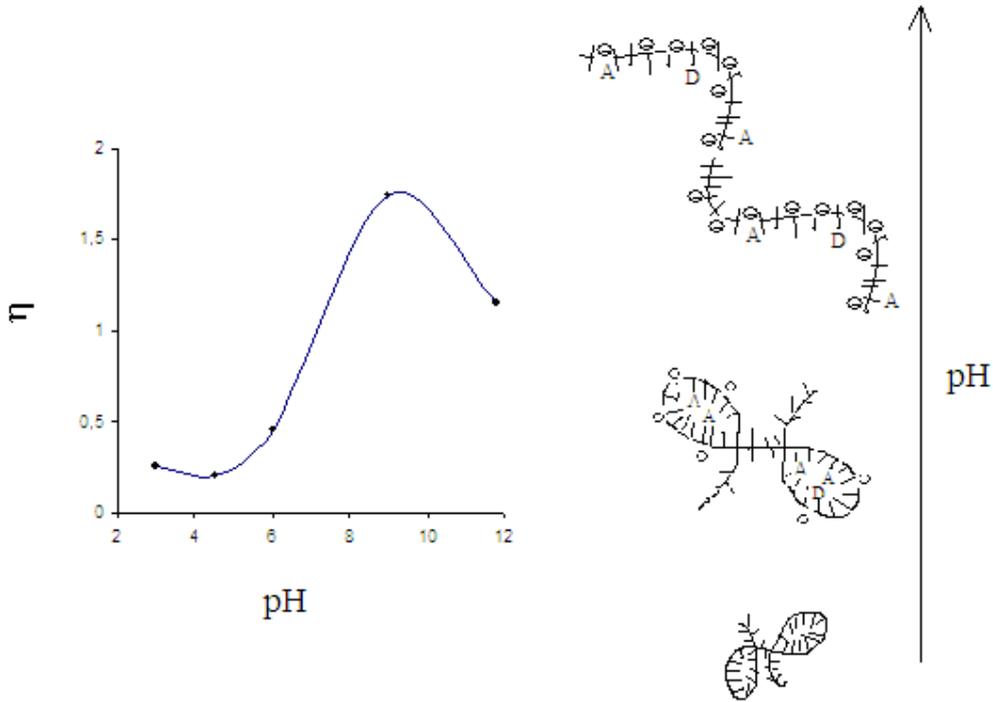
Sıcaklık duyarlı N-izopropilakrilamidin, N-hekzadesilakrilamid komonomeri ile kopolimerleşmesi çalışmasında, % 1,7 (mol%) N-hekzadesilakrilamid içeren kopolimerin su içinde çözünürlüğünü tamamen kaybettiği belirlenmiştir (Schild, 1992). Feil ve arkadaşları tarafından, sıcaklık duyarlı N-izopropilakrilamidin, akrilamid, bütül metakrilat, dietilaminoetilmetakrilat ve akrilik asit komonomerleriyle lineer ve çapraz

bağlı polimerleri üretilmiş ve komonomer hidrofilik karakteri ve yükünün LCST üzerindeki etkileri tartışılmıştır (Feil et al., 1993). Yapıya hidrofilik ve yüklü komonomerlerin katılmasıyla, kopolimerdeki hidrofobik grup oranı azalır ve kopolimer üzerindeki hidrofilik veya yüklü grupların su molekülleri ile kuvvetli etkileşimleri nedeniyle kopolimerin hidrofilik karakteri artar. Bu durum, sıcaklığın artışı ile artan hidrofobik etkileşimlerin, belirli bir sıcaklığa kadar, artan polimer-su etkileşimleri ile karşılanması nedeniyle, LCST' de artışa neden olur. Daha yüksek bir LCST, yüksek sıcaklıklarda hidrofobik gruplar çevresinde düzenli bir şekilde yapılanmış su miktarında azalma nedeniyle faz ayrılma entalpisinde düşüşe yol açar. Hidrofobik gruplar etrafında yapılanmış suyun miktarı sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olup faz ayrılma sıcaklığı, kopolimerlerin göreceli hidrofilitesi tarafından belirlenir.

### 3.3. pH Duyarlı Polimerler

Amfoter yapıları (ko)polimerler sulu çözeltilerindeki pH değişimlerine cevaben faz geçişleri veya konformasyonel değişimlere uğrayabilirler. Örneğin PDMA homopolimer sulu çözeltisi (asit baz ilavesi olmaksızın) moleküler ağırlığa bağlı olarak 32 °C ile 46 °C arasında bir LCST gösterir (Bütün, et al., 2001). Ancak PDMA homopolimerinin protanlanmış sulu çözeltisinde ise CP söz konusu değildir. Son zamanlarda pH duyarlı pek çok kopolimer sistemlerin sentez ve uygulama çalışmaları rapor edilmiştir. Huang ve Wu poli(N-izopropilakrilamid-co-MAA) nanopartiküllerin faz geçişleri üzerine pH (ve diğer faktörlerin) etkisini açıklamışlardır. Tersiyer amin içeren blok kopolimerlerin pH'a bağlı miselleşme davranışları birçok çalışmada açıklanmıştır (Lee, et al., 1999; Bütün, et al., 1997a,1997b, 2000, 2008; Vamvakaki, et al., 2001; Weaver, et al., 2002; Bütün, 2003). McCormick ve çalışma arkadaşları, akrilamid ve vinil eter bazlı pH duyarlı kopolimer sistemleri çalışmışlardır. Örneğin Hu ve arkadaşları, poli(sodyum maleat-*alt*-etil vinil eter)'in pH duyarlı olduklarını rapor etmişlerdir. Bunun için nonradiative (ışınımsal olmayan) enerji transferi ve steady-state floresans tekniğini kullanmışlardır. Bu kopolimerin düşük pH (< asit grup  $pK_a$ ) değerlerinde çökmüş halde, orta pH değerlerinde genişlemiş, pH 7-8 arasında ise daha da genişlemiş zincir konformasyonu halinde olduğu enerji transfer ölçümleriyle

belirlenmiştir. Bu gözlenen davranışlar polimer zinciri boyunca karboksilik asit fonksiyonel gruplarının iyonlaşma derecesinin artmasının bir sonucudur. Asit gruplarının iyonlaşma derecesi arttığında pH azalır. Bu polielektrolit oluşumu ve dolayısıyla zincir genişlemesiyle (yük-yük itmelerinden dolayı) sonuçlanır. Aynı kritik pH'da azalmış viskozite tekrar azalır. Bu ise çözeltideki küçük iyonların yüksek konsantrasyonundan dolayı anyonik yüklerin perdelenmesinden kaynaklanır (Lowe, et al., 1998, Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** Poli(sodyum maleat-*alt*-etil vinil eter) sübsitü % 30 luk *n*-oktilakrilamid pH'ın bir fonksiyonu olarak viskozite değerleri ve artan pH ile zincir genişlemesini gösteren şema (Lowe, et al., 1998).

Çözelti pH'ındaki değişimlere, yapısındaki iyonize olabilen gruplar ile cevap verebilen polimerler, pH duyarlı polimerler olarak adlandırılırlar. pH duyarlı polimerler, asidik ortamlarda şişebilen polibazik, bazik ortamlarda şişebilen poliasidik ve heriki ortamda da şişebilen poliamfolit jeller olmak üzere üçe ayrılırlar. pH duyarlı jeller iyonize olabilen gruplar içerdiğinden polielektrolit jeller olarak da adlandırılırlar. Katyonik polielektrolit jellerin üretiminde amino grup içeren monomerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Siegel ve arkadaşları, *n*-alkil metakrilat esterleri ve DMA'nın

kopolimerizasyonu ile sentezledikleri jelleri karakterize etmişlerdir. Bu jeller, komonomer oranlarına ve alkil grubu zincirinin uzunluğuna bağlı olarak, şişme davranışındaki değişimler sonucu keskin bir faz geçişi oluştururlar. Metakrilat grubunun  $pK_a$  değerinin (yaklaşık 4,7) altındaki pH değerlerinde, metakrilat, iyonik olmayan, protonlanmış yapıdadır. Jelin sulu sodyum hidroksitli ortama alınması ile, karboksil grubu iyonize olur ve jelin içindeki anyonik grupların birbirine uyguladığı elektrostatik itmeden dolayı jel şişer. Eğer şişmiş durumdaki jel asidik bir ortama alınır, iyonik gruplar protonlandığı için, çöker. Polimer iskeletinde yük oluşturulması sonucu ortaya çıkan elektrostatik itme kuvvetinin etkisiyle, polimerin hidrodinamik çapında bir artış meydana gelir (Siegel, et al., 1988; Firestone, et al., 1991).

Poli(akrilik asit) (PAA), PMAA, polietilenimin (PEI), poli (L-lisin) ve poli(*N-N* dimetilaminoetil metakrilamid) pH duyarlı polimerlere örnektir. Vücudumuzda meydana gelen pH değişimini göz önüne aldığımızda, gastrointestinal sistem, pH duyarlı polimerlerin uygulanabileceği bir alandır. Gastrik sistem için pH~2 iken, intestinal sistem için pH ~7,4 ya da 7,8'dir.

Son yıllarda, pH duyarlı polimerler, gen terapisindeki uygulamalar için yeniden önem kazanmışlardır. DNA'nın çıplak halde hücre içine alımı, sahip olduğu negatif yük ve fizyolojik koşullarda boyutunun büyük olmasından ötürü, oldukça zor bir süreçtir. Bu nedenle, pozitif yüklü polimerler, yükün dengelenmesi ve DNA'nın ~100 nm'lik nanopartikül boyutuna kondense olması için kullanılırlar. Poli(L-lisin), poli(etilenimin) ve amino grubu içeren dendrimerlerin bu amaç için kullanımları incelenmiştir (Urtti, et al., 2000; Godbey, et al., 2001). Yukarıda bahsedilen polimerlerin hepsi biyolojik olarak yıkılmayan polimerlerdir. Gen transfeksiyonunun bir saatten az bir süre aldığı düşünüldüğünde, çabuk yıkılabilen poli(L-lisin) analogları ve hidrokspolin polimerleri geliştirilmiştir. Bu polimerler, in vitro deneylerde 1 gün içerisinde bozunabilmişlerdir.  $pK_a$  değeri 5–8 arasında olan pH duyarlı polimerler bulunması için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. PAA'in yapısına hidrofobik grupların katılması ile konformasyonel dönüşümün olduğu pH değeri 5'den 7'ye değiştirilebilir. Yapıda hidrofobik gruplar arttıkça, polimerin konformasyon dönüşümünü sağlamak için, bu güçlü hidrofobik etkileşimleri baskılayacak daha çok itici elektrostatik güce

gereksinim duyulur. PAA polimerinde hidrofobik oktil akrilat içeriği arttıkça şişmenin olduğu pH değeri artar (Philippova, et al., 1997).

Konformasyonel dönüşümün olduğu pH değerinin kesin olarak kontrolü, çeşitli substituentler içeren bir polisülfonat için Hammet eşitliğine dayanan bir sistem dizayn edilmesiyle olmuştur. Substituentlerin elektron alma ya da verme durumuna göre  $pK_a$  değeri 3 ile 11 arasında modifiye edilebilmektedir (Foye, 1989). Bu parametrenin kontrolü ile 4-amino-*N*-(4,6-dimetil-2-primidinil)benzen sulfonamid-*N,N*-dimetilakril amid kopolimerlerinin dönüşümünün oluşumu pH 7 değerine hassasiyetle ayarlanabilmiştir. pH'nın, 7,4'den 7,8'e değiştirilmesi,  $(W_s-W_d)/W_d$  olarak tanımlanan şişme değerini, 3'den 15'e kadar tersinir olarak değiştirmiştir.  $W_s$  ve  $W_d$ , sırasıyla, şişmiş durumdaki jelin ve kuru polimerin ağırlıklarıdır. Kansere hücrelerinin pH değerinin normal hücrelerden biraz farklı olduğu düşünüldüğünde, böyle sistemler, farmasotik ajanların kanser hücrelerine yerleştirilmesinde oldukça önemlidir. İlginç başka bir pH duyarlı polimer polisilamindir. Bu polimer, iyonik etkileşimlerin etkisinde, şiştiği zaman rijit moleküler yapılar oluşturarak sertleşir. Birçok polielektrolit jel, artan şişme davranışıyla beraber, elastik modülünde bir azalma gösterir (Luo, et al., 2000).

### 3.4. Manyetik Alan Duyarlı Polimerler/Jeller

Manyetik alan kontrollü jeller, akıllı polimerlerin son yıllarda gelişmekte olan bir türüdür. Manyetik alana duyarlı jellere ferrojel denir. Ferrojeller geleneksel manyetik malzemelerin tersine yumuşak ve elastiktir (Starodoubtsev, et al., 2003). Bu jeller homojen olarak dağılmış nano boyutta manyetik partiküller içerirler. Partiküller demir elementinin yapmış olduğu bir bileşik ise jel ferrojel adını alır (Zrinyi, et al., 1998). Jel manyetik alana maruz bırakıldığında, şeklinde ve hareketinde değişim yaparak cevap verir (Filipcsei et al., 2000).

Jele dış manyetik alan uygulandığında bu alanın kuvveti manyetik partikülleri çeker. Partiküller ile polimer zincirler ve çözücü molekülleri kuvvetli etkileşim gösterir. Bunun sonucunda jel, partiküller ile beraber hareket eder. Ferrojellerin bu

hareketi manyetik-elastik davranışıyla açıklanabilir (Zrinyi, et al., 1997). Jelin ağ yapısındaki çapraz bağdan dolayı, manyetik alan sonucu oluşan moleküler konformasyon değişimi jelin her tarafına iletilir. Sonuçta makroskopik şekil değişikliğine neden olur. Bu değişim jelin her bölgesinde aynı ölçüde gerçekleşir. Bu durum manyetik ve elastik etkileşimlerin dengesidir. Buradaki etkileşimler hidrojele son şeklini verir (Zrinyi, et al., 1998). Hidrojeldaki manyetik partiküller paramanyetik davranışa sahiptir. Homojen olmayan bir manyetik alana ferrojel yerleştirildiğinde hidrojelde belirgin bir uzama ve kısalma görülür. Manyetik alan kalktığında ise tekrar eski halini alır. Şekildeki bu değişimler hızlı ve tersinirdir. Hidrojelin hareketi manyetik alan tarafından yönlendirilir ve kontrol edilir (Zrinyi, et al., 1998).

Manyetik jellerde ferromanyetik partiküller manyetik momentin birincil taşıyıcılarıdır. Manyetik partiküllerin jel matrisi içinde iyi dağılmış ve her birinin kendi manyetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda onlar rastgele yönlendirilmişlerdir. Bu nedenle jeller net mıknatıslanma özelliği göstermez. Dış alan oluşturulmaz, manyetik momentli hacim oluşturmak için partiküller düzenlenme eğilimindedir. Alanın gücü arttığında bütün partiküller momentlerini alan doğrultusunda sıraya koyarlar ve sonuçta tam mıknatıslanma gösterirler. Alan kaldırıldığında partiküller eski halini alır ve manyetik moment sıfırlanır (Zrinyi, et al., 1997). Ferrojelin mıknatıslanması uygulanan alan yönünde gerçekleşir. Jelin içindeki manyetik partiküllerin momentlerinin toplamı mıknatıslanmanın büyüklüğünü belirler. Dipol manyetik etkileşimlerin önemsiz olduğu seyreltik manyetik partiküllü sistemlerde partikül ebatının azalmasıyla mıknatıslanma değeri (doygunluğu) artar. Bu durum sadece tek boyutlu partiküller için geçerlidir. Çünkü çok boyutlu sistemlerde partiküllerin manyetik momentinin dönmesi domain (yoğun çapraz bağlı kısımlar) duvarlarıyla sınırlanmıştır (Zrinyi, et al., 1997).

Ferrojeller biyomedikal ve endüstriyel alanlarda geniş kullanım yerine sahiptir (Zrinyi, et al., 2000). Ferrojellerin uygulamada tercih sebebi özellikle onların manyetik alana cevap süresinin kısa olmasındandır. Manyetik alanda uzama ve kısalma davranışı göstermeleride yapay kas yapımında kullanılmalarına yol açar (Zrinyi, et al., 1998). Ferrojellerin bu özelliklerinden yararlanılarak sensörler ve elektrik şalterleri de yapılır

(Starodoubtsev, et al., 2003). Sıcaklık duyarlı manyetik hidrojeller üzerine tutuklanan enzimler yüksek aktivite gösterirler. Bu sebeble bu jeller enzim immobilizasyonunda destek malzeme olarak kullanılır (Kondo, et al., 1997). Ferrojeldeki demiroksit bileşiği toksik olmadığı ve biyogeçirgen olduğundan kullanılmasında sorun oluşturmaz (Lao and Ramanujan, 2004).

İlacın biyobozunur matris içerisinde dağıtıldığı sistemlerde, taşıyıcı olarak poli(orto esterler) ve polianhidritler kullanılmaktadır. Polianhidrit matrisler, “carmustine” gibi beyin kanserlerini tedavi edici kemoterapik ilaçların bölgesel salımı için kullanılmıştır. Uygulama sırasında cerrahi müdahale ile tümör mümkün olduğunca uzaklaştırılmış ve kalan tümör bölgesine sekiz adet küçük polimer-ilaç sistemi yerleştirmiştir. İlaç kalan tümör hücrelerini yok etmek için bir ay boyunca polimerden salınımı sağlanmıştır. İlaç lokal olarak uygulandığından, kemoterapiden kaynaklanan yan etkiler en düşük seviyelerde kalmıştır. Klinik denemeler, iki yıl sonunda bu yolla tedavi edilen hastaların % 31’inin, edilmeyenlerin ise % 6’sının yaşadığını göstermiştir. Bu tedavinin, beyin kanserinde kullanımını FDA (ABD Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından 1996 yılında onaylanmıştır.

Adenozin deaminaz (ADA) ve asparajinaz gibi yüksek molekül ağırlıklı proteinler poli(etilen glikol)’e bağlanarak hem biyolojik yarı ömürleri uzatılmış, hem de bağışıklık eksiklikleri azaltılmıştır. Bu cihazlar akut lösemi ve ADA eksikliği ile ilgili bağışıklık sistemi hastalıkları için yeni tedaviler sunmaktadır.

Sıcaklık ve manyetik alana duyarlı poli(N-t-bütüilakrilamit-co-akrilamit)/poli(vinil metil eter), P(TBAAm-co-AAm)/PVME, hidrojelleri metanol içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu jellerin manyetik özellikleri elektron spin rezonans (ESR) ile belirlenmiştir. Polimer jellerin içindeki magnetit ( $Fe_3O_4$ ) partiküllerin varlığı ESR ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak jel içerisindeki manyetik partiküllerin ( $Fe_3O_4$ ) miktarı jelin şişme oranını etkilediği ve magnetit/polimer oranı artışıyla jelin şişme oranında azalma olduğu bulunmuştur. Saf jel ve manyetik jellerin termal gravimetrik analiz (TGA) ölçümlerinden magnetit



(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) içeren manyetik jellerin termal kararlılığının saf jellerinkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Yörük, 2006).

Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarının birlikte çöktürülmesiyle hazırlanan demir oksit nanopartiküllerin varlığında çöktürme polimerizasyonu ile manyetik poli(gliserol dimetakrilat), m-poli(GDMA), partiküller sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları DLS, FTIR, VSM ve SEM kullanılarak yapılmıştır. m-poli(GDMA) lateks partiküller hücre kültürü çalışmalarından önce etanol ve UV ışığı ile sterillemiştir. Polistiren hücre kültürü kaplarında MC3T3-E1 preosteoblast hücre hattı ile m-poli(GDMA) lateks partiküller etkileştirilmiştir. Uygun bir mıknatıs kullanılarak partiküller üzerinden hücreler manyetik alana tabi tutulmuştur. Hücre-partikül etkileşimleri ışık mikroskobu ve SEM ile gözlenmiştir. Dışarıdan uygulanan manyetik alanın hücre içi iskeleti yeniden organize ettiği ve buna bağlı olarak da hücre biyokimyasının değiştiği belirlenmiştir. Bu durum hücre geometrisi ve uzunluğunu değiştirmektedir. Hücre içerisindeki fiber organizasyonu ve yoğunluğundaki değişim ise hücre fonksiyonlarını etkilemektedir. Hücre üremesi MTT testi ile takip edilmiş ve manyetik alanın hücre üremesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Kahraman, 2008).

Zhang ve arkadaşları tarafından yüzeyi akıllı polimer ile kaplı çekirdek-kabuk formunda taşıyıcı manyetik nanopartiküller sentezlenmiştir. Elde edilen partiküller manyetik çekirdek ve sıcaklık duyarlı biyobozunur kabuktan oluşmaktadır. Bu partiküllerin çapı yaklaşık 8 nm olarak belirlenmiştir (yaklaşık 3 nm kabuklu). UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) yaklaşık 38°C olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı, poli(N-izopropilakrilamid-co-N,N-dimetilakrilamid) ile aşılınmış çapraz bağlı dekstran kabuğu ve süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çekirdeğinden oluşmaktadır. Sentezlenen manyetik taşıyıcı sistem manyetik rezonans görüntüleme ve kontrollü salınım vb. potansiyel uygulamalara sahiptir (Zhang, et al., 2007).

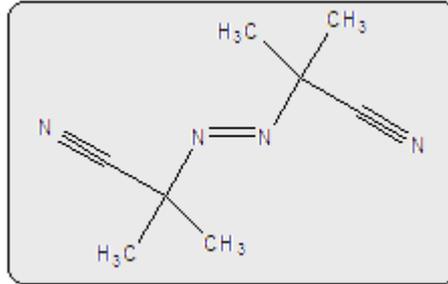
## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. PS Lateks Sentezinde Kullanılan Materyaller

**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.

**Monomerler:** Stiren (Merck) monomeri hidrokinon monometil eter inhibitörünü uzaklaştırmak için bazik alumina ( $Al_2O_3$ ) kolonundan geçirilerek kullanılmıştır.

**Başlatıcı madde:** Başlatıcı madde olarak Şekil 4.1'de molekül formülü gösterilen 2,2'-azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN) (Acros Organics) kullanılmıştır.



**Şekil 4.1.** Stirenin dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcının (AIBN) molekül formülü.

**Stabilizörler:** Daha önceden GTP kimyası kullanılarak hazırlanmış poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-*b*-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (PDPA-*b*-PMEMA) diblok kopolimerleri (Bütün et al., 2008) stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda dispersant olarak kullanılmıştır. GTP ile diblok kopolimer sentezinin genel sentetik yolu Bölüm 2.1'de verilmiştir (Şekil 2.2).

#### 4.2. GTP ile PDPA-*b*-PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi

Molekül ağırlığı ve komonomer kompozisyonunun iyi kontrol edildiği dar moleküler ağırlık dağılımlı, tersiyer amin metakrilatlara dayalı AB tipi diblok kopolimer sentezinde grup transfer polimerizasyonu (GTP) kullanılmıştır. Aksi belirtilmedikçe tüm kimyasallar Aldrich'den alınmıştır. Tüm cam malzemeler ve transfer iğneleri kullanılmadan önce, gece boyunca 140° C'de fırında tutularak nemden arıtılmıştır. Tüm reaksiyonlar kuru azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Yüzeydeki nemi uzaklaştırmak için tüm cam malzemeler fırından alınır alınmaz vakum hattına yerleştirilmiş, yüksek vakum altında ( $10^{-4}$ -  $10^{-5}$  torr) alev tabancası ile ısıtılmış daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Azot gazı kullanımdan önce iki adet P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kolonundan geçirilerek kurutulmuştur. Tüm monomerler, hidrokinon metil eter inhibitörünü uzaklaştırmak için, bazik alümina kolonundan geçirilmiştir.

**Çözücü:** Tetrahidrofuran (THF; Riedel-de Haën) önce sodyum teli çekilerek üç gün süre ile bekletilmiş ve potasyum ilave edilerek üç gün süre ile refluks edilmiştir. Susuz THF 4 Å moleküler sieves ile oda sıcaklığında korunmuş ve reaksiyon kabı içerisine kuru azot altında kanula ile transfer edilmiştir.

**Monomerler:** 2-(diizopropilamino)etil metakrilat, DPA, (Scientific Polymer roducts, SP2) ve 2-(N-morfolino)etil metakrilat, MEMA, (Polymer Sci. Inc.) monomerlerin her biri sıra ile bazik alümina (Fluka) kolondan geçirilmiş, içlerine az miktarda granül haldeki kalsiyum hidrit ilave edilmiş, uçucu olmayan 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat (DPPH) inhibitor ilavesini takiben -25° C'de depolanmıştır. Monomerler kuru azot atmosferi altında kanula yardımı ile reaksiyon kabına transfer edilmeden önce düşük basınç altında (vakum altında) damıtılmıştır.

**Başlatıcı:** 1-Metoksi-1-trimetilsiloksi-2-metil-1-propen (MTS), kullanımdan önce azot atmosferi altında damıtılmış ve derecelendirilmiş schlenk içerisinde -20° C'de korunmuştur. Deneyimlerimize göre tersiyer amin metakrilat polimerizasyonlarında MTS başlatıcının verimi % 90 civarındadır. Bu nedenle hedeflenen polimerizasyon derecesini elde etmek için herbir reaksiyonda % 10 fazla MTS kullanılmıştır.

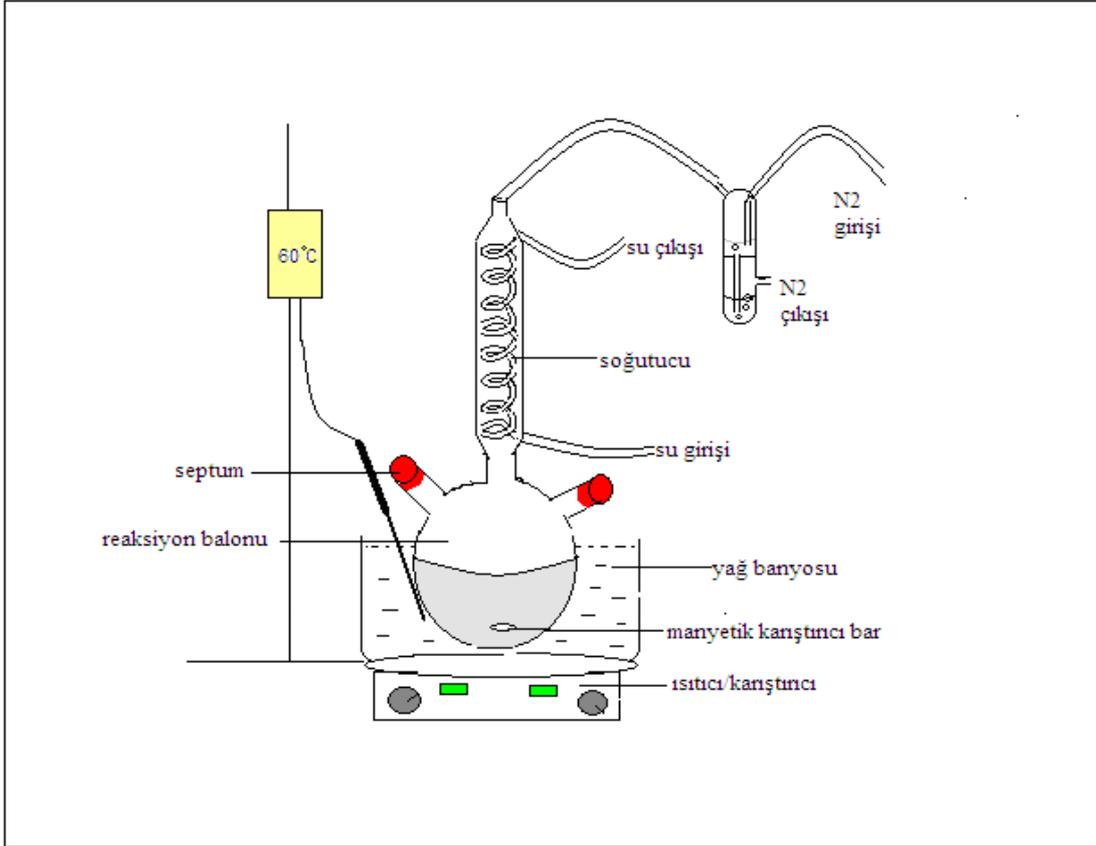


ortam sıcaklığının (monomer/çözücü oranına bağlı olarak) 2-5 °C yükseldiği gözlenmiştir. Çözelti sıcaklığı, oda sıcaklığına dönünceye kadar (40 dakika), reaksiyon içeriği karışmaya bırakılmıştır. Ardından GPC ve <sup>1</sup>H NMR analizleri için enjektör yardımı ile reaksiyon karışımından 4,0 mL numune alınmıştır. AB diblok kopolimerini (PDPA-*b*-PMEMA) sentezlemek için, 4,0 ml lik numune alınmasından sonra ikinci monomer, MEMA, (9,5-20 ml), aynen birinci monomer ilavesinde olduğu gibi azot atmosferi altında reaksiyon ortamına bir kanula yardımı ile azot atmosferi altında ilave edilmiştir. İkinci bir ekzoterm gözlenmiştir (8-15 °C). Yaklaşık bir saat sonra 1 ml metanol ilave edilerek polimerleşme sonlandırılmıştır. İkinci kez ortamdan örnek alınarak GPC ve gerekli kurutma işlemlerinden sonra NMR analizleri yapılmıştır. Son aşama olarak polimer çözeltisinden rotary evaporatör kullanılarak THF çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen diblok kopolimer, vakum hattında, oda sıcaklığında, 24 saat süre ile kurutulmuştur. Elde edilen PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerin (verim %98'den fazla) GPC ile belirlenen  $M_n$  ve  $M_w/M_n$  degerleri ile proton NMR spektroskopisi ile belirlenen komonomer oranları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

#### 4.3. Polistiren (PS) Latekslerinin Hazırlanması

100 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna sırasıyla manyetik karıştırıcı bar ve stabilizör (0,325–0,675 g arası) konulduktan sonra balonun ağzı (yan kısımlar) septumla kapatılmıştır. Sonrasında balon soğutucu sisteme takılarak yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Sistem azot gazı ile ortamda bulunan oksijen gazının uzaklaştırılması amacıyla yaklaşık yarım saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra daha önce ayrı bir yerde azot gazı ile degaz edilen çözücü (alkol veya alkol-su) yukarıdaki sisteme eklenmiştir (30 ml) ve manyetik karıştırıcı çalıştırılarak stabilizörün çözücü içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Son aşama olarak, ayrı bir yerde oksijenden arındırılmış olan monomer (stiren, 3 ml) ve başlatıcı (AIBN, 40 mg) sırayla ortama ilave edilmiştir. Reaksiyon 700 rpm karışma hızında 24 saat boyunca karışır durumda 60 °C'de yağ banyosunda bekletilmiştir. Oluşan PS lateksleri parçacık büyüklüğüne bağlı olarak yüksek devirde (10,000–15,000 rpm) 10–20 dakika süre ile santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Radikalik polimerizasyonlarda oksijenin durdurucu ve/ya yavaşlatıcı

etkisi olduğu bilindiğinden, deney sonlanana kadar (24 saat) sistem azot gazı ile beslenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Dispersiyon polimerizasyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi.

**Tipik bir dispersiyon polimerizasyonunda kullanılan reçete;**

Çözücü:	30 ml
Stiren:	3 ml
Stabilizör:	0,325 – 0,675 g
Başlatıcı:	40 – 60 mg
Sıcaklık:	60 °C
Karıştırma hızı:	700 rpm
Karıştırma süresi:	24 saat

#### 4.4. Kopolimer ve PS Lateks Karakterizasyonu

##### 4.4.1. Jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Tüm polimerlerin molekül ağırlıkları ( $M_n$ ) ve molekül ağırlık dağılımları (PD), GPC cihazı ile belirlenmiştir. GPC cihazı bir Agilent 1200 serisi olup bir pompa, bir refractive index (RI) dedektör, bir UV dedektör, ve Mixed “D” - Mixed “E” ikili kolon kombinasyonundan oluşmaktadır. GPC cihazı, mol ağırlıkları ( $M_n$ ) 680 g/mol ile 218600 g/mol arasında değişen, PMMA homopolimer standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. Sürükleyici faz olarak, HPLC türü THF (Lab-Scan) kullanılmış olup, BHT (2,6-di-*t*-bütil-4-metil fenol, Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı, 1 mL/dk. olarak seçilmiştir.

##### 4.4.2. Nükleer magnetik rezonans ( NMR ) spektroskopisi

Tüm blok kopolimerlerin polimerizasyon dereceleri (DP) ve kopolimerlerin blok bileşimleri (mol oranları), Bruker 400 MHz cihazı ile  $CDCl_3$  çözücüsü kullanılarak incelenmiştir. Komonomer oranları her komonomerin spesifik piklerinin integralleri karşılaştırılarak yapılmıştır. Gerçek polimerizasyon derecelerinin belirlenmesinde, ilk monomerin polimerleşmesinden sonra (ikinci monomer ilavelerinden hemen önce) ortamdaki numune alınarak proton NMR’ları alınmış ve başlatıcıya ait metoksi protonlarının integrali ile ilk monomere ait spesifik protonların integralleri karşılaştırılmıştır.

##### 4.4.3. Dinamik ışık 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  $90^\circ$  sabit açıda alınmış olup, verilerin analiz edilmesinde “monomodal cumulant” ve “contin algorithm” programları kullanılmıştır. Yapılan tüm ölçümlerde numunelerin % 0,5 ve daha düşük konsantrasyonlarında 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 ışık saçılması (DLS, Dynamic light scattering) , mikro saniyenin onda biri ile mili saniye zaman aralığında, örnek çözeltinin küçük bir kısmından saçılan ışığın zamanla değişiminin ölçülmesidir. Saçılan ışığın şiddetindeki değişimler, çalışılan bölgenin içinde ve dışındaki moleküllerin difüzyon hızıyla ilgilidir (Brownian hareketi) ve analiz edilen veriler direkt olarak ışık saçılmasına neden olan partiküllerin difüzyon katsayılarını vermektedir. Brownian hareketi, bir sıvı içerisindeki partiküllerin, etraflarındaki moleküller tarafından bombardımana tutulması sonucu rasgele hareket etmeleridir. Bu sebeple farklı molekül türleri varlığında, difüzyon katsayılarında dağılım gözlenmektedir. Genellikle, elde edilen verilerin difüzyon katsayısına dönüştürülmesi yerine, partiküllerin büyüklükleri (yarıçap veya çap) hesaplanır. Difüzyon ile partikül büyüklüğü arasındaki ilişki, küresel partiküller için Einstein tarafından geliştirilen ve Brownian hareketi ile açıklanan teorik denklikle açıklanmaktadır. Bu denklikten, küresel partiküllere ait difüzyon katsayıları fonksiyonlaştırılıp, hidrodinamik çap veya Stoke yarıçapı,  $R_h$ , değerine ulaşılabilmektedir.

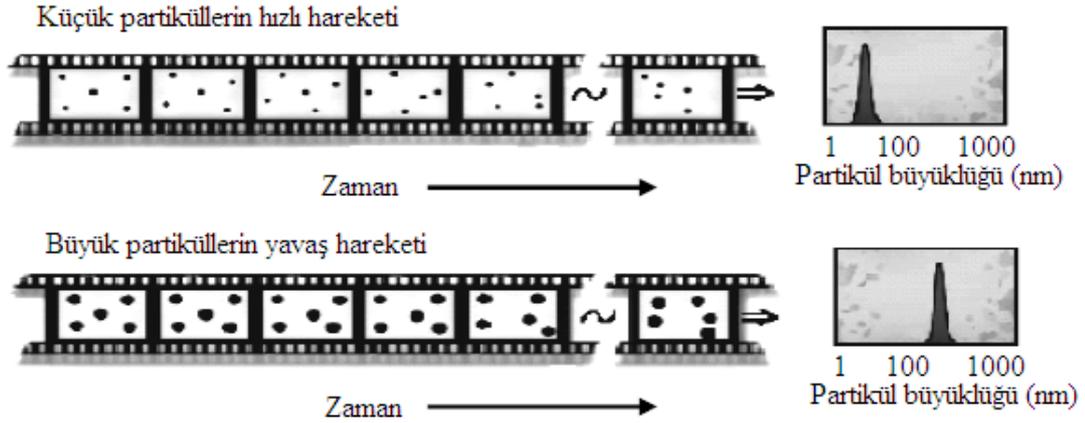
$$R_h = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \quad (4.1)$$

Eşitlikte yer alan k değeri Boltzmann sabiti, T değeri sıcaklık,  $\eta$  değeri viskozite ve D difüzyon katsayısıdır.

Foton Korelasyon Spektroskopisi olarak da bilinen dinamik ışık saçılması, partikül büyüklüğü ölçümü yöntemleri arasında en bilinen tekniktir. Yöntemde lazer gibi, tek renkli bir ışık kullanılır. Küresel partiküller içeren örnek çözeltisi üzerine gönderilen ışık, Brownian hareketi sonucu ilerleyen partiküllere çarpar ve dalga boyunda değişikliğe uğrar. Bir sıvı içerisindeki partiküller, rastgele hareket ederler ve bu hareketlerinin hızları büyüklüklerine bağlıdır. Buna göre, küçük moleküller daha hızlı, büyük moleküller daha yavaş hareket ederler. 100  $\mu$ s gibi küçük bir zaman

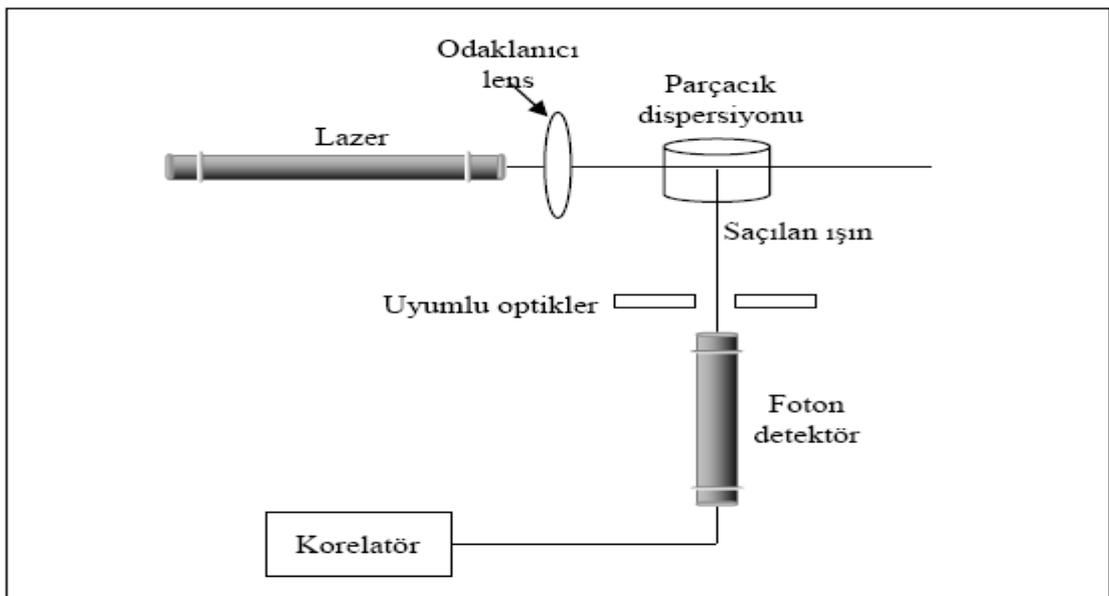


diliminin başlangıç ve bitişinde çekilen iki fotoğraf partiküllerin ne kadar hızlı hareket ettiğini ve sonuçta ne kadar büyük olduğunu verecektir (Şekil 4.4).



**Şekil 4.4.** Bir sıvı içerisindeki küçük ve büyük boyutlu partiküllerin hareketlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ve sonucun partikül büyüklüğüne etkisi.

Dinamik ışık saçılmasında, bu olay, partiküllere çarpan ışığın dalga boyunun değişiminin ölçülmesi ile mümkün olmaktadır. Değişimin ölçülmesiyle, partiküllerin ortam içerisindeki hareketleri, dolayısıyla difüzyon katsayıları ve büyüklükleri bir oto-korelasyon fonksiyonu ile ölçülebilir hale gelmektedir.



**Şekil 4.5.** Geleneksel 90° dinamik ışık saçılması (DLS) cihazının şematik gösterimi.

Geleneksel DLS cihazı Şekil 4.5'te gösterildiği gibidir. DLS cihazında ölçüm alınırken, parçacıklara gönderilen lazer ışığı, parçacıklar tarafından bütün açılarda saçılma yapar. Fakat geleneksel olarak, detektörde yalnızca  $90^\circ$ '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).

Dinamik ışın saçılması için daha yüksek bir konsantrasyonun kullanılabilirlik yollarından biri, geri saçıcı (backscatter) bir detektör kullanımudur. Bu geri saçıcı detektör geleneksel DLS cihazlarında  $90^\circ$ 'deki saçılmayı tespit ederken, zetasizer zano sistemde (Malvern Instruments, UK)  $173^\circ$  açıdaki saçılmada etkili olmaktadır. Geri-Saçılma ölçümü denilen bu yerleşimin bazı avantajları vardır:

- Geri-Saçılma ile ölçülen lazer ışığının, örnek çözeltisi içinden geçmediği için, bir partiküle çarptıktan sonra diğerine çarpma olasılığı yoktur. Buna çoklu saçılma denilmektedir. Bu durum yüksek derişimdeki çözeltilerin ölçümlerindeki kısıtlamayı, kısa ışık yolu ile ortadan kaldırmaktadır.
- Örnek çözeltisi içerisine karışabilecek toz tanecikleri, partiküllere göre çok büyüktür. Büyük partiküller genellikle ileri yönde ışığı saçtıkları için, toz taneciklerinden gelen deneysel yanılma, geri-saçılma ile azalmaktadır. ebatta 10 kat artış, saçılan ışık şiddetinde 1 milyon kat artışa neden olur.
- Çoklu saçılma  $180^\circ$ 'de en az görülmektedir. Bu durum yüksek derişimlerde çalışma olanağı sağlamaktadır.

Detektörde ölçülen ışık şiddeti, elektronik sinyallere dönüştürülüp korelatöre gelir. Korelatörde küçük zaman aralıklarında saçılan ışık şiddeti değerleri karşılaştırılır ve ışık şiddetinin değişim hızı belirlenir. Korelatör iki sinyalin, belirli bir zaman periyodu içerisinde benzerliklerini ölçer. Örneğin rasgele hareket eden bir partikülden saçılan bir ışık için, (t) zamanında ölçülen bir sinyalin şiddeti, (t+t) zamanında ölçülen sinyal ile benzerdir ve iki sinyalin korelasyonu iyidir. (t+2t) zamanında ölçülen sinyal de (t) zamanında ölçülen sinyalle benzerdir, ancak bu benzerlik (t+t) zamanındaki kadar iyi değildir. Sonuç olarak korelasyon zamanla azalacaktır.

#### 4.4.4. IR spektroskopisi

Stabilizör ve sentezlenen PS partiküllerin IR spektrumu,  $4\text{ cm}^{-1}$  kararlılıkta BRUKER marka TENSOR 27 model bir IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Kurutulmuş partiküllerin ölçümünden önce KBr ile iyice karıştırılarak, her bir numunenin ayrı ayrı diski hazırlanmıştır.

#### 4.4.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

PDPA-B-PMEMA diblok kopolimerlerinin dispersant olarak kullanılarak sentezlenen PS partiküllerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri, Jeol JSM-5600 LV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha önceden kurutulmuş olan numuneler, spatulanın ucuyla alüminyum SEM tabletlerine yüzeyi üzerine çok ince toz parçacıkları halinde serpilmiştir. Analizden önce tüm numuneler, numunenin üzerindeki yüzey iletkenliğini arttırmak amacıyla altın kaplama işleminden geçirilmiştir.

#### 4.4.6. Fotomikroskop

Mikroskopik değerlendirme için DP 70 dijital kamera ekli Olympus BH-2 ve DP 72 dijital kamera ekli Olympus BX-50 laboratuvar mikroskopları (Olympus Corp. Tokyo, Japonya) kullanılmıştır.

#### 4.4.7. Uv Spektrofotometresi

Latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılığı için ölçümler Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak 500 nm dalga boyunda absorpsiyon spektrumlarının kaydedilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4.8. Zeta Potansiyometre

Latekslerin zeta potansiyelleri, Malvern Zetasizer (nanoZS series) ile zetasizer software 6.01 kullanılarak ölçülmüştür.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1 PDPA-*b*-PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi

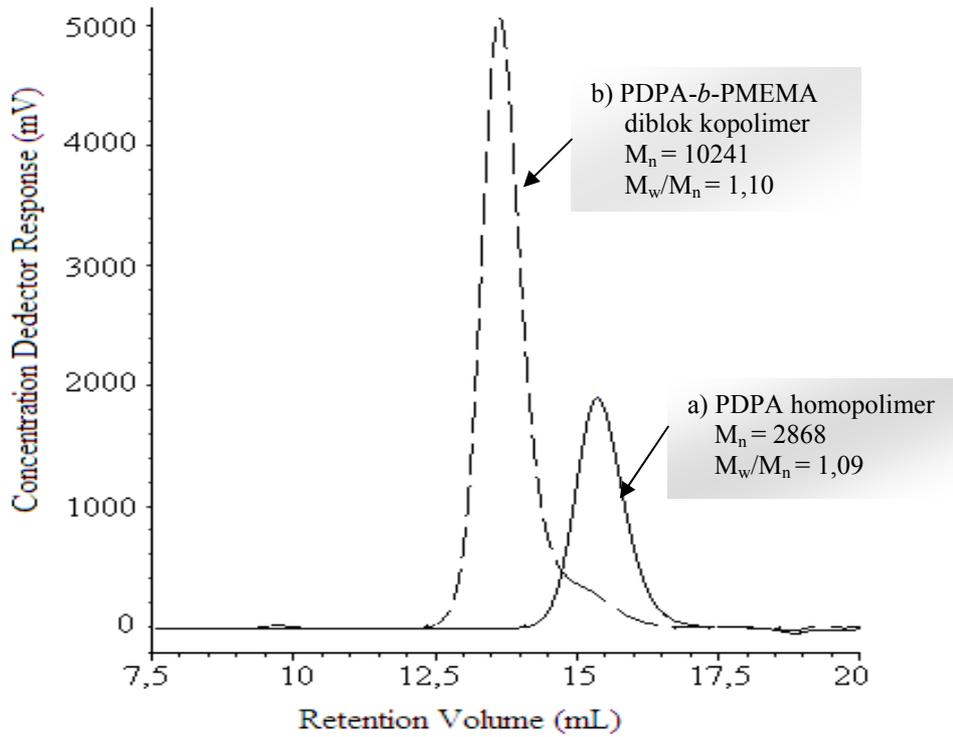
Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP) ile PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerler başarılı bir şekilde yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Kopolimer karakterizasyonları GPC ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Sayıca ortalama mol ağırlıkları ( $M_n$ ) ve moleküler ağırlık dağılımları ( $M_w/M_n$ ) GPC ile belirlenmiştir.

PMEMA bloğunca zengin PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer sentezinin her adımı için GPC kromatogramları Şekil 5.1-5.5'de gösterilmiştir. PDPA homopolimer safsızlığının soğuk *n*-alkanlarda çöktürme ile uzaklaştırılmasının kolaylığı nedeniyle PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer sentezinde ilk blok olarak PDPA seçilmiştir. Bu şekilde sentezlenen diblok kopolimerler *n*-pentan veya *n*-heptanda çöktürülerek temizlendiğinde GPC kromatogramından ve moleküler ağırlık dağılımları değerlerinden anlaşılacağı gibi (Çizelge 5.1) çok az homopolimer kalıntısı içermektedir.

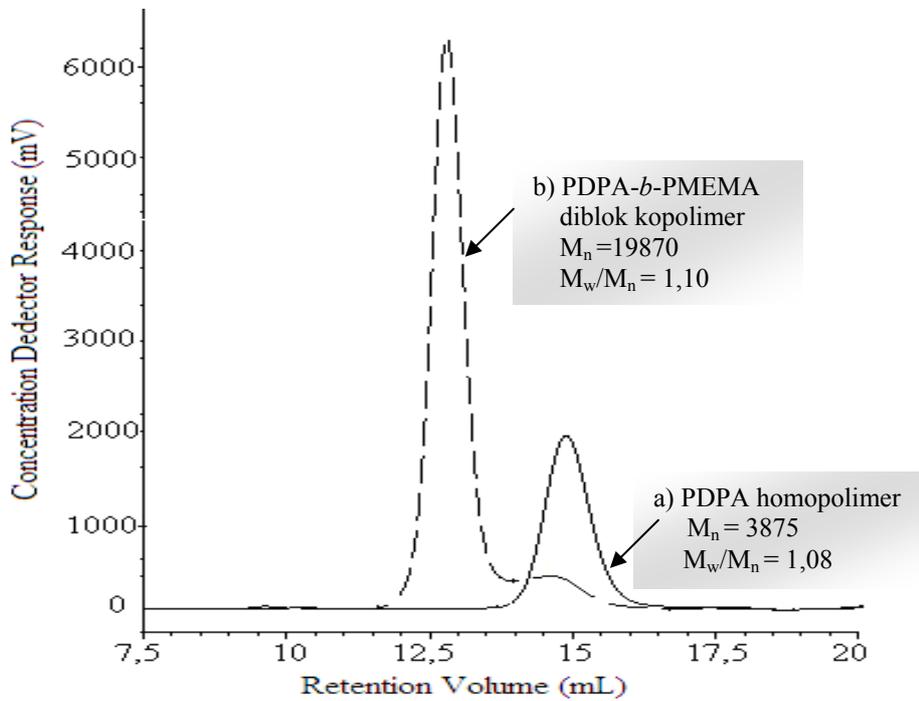
**Çizelge 5.1.** GTP ile sentezlenen PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerlerin GPC ve proton NMR verileri.

Stabilizör Kodu	$M_n^a$	$M_w/M_n^a$	Gerçek polimerizasyon derecesi	Kopolimerde DPA Oranı (%mol) <sup>b</sup>
VBS520	10241	1,10	13–55 <sup>ab</sup>	19
VBS615	16500	1,15	14–93 <sup>b</sup>	13
VBS521	19870	1,10	18–77 <sup>ab</sup>	19
VBS539	23000	1,10	15–99 <sup>a</sup>	-
VBS538	25000	1,14	19–105 <sup>a</sup>	-

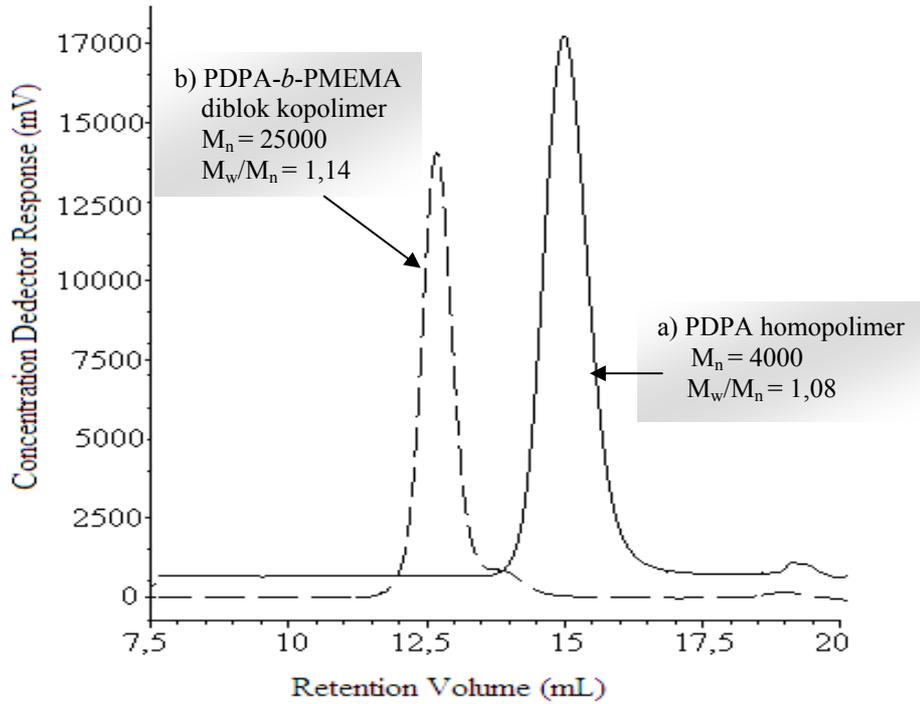
a) GPC ile, b) proton NMR spektroskopisi yardımıyla CDCl<sub>3</sub>'te belirlenmiştir.



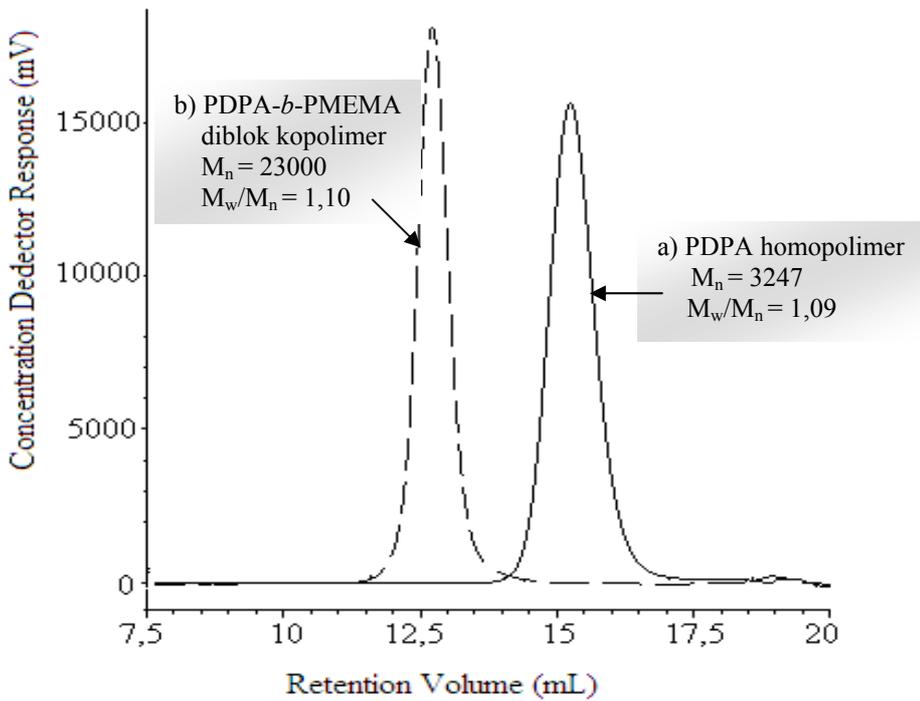
Şekil 5.1. PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları (VBS520): a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer.



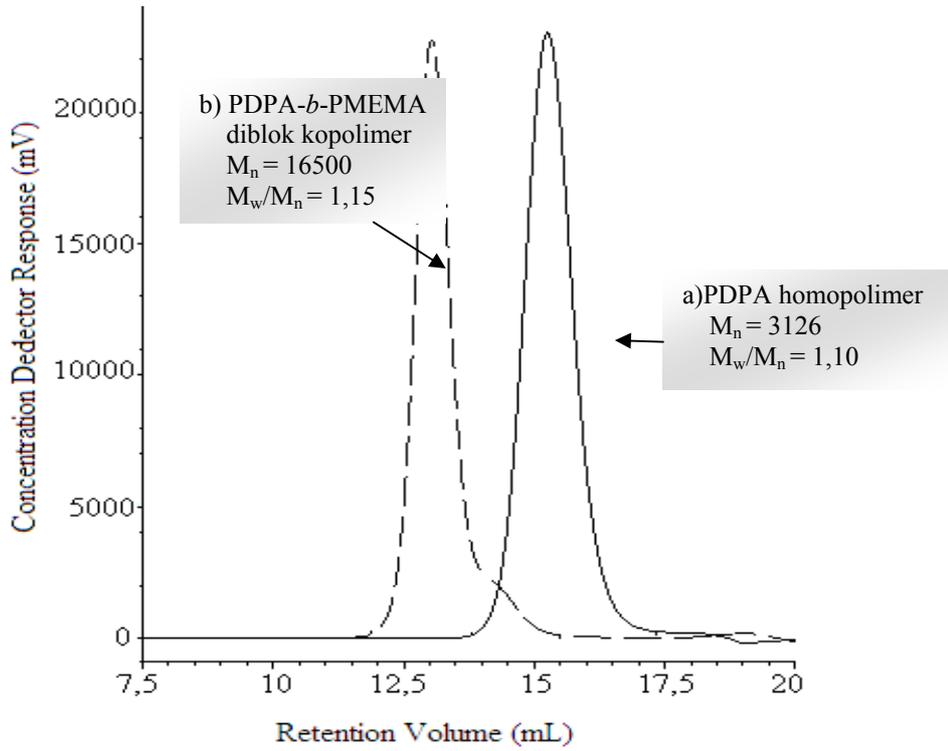
Şekil 5.2. PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları (VBS521): a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer.



Şekil 5.3. PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları (VBS538): a)PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer.



Şekil 5.4. PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları (VBS539): a)PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer.



**Şekil 5.5.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları (VBS615): a)PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer.

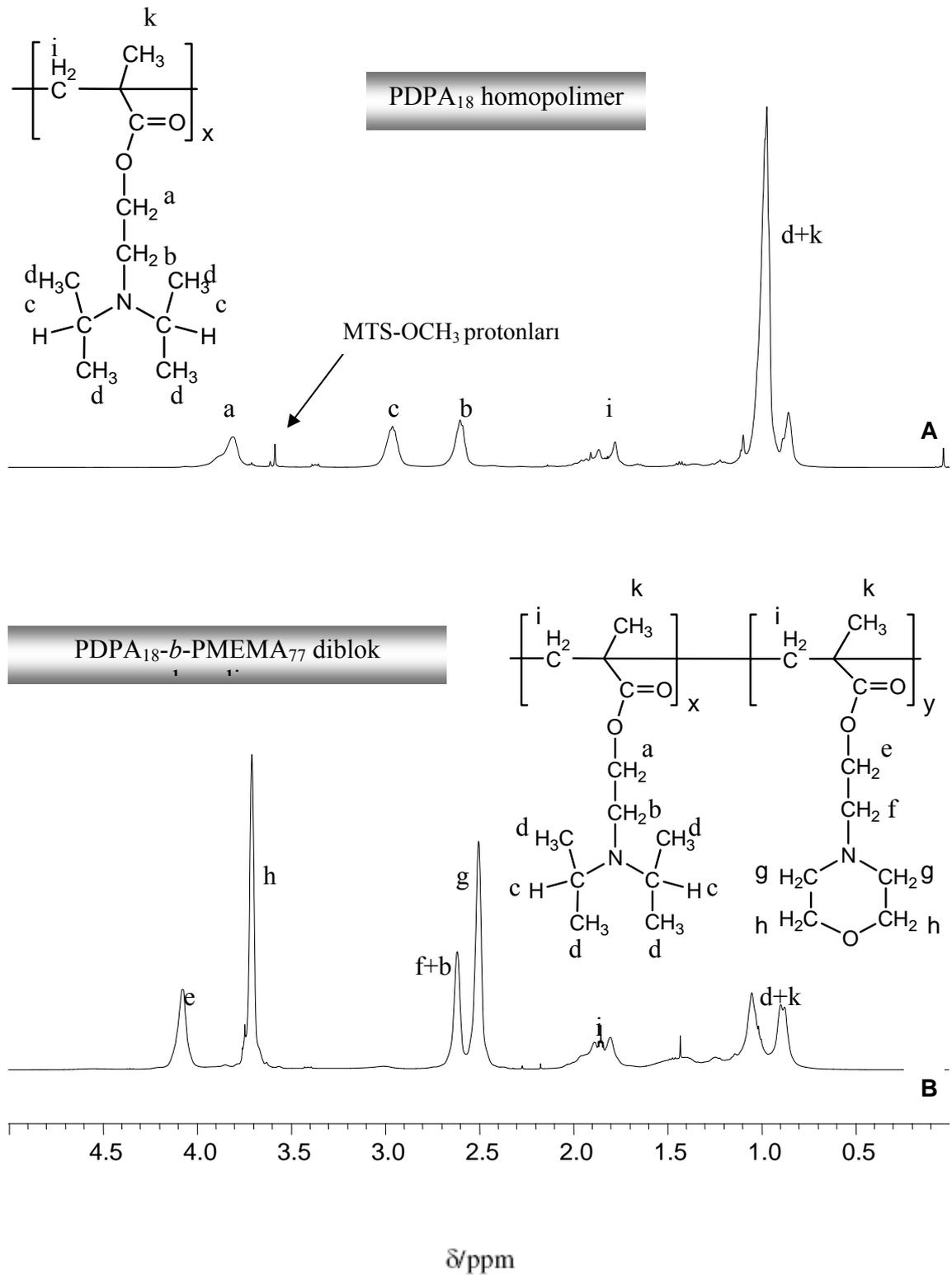
## 5.2. Komonomer Bileşiminin Proton NMR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerlerinin komonomer bileşimleri (mol oranları) proton NMR spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik değerler arası oldukça iyi bir uyum gözlenmiştir. Komonomer oranlarının belirlenmesi, proton NMR spektrumlarında yer alan her bir monomerin kendine özgü piklerinin integralleri karşılaştırılarak yapılmıştır. Örneğin Şekil 5.6’da görülen spektrum % 20 (mol olarak) DPA içeren bir PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerine aittir.  $\delta$  2,9 – 3,0’da gözlenen DPA’ya ait izopropil grubunun –CH- protonlarına ait “c” pikinin integrali ile PMEMA nın  $\delta$  4,1 de görülen –CH<sub>2</sub>-O- protonlarına ait “e” pikinin integrali karşılaştırılmıştır.

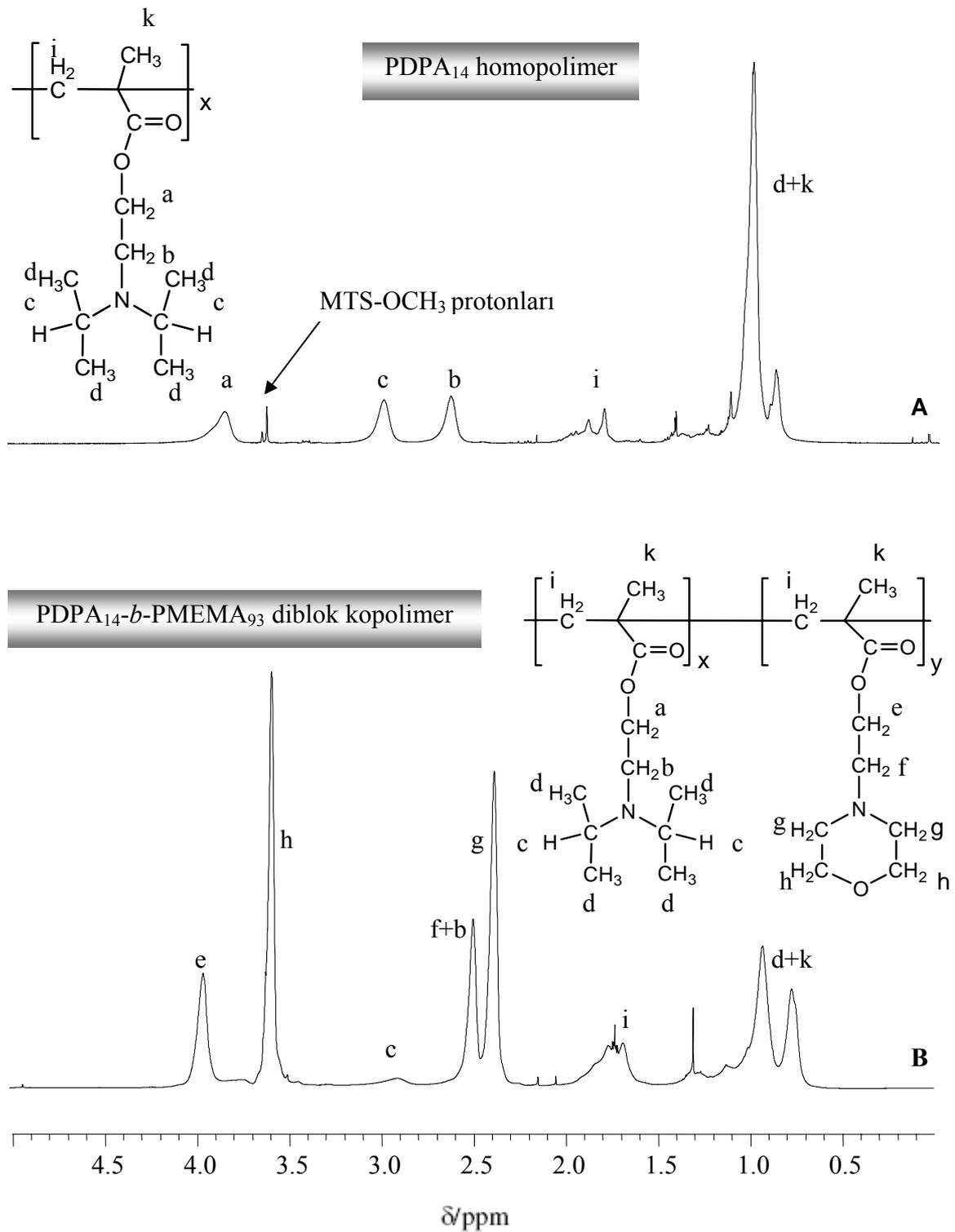
Diğer yandan, blok kopolimerde yer alan komonomerlerin gerçek polimerizasyon dereceleri uç-grup analizi ile yapılabilmektedir. Şekil 5.6'da B spektrumu (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de ise A spektrumları) ilgili kopolimerin homopolimer (PDPA) basamağında alınan numunelere aittir. PDPA homopolimerine ait spektrumlarda  $\delta$  3,6' da gözlenen pik polimer başlangıcında başlatıcıdan dolayı yapıya giren ve her bir zincir başında yer alan bir tane metil metakrilat uç grubunun  $-\text{OCH}_3$  protonlarına aittir. Bu pikin integrali PDPA'nın  $\delta$  3,8–3,9'da gözlenen oksimetilen ( $-\text{OCH}_2-$ ) protonlarından veya  $\delta$  2,6–2,7'de gözlenen azometilen ( $\text{NCH}_2-$ ) protonlarından ileri gelen pikin integrali ile karşılaştırılarak PDPA'nın gerçek polimerizasyon dereceleri hesaplanmıştır. Belirlenen bu değerler yardımı ile yukarıda açıklanan mol yüzdeleri dikkate alınarak ikinci blokların da gerçek polimerizasyon dereceleri belirlenmiştir. Her bir blok kopolimer için proton NMR spektrumlarından hesaplanan gerçek polimerizasyon dereceleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.







**Şekil 5.7.** Proton NMR spektrumları: A) PDPA<sub>18</sub> homopolimer B) PDPA<sub>18</sub>-*b*-PMEMA<sub>77</sub> diblok kopolimer (VBS521).



**Şekil 5.8.** Proton NMR spektrumları: A) PDPA<sub>14</sub> homopolimer B) PDPA<sub>14</sub>-*b*-PMEMA<sub>93</sub> diblok kopolimer (VBS615).

### 5.3. PS Lateks Sentezinde PDPA-*b*-PMEMA Diblok Kopolimerlerin Stabilizör Olarak Kullanımı

PS lateksler dispersiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. 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 ebatı, monomer ve başlatıcı madde konsantrasyonu, polimerizasyon sıcaklığı, stabilizör tipi ve konsantrasyonu gibi parametrelerin değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Buna ek olarak, polimerizasyon ortamının çözünürlüğünün de parçacık büyüklüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Arshady, 1992).

Tez çalışmasının bu kısmında aşağıdaki parametrelerin PS lateks ebadı ve ebat dağılımı üzerine etkileri sistematik olarak çalışılmıştır.

- ✓ Stabilizör molekül ağırlığı ( $M_n$ ),
- ✓ Dağıtıcı faz, alkol tipi,
- ✓ Aalkolde su oranı,
- ✓ Stabilizör miktarı,
- ✓ Başlatıcı miktarı.

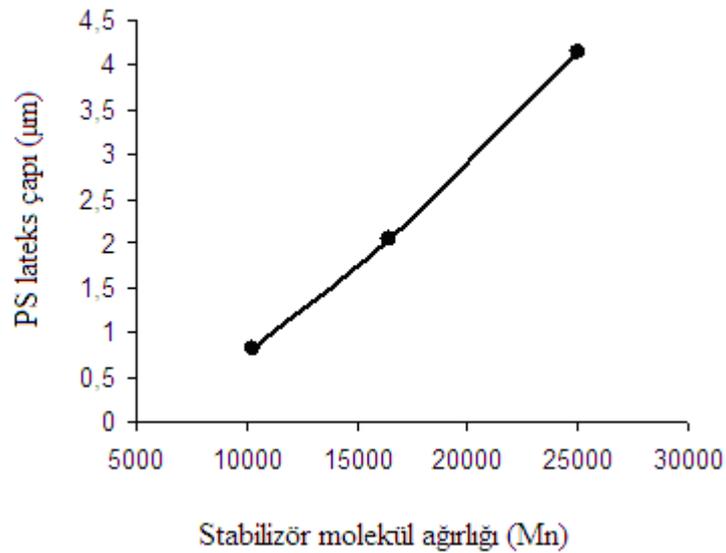
#### 5.3.1 PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörünün moleküler ağırlığının PS lateks çapı üzerine etkisi

PS lateks parçacıklarının ebatları üzerine diblok kopolimer stabilizörünün moleküler ağırlığındaki değişimin etkisi, komonomer oranları benzer fakat farklı moleküler ağırlıktaki (25000, 16500, 10241) üç adet PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer (VBS538, VBS615, VBS520) stabilizör ile incelenmiştir. Bu çalışmada stabilizör mol ağırlıkları dışındaki tüm değişkenler sabit tutularak (stabilizör konsantrasyonu, metanol/su oranı, AIBN miktarı, monomer miktarı gibi) bir seri deney

yapılmış ve PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörünün moleküler ağırlığındaki değişimin PS lateks çapı üzerine etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen PS latekslerin DLS sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiş olup, görüldüğü gibi mükemmel ebat dağılımı elde edilmiştir. Diblok kopolimer stabilizöründe moleküler ağırlık azaldıkça, parçacık çapında azalma görülmektedir (Şekil 5.9). Çekilen SEM görüntüleri DLS sonuçlarını desteklemektedir (Şekil 5.10).

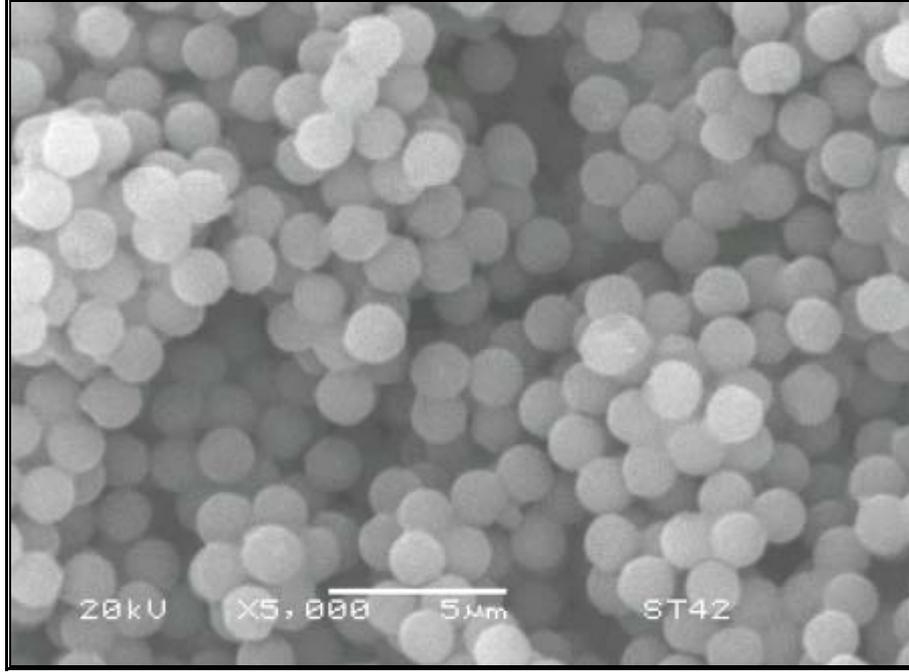
**Çizelge 5.2.** Metanol/su ortamında, PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörleri (0,325 g) mol ağırlıklarına bağlı olarak PS latekslerin çapları ve partikül ebat dağılımlarındaki değişimler (metanol: 27 ml, AIBN: 0,04 g, S: 3 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam Metanol/Su (v/v%)	Stabilizör PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Stabilizör $M_n$	Lateks $Z_{ave}$ ( $\mu m$ )	PDI
ST43	90/10	VBS538	25000	4,144	0,01
ST42		VBS615	16500	2,050	0,03
ST47		VBS520	10241	0,834	0,08

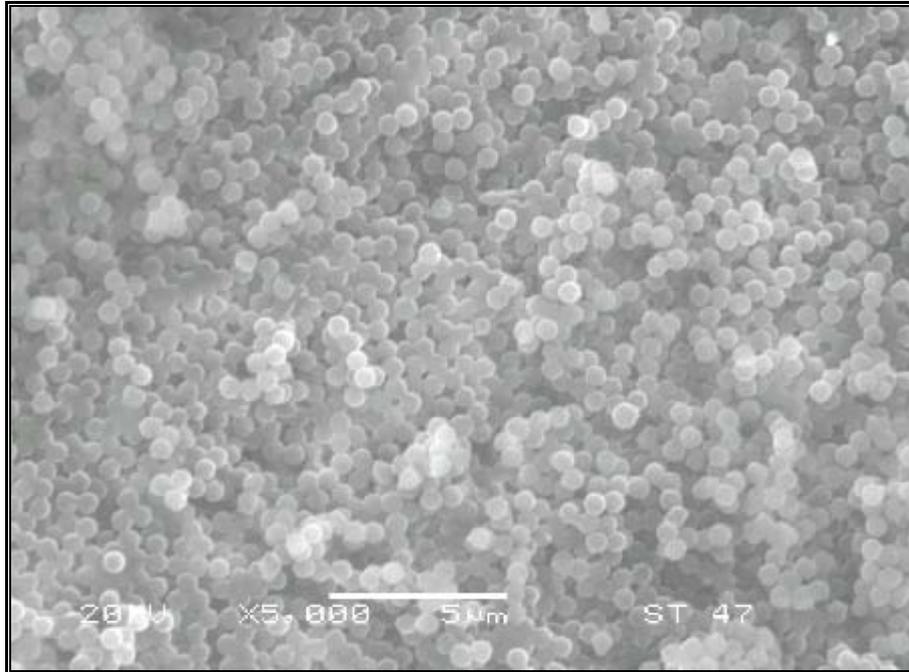


**Şekil 5.9.** Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizör molekül ağırlığının ( $M_n$ ) etkisi (metanol: 27 ml, AIBN: 0,04 g, S: 3 ml, stabilizör: 0,325 g).

(a) ST42 PS lateks (stabilizör  $M_n$ : 16500 g/mol)



(b) ST47 PS latek (stabilizör  $M_n$ : 10241 g/mol)



**Şekil 5.10** Farklı mol ağırlığına ( $M_n$ ) sahip PDPA-*b*-PMEMA blok kopolimer stabilizörleri kullanılarak sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

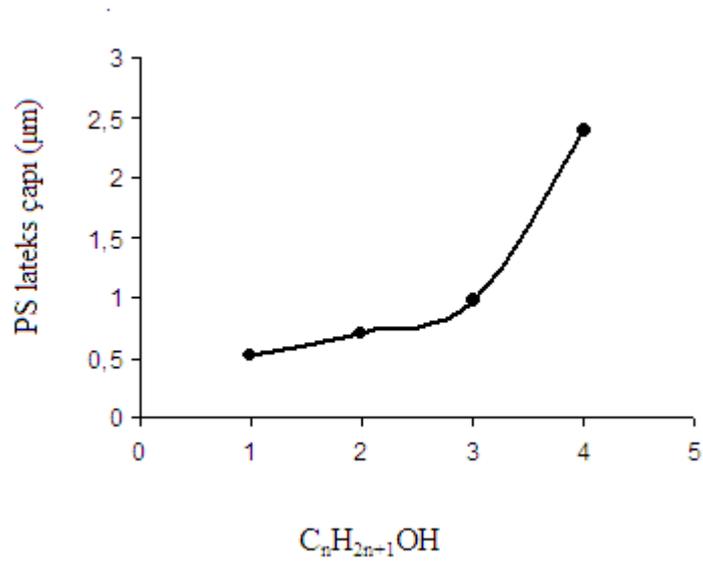
### 5.3.2. Çözücü tipinin PS lateks çapı üzerine etkisi

Sentezlenen PS lateks parçacıkları üzerine ortamın etkisi, farklı alkol ortamlarında PDPA-*b*-PMEMA blok kopolimer (VBS615) stabilizörü kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile araştırılmıştır. Çizelge 5.3 ve Şekil 5.11’de görüldüğü gibi farklı alkol ortamlarında sentezlenen latekslerin parçacık büyüklüğü metanolde 0,518  $\mu\text{m}$ ’ den bütanolde 2,400  $\mu\text{m}$  değerine doğru bir artış göstermiştir. Yine aynı şekilde parçacık büyüklüğü metanolde 0,438  $\mu\text{m}$ ’ den bütanolde 4,144  $\mu\text{m}$  değerine kadar artış göstermiştir. Doğal olarak çözücü polarlığındaki azalma ile lateks çapında artış gözlenmektedir.

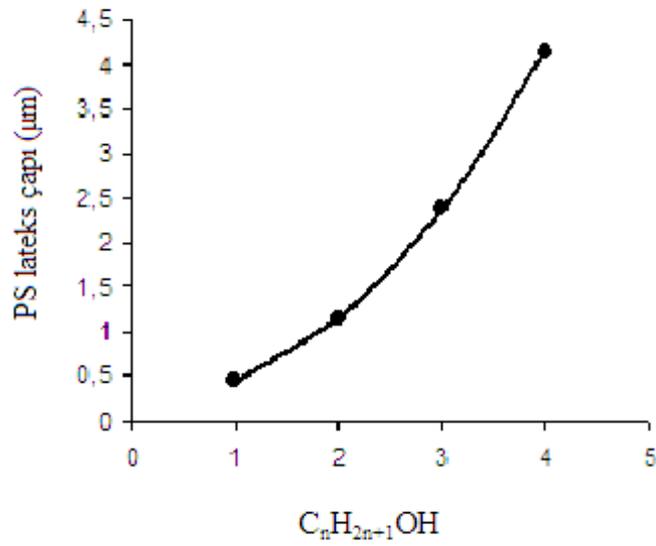
**Çizelge 5.3.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörü (VBS615, 0,325g ve 0,500g) ve farklı alkol ortamları kullanılarak, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları ve partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, Alkol: 27 ml, S: 3 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam (%10 su)	Stabilizör PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Lateks $Z_{ave}$ ( $\mu\text{m}$ )	PDI
ST44	Metanol	VBS615 (0,325 g)	0,518	0,05
ST49	Etanol		0,704	0,09
ST50	1-Propanol		0,976	0,01
ST51	1-Bütanol		2,400	0,45
ST28	Metanol	VBS615 (0,500 g)	0,438	0,03
ST34	Etanol		1,152	0,40
ST35	1-Propanol		2,374	0,10
ST36	1-Bütanol		4,144	0,65

a) Stabilizör: 0,325g



b) Stabilizör: 0,500g



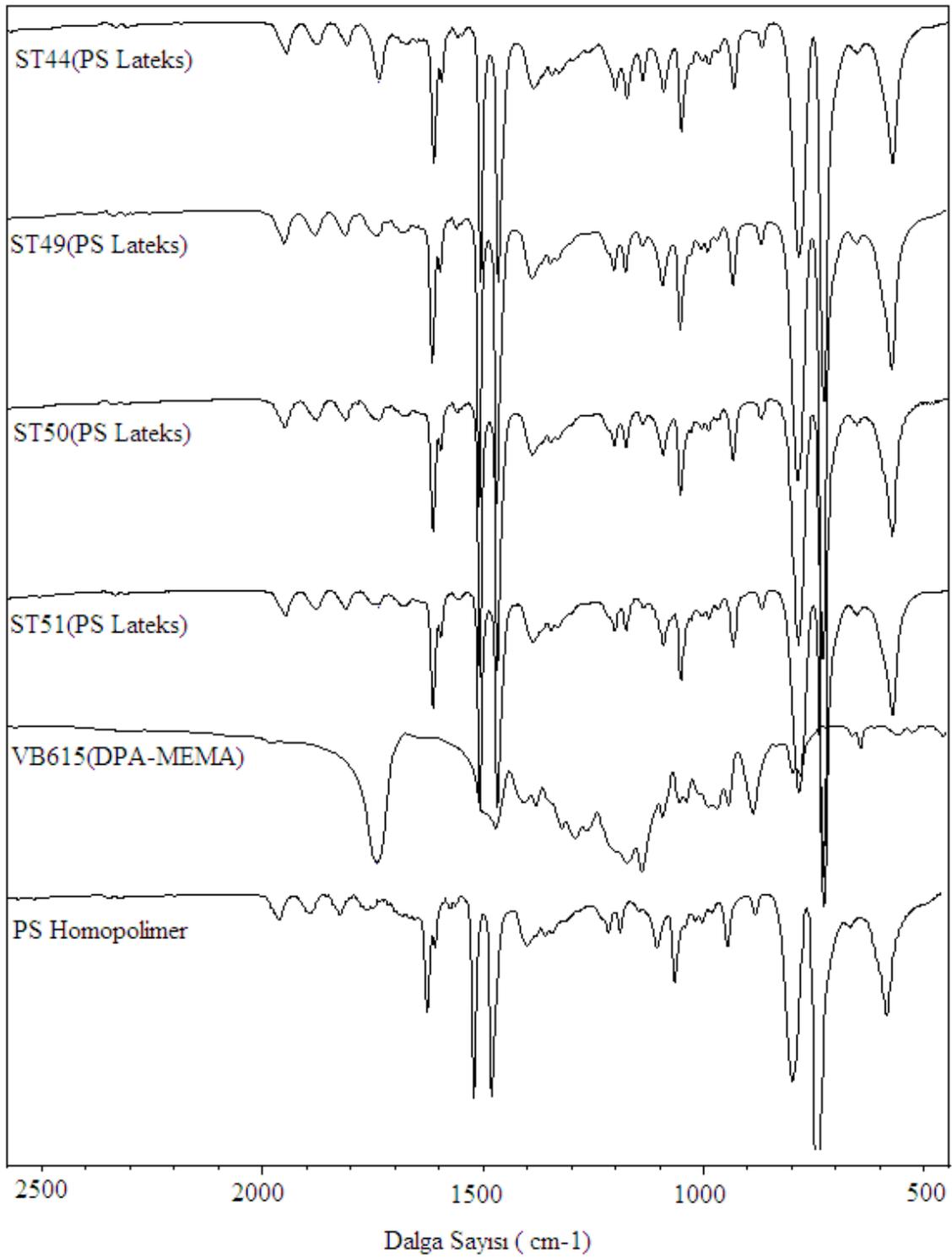
Şekil 5.11. Lateks parçacık büyüklüğü üzerine alkol tipinin etkisi.



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 1110 nm iken etanolde 1400 nm'ye *n*-bütanolde ise 2270 nm'ye arttığını bulmuşlardır. Burada çözücü polaritesindeki azalma parçacık ebatında 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.

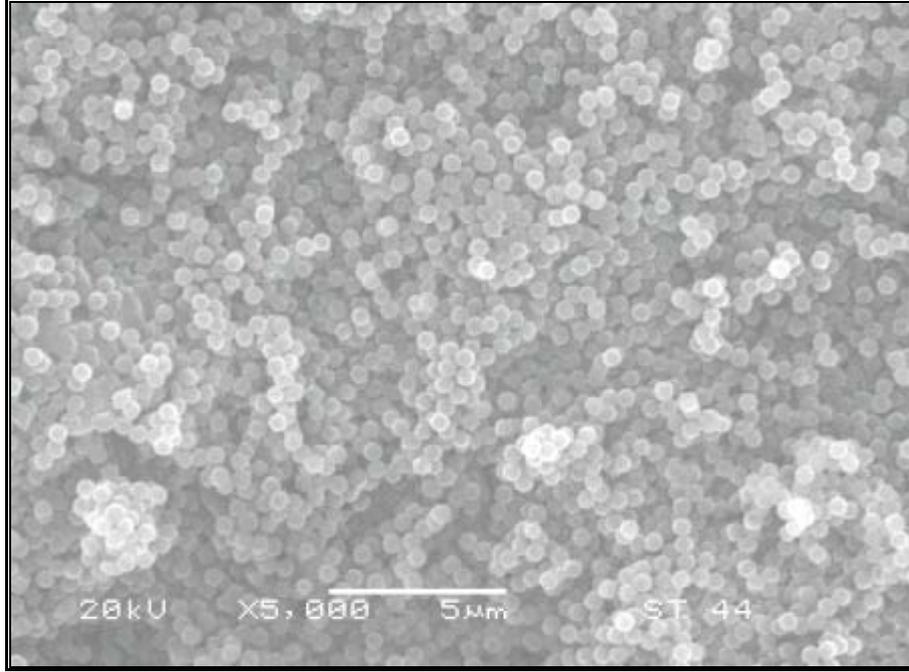
Santrifüj işleminden sonra çöktürülerek elde edilen latekslerin yüzeylerinde stabilizörün tutunup tutunmadığını saptamak için bu latekslerin IR spektrumları alınarak lineer PS homopolimeri ve kullanılan stabilizörün IR spektrumları ile karşılaştırması yapılarak PS latekslerinde stabilizör varlığı incelenmiştir (Şekil 5.12). Stabilizöre ait spektrumda 1729 cm<sup>-1</sup> civarında gelen pik stabilizördeki karbonil grubuna aittir ve aynı zamanda bu pik lateks yüzeyinde stabilizör varlığına ait ipucudur. Alınan IR spektrumları incelendiğinde santrifüj işleminden sonra metanol ortamında elde edilen PS lateksde (ST44) stabilizör piki belirgin bir şekilde gözlenirken diğer alkollerde sentezlenen PS latekslerde (ST49, ST50, ST51) stabilizör piki bölgesindeki pikin metanoldekine göre şiddetinin azalmakta olduğu gözlenmektedir. Bu durum normalde beklenen bir durumdur. Lateks partikül ebadı arttıkça stabilizör yüzdesi oldukça azalmakta ve gözlenebilir limit dışında kalmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen PS latekslerinin büyüklük dağılımları taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electrone Microscopy: SEM) ile tespit edilmiş olup, Şekil 5.13-Şekil 5.15'de farklı alkol ortamlarında sentezlenen polistiren taneciklerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

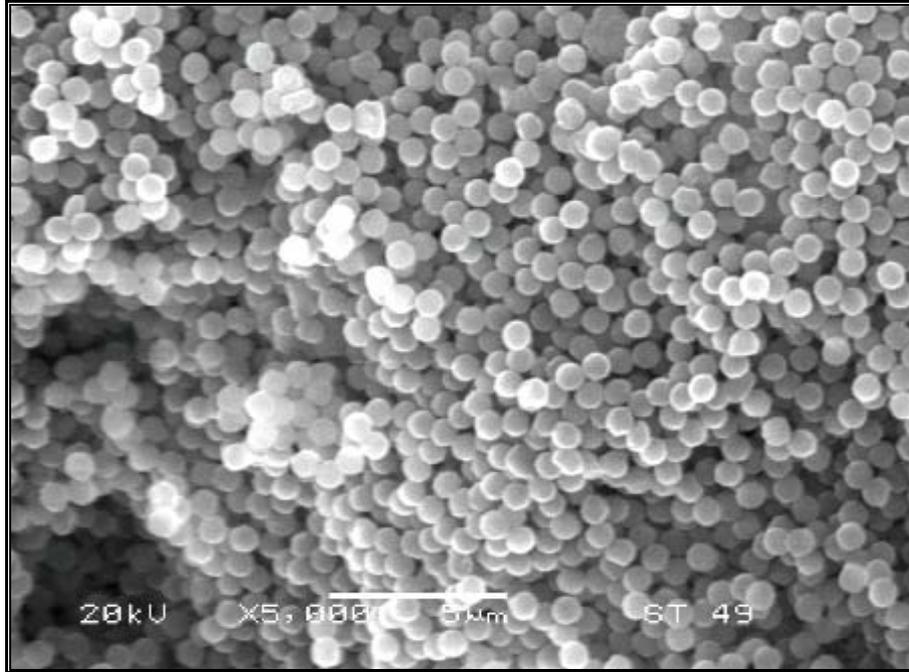


**Şekil 5.12.** Farklı alkol ortamlarında sentezlenen PS latekslerin, lineer PS homopolimerinin ve PDPA-*b*-PMEMA stabilizörünün IR spektrumları.

(a) Metanolde sentezlenen PS lateks (ST44)

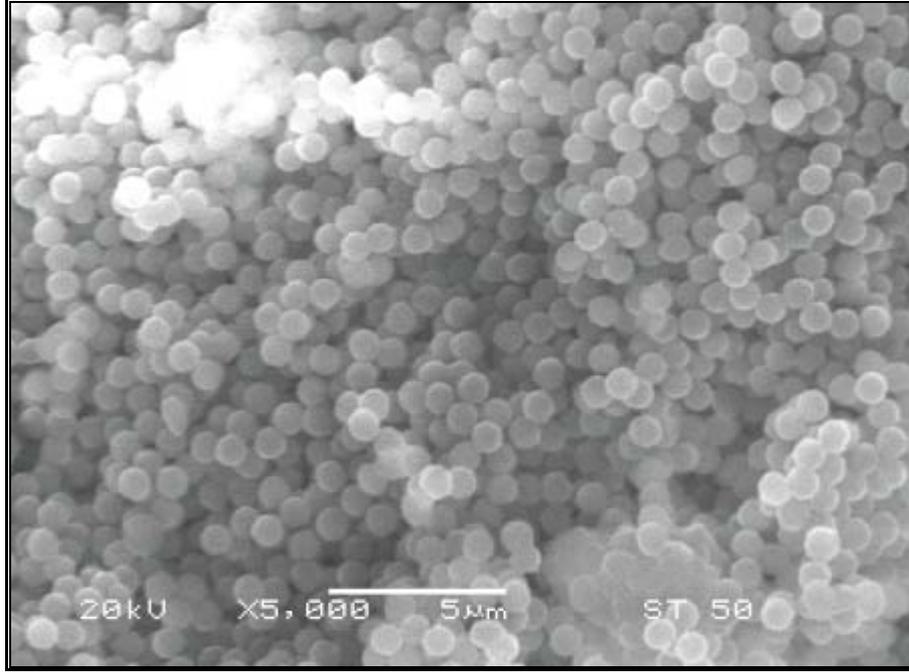


(b) Etanolde sentezlenen PS lateks (ST49)

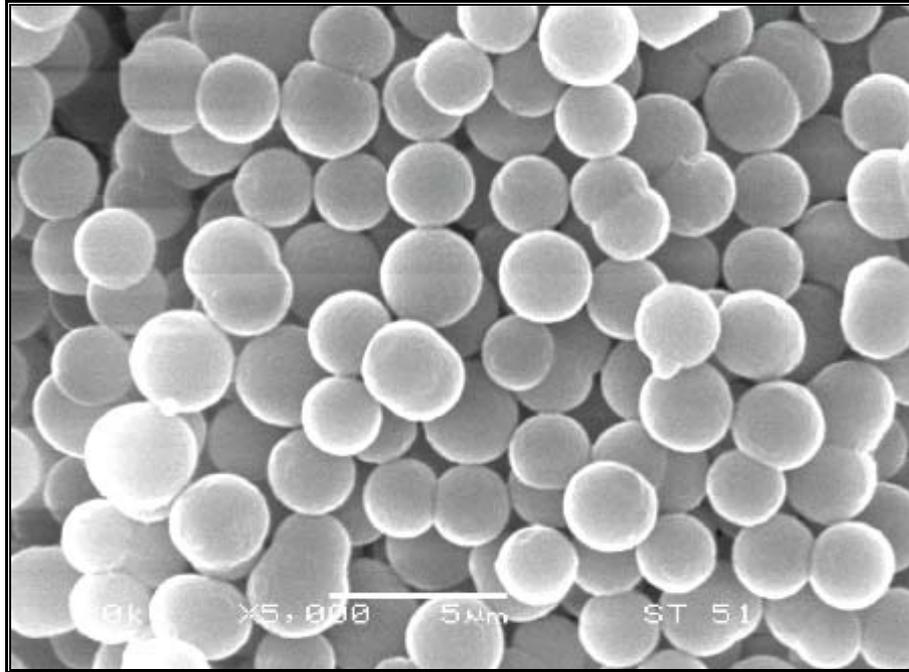


**Şekil 5.13.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) metanol ve (b) etanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

(a) 1-Propanolde sentezlenen PS lateks (ST50)

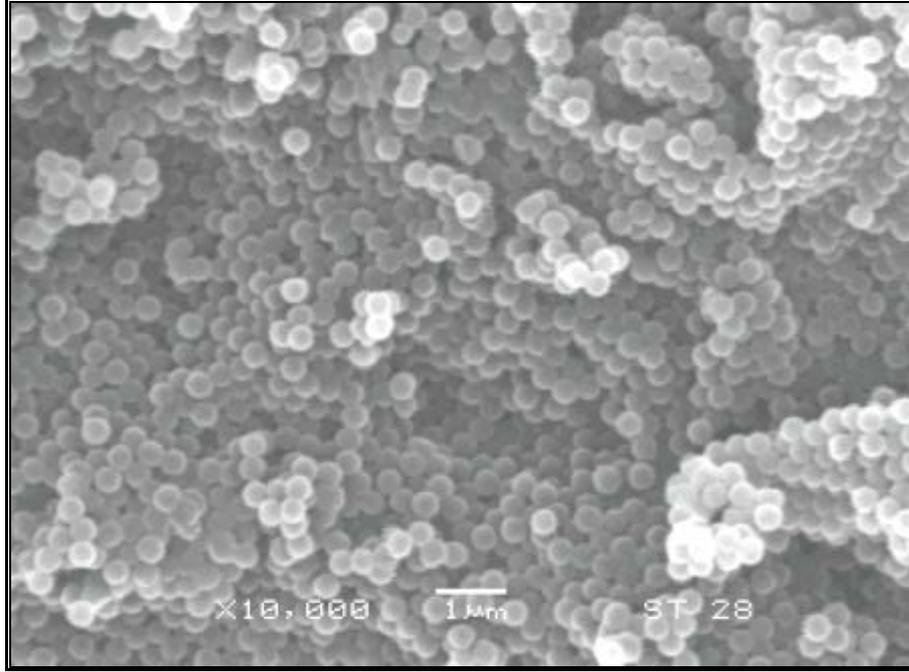


(b) 1-Bütanolde sentezlenen PS lateks (ST51)

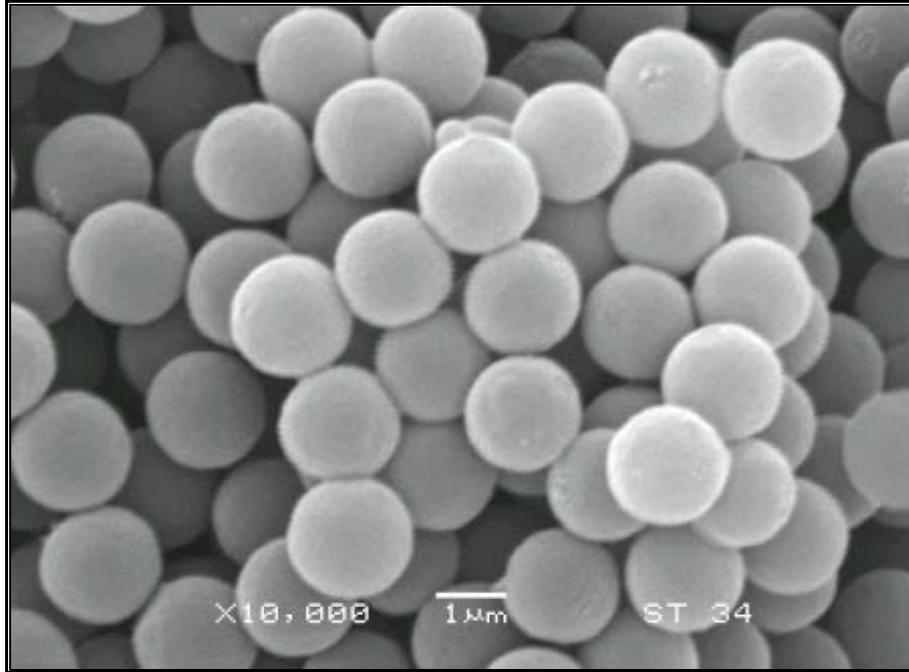


**Şekil 5.14.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) 1-propanol, (b) 1-bütanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri

(a) Metanolde sentezlenen PS lateks (ST28)



(b) Etanolde sentezlenen PS lateks (ST34)



**Şekil 5.15.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile (a) etanol ve (b) metanolde sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri

### 5.3.3. Reaksiyon ortamına su ilave edilmesinin PS lateks çapı üzerine etkisi

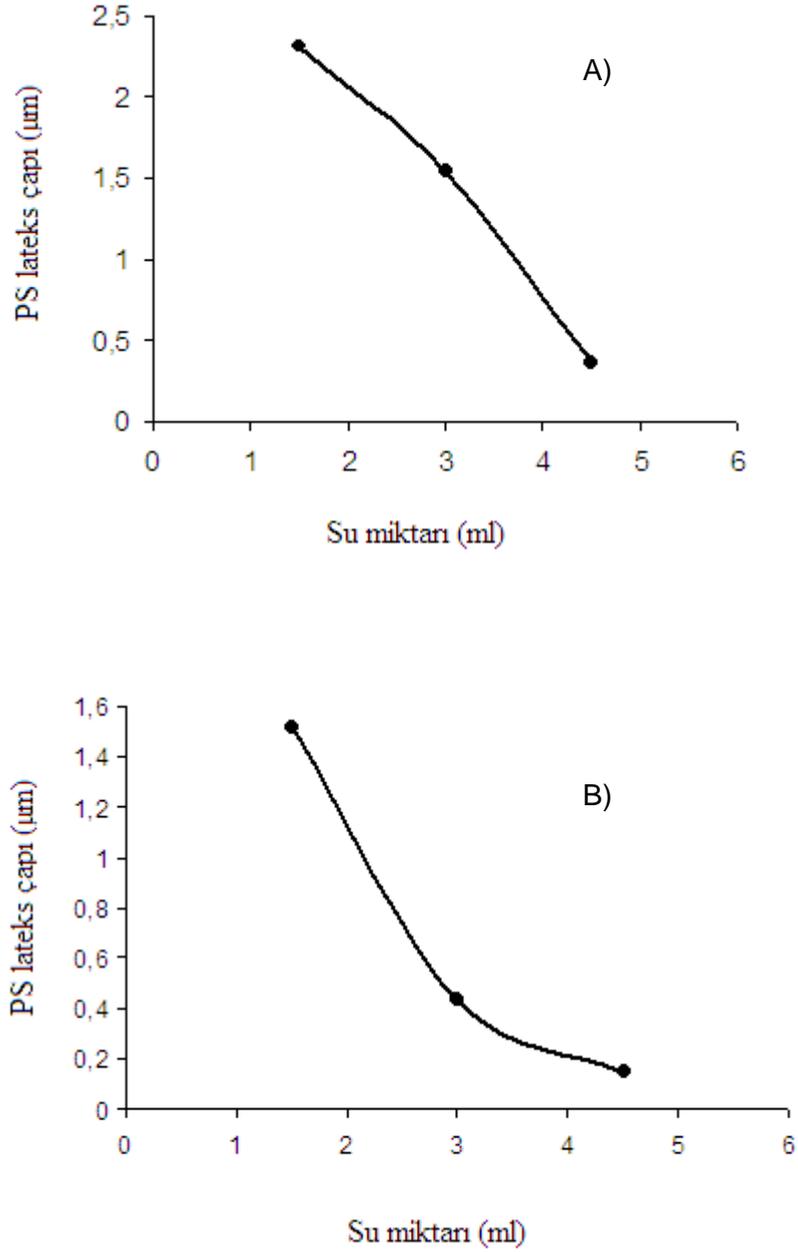
PS lateks sentezinde, sentez ortamına su ilave edilmesinin lateks çapı üzerine etkisi, farklı bileşimlerde su içeren Metanol ortamında, PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer (VBS520, VBS538, VBS539, VBS615) stabilizörleri (0,5 g) kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile incelenmiştir.

**Çizelge 5.4.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörleri (VBS520, VBS539, VBS615) ve farklı oranlarda su içeren metanolde, stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin çapları, partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, S: 3 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam Metanol/Su (v/v%)	Stabilizör PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Lateks Z <sub>ave</sub> (µm)	PDI
ST9	100/0	VBS520 (0,500 g)	-	-
ST10	95/5		2,314	0,06
ST11	90/10		1,544	0,02
ST12	85/15		0,360	0,28
ST24	100/0	VBS539 (0,500 g)	-	-
ST26	95/5		2,000	-
ST27	90/10		1,568	0,12
ST6	85/15		0,080	0,28
ST33	100/0	VBS615 (0,500 g)	-	-
ST29	95/5		1,514	0,09
ST28	90/10		0,438	0,03
ST30	85/15		0,150	0,10

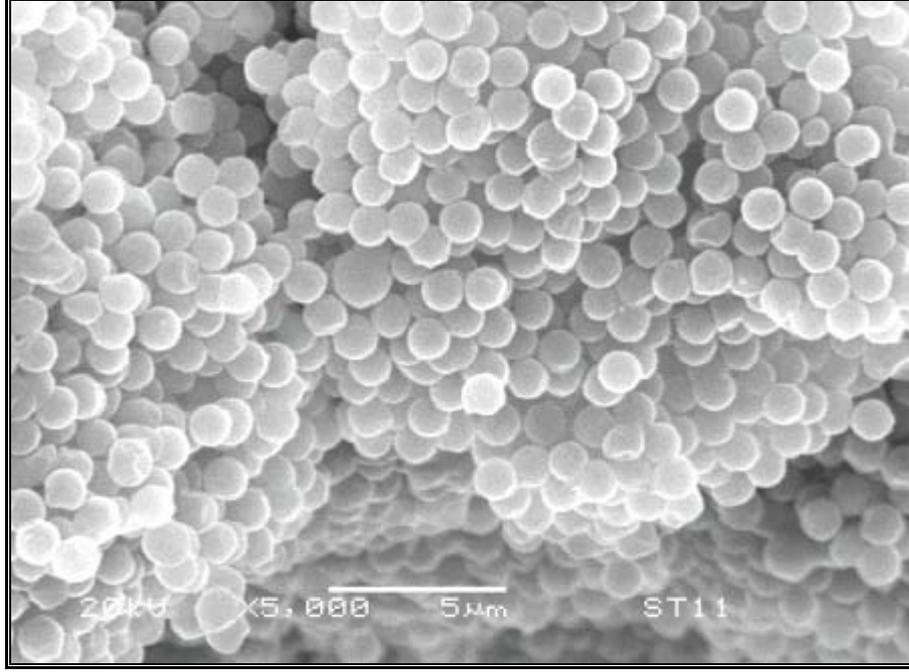
Elde edilen sonuçlara göre saf alkollerde yapılan deneylerde stabilizasyon sağlanamamış ve çökme gözlenmiştir. Aynı deneyler ortama farklı oranlarda su ilave edilerek yapıldığında ise stabilizasyon sağlanmış ve uniform lateksler elde edilmiştir (Çizelge 5.4 ve Şekil 5.16). Ortama eklenen su miktarındaki artış ile PS lateks çapında azalma görülmüştür (Şekil 5.17-Şekil 5.19). Su ilavesiyle PDPA bloğu daha

hidrofobikleşmekte ve PMEMA bloğu ise daha hidrofilikleşmektedir. Bu ise literatürde belirtildiği gibi lateks çapında azalmaya neden olmaktadır (Kobayashi et al., 1990). Bu durum, sentez ortamına su ilave edilerek lateks parçacık çapının kontrol edilebileceğini göstermektedir.

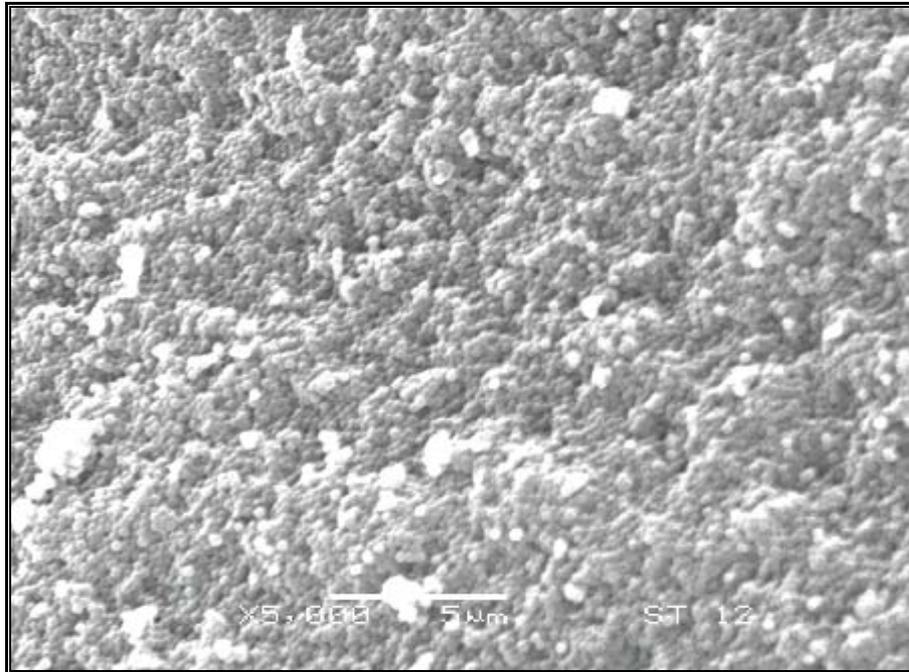


**Şekil 5.16.** Lateks parçacık büyüklüğü üzerine ortama su ilavesinin etkisi: a) VBS520, b) VBS615 stabilizörleri ile sentezlenen lateksler.

(a) %10 oranında su ilave edilen metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST11)



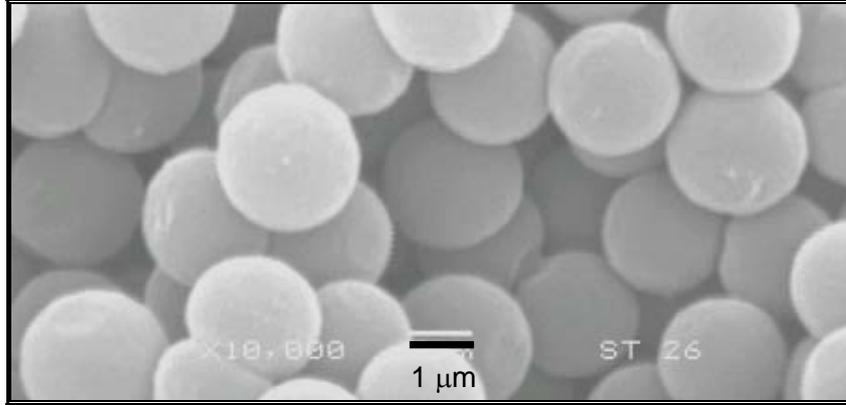
(b) %15 oranında su ilave edilen metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST12)



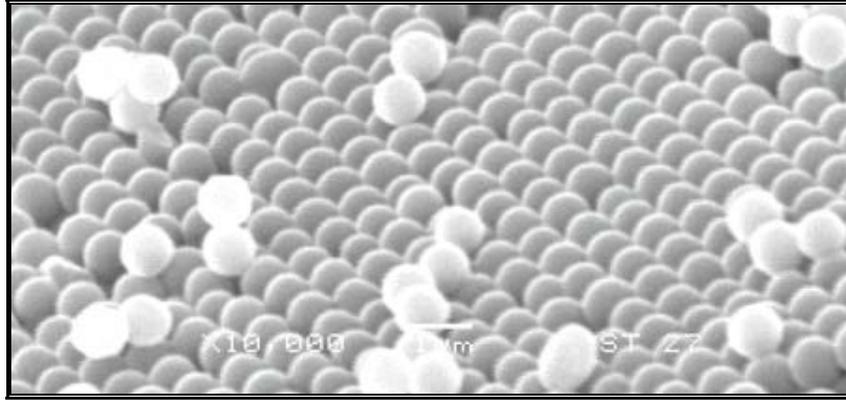
**Şekil 5.17.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS520) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak (a) %10 su ve (b) %15 su içerikli metanol-su, ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.



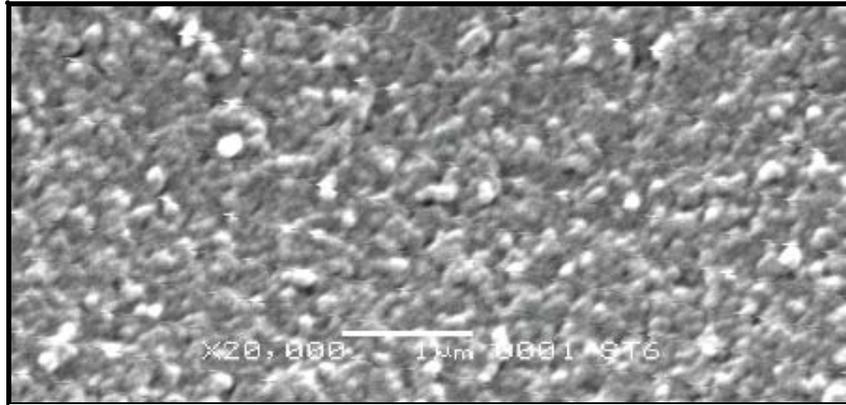
(a) %5 oranında su ilave edilen metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST26)



(b) %10 oranında su ilave edilen metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST27)

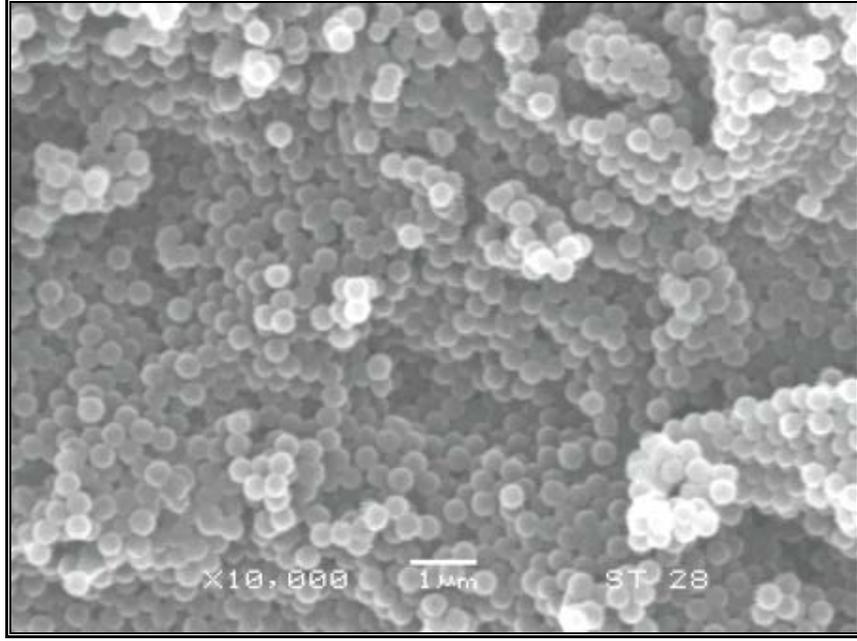


(c) %15 oranında su ilave edilen metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST6)

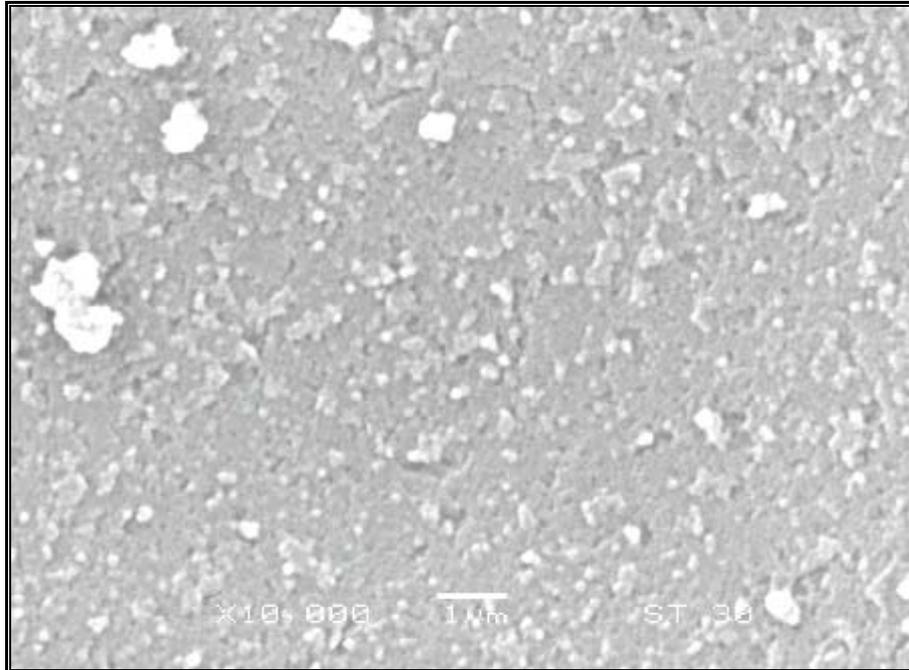


**Şekil 5.18.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS539) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak, (a) %5 su, (b) %10 su ve (c) %15 su içerikli metanol-su ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

(a) %10 oranında su ilave edilen Metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST28)



(b) %15 oranında su ilave edilen Metanol ortamında sentezlenen PS lateks (ST30)



**Şekil 5.19.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak Metanol-su a) %10 su, b) %15 su ortamlarında dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS latekslerinin SEM görüntüleri.

### 5.3.4. Stabilizör miktarının PS lateks çapı üzerine etkisi

Stirenin (3 ml) dispersiyon polimerizasyonunda, stabilizör miktarının parçacık büyüklüğü üzerine etkisi, farklı miktarlarda (0,325g, 0,500g, 0,675g) PDPA-*b*-PMEMA blok kopolimer (VBS538, VBS615) stabilizörü kullanılarak araştırılmıştır. Ortamda stabilizör konsantrasyonunun artmasıyla PS lateks çapının beklendiği gibi belirgin bir biçimde azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.5 ve Şekil 5.20).

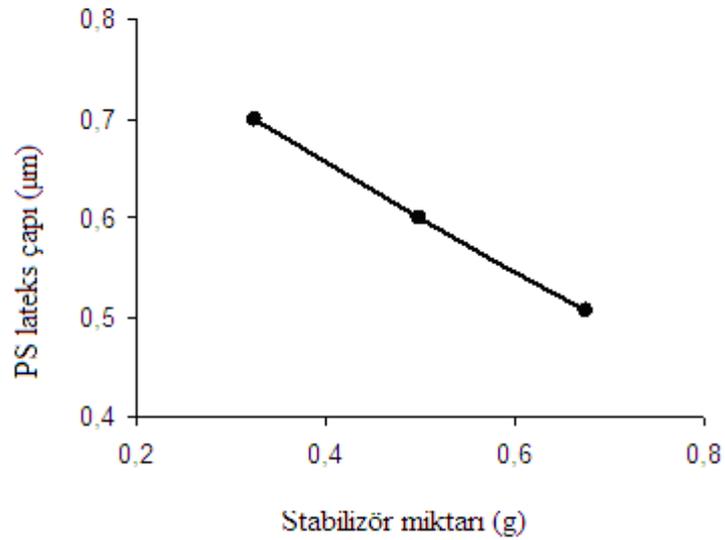
Dispersiyon polimerizasyonu stabilizör zincirleri çevresinde başlar ve ilerler. Çekirdeklenme süreci boyunca stabilizör zincirleri PS partiküllerinin büyümesi için bir iskelet yapı oluşturur. Artan stabilizör konsantrasyonu ile çekirdek sayısı artar ve buda çapı küçük olan ama daha fazla sayıda partikül oluşumuna neden olur (Şekil 5.21-5.22).

**Çizelge 5.5.** Metanol ortamında, farklı konsantrasyonlardaki PDPA-*b*-PMEMA (VBS538, VBS615) diblok kopolimer stabilizörleri kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları, partikül dağılımları (AIBN: 0,04 g, Metanol: 27 ml, S: 3 ml).

Reaksiyon kodu	Ortam Metanol/Su(v/v%)	Stabilizör PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Stabilizör kons. (gr)	Lateks $Z_{ave}$ ( $\mu$ m)	PDI
ST1	90/10	VBS538	0,325	0,700	0,03
ST2			0,500	0,600	0,02
ST3			0,675	0,506	0,24
ST31	90/10	VBS615	0,325	0,560	0,06
ST28			0,500	0,438	0,03
ST44	90/10	VBS615	0,325	0,518	0,05
ST45			0,500	0,450	0,08

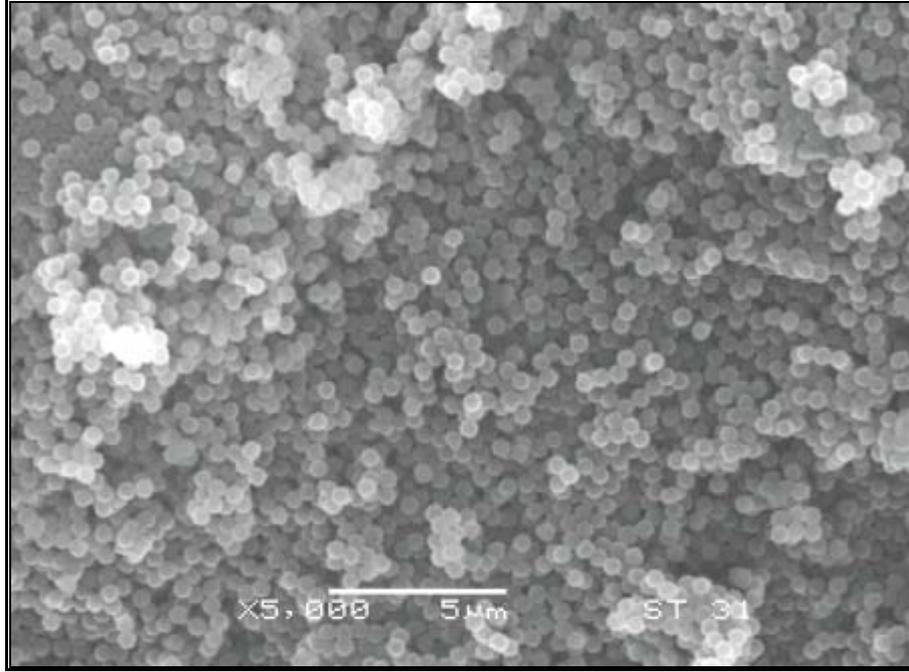
Stabilizör konsantrasyonunun artırılmasıyla parçacık boyutundaki azalma eğilimi bazı bilim adamları tarafından da gözlenmiştir (Dawkins and Taylor, 1979; Paine et al., 1990; Tuncel et al., 1993; Zhang et al., 2008). Daha fazla stabilizör daha büyük bir yüzey alanını stabilize edebileceği için, bu ters orantılı durum ortaya çıkmaktadır. Dawkins ve çalışma arkadaşları 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 (Dawkins and Taylor, 1979; Dawkins et al., 1987).

Zhang (2008) bir çalışmasında artan stabilizör konsantrasyonu ile dispersiyon ortamının vizkozitesinin artacağını ve bunun partikül collision için iyi bir direnç olacağını söylemektedir (Zhang et al., 2008).

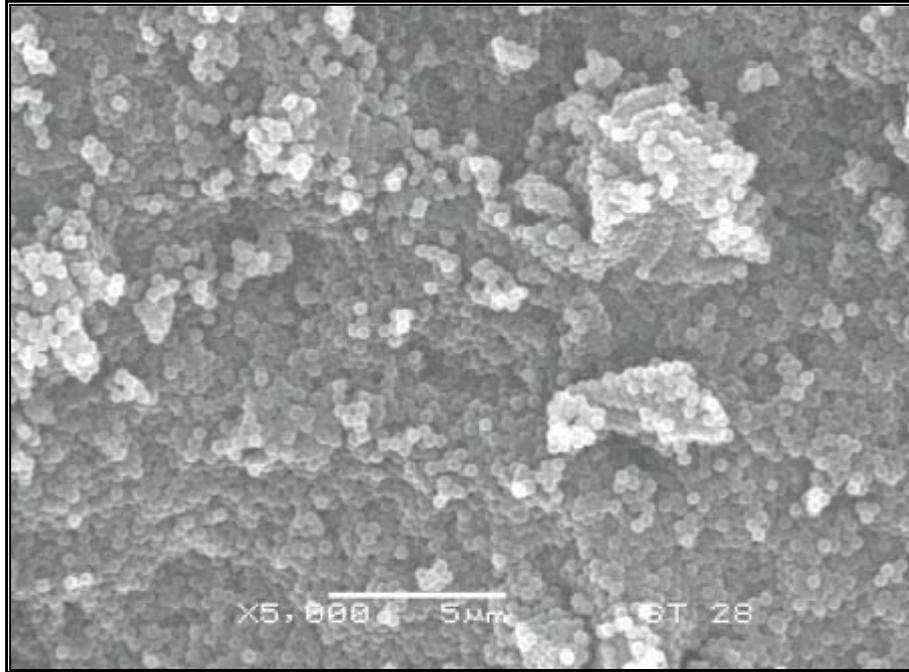


**Şekil 5.20.** Lateks parçacık büyüklüğü üzerine stabilizör miktarının (g) etkisi (VBS538 stabilizörü ile sentezlenen lateksler).

(a) ST31 PS lateks: Kullanılan stabilizör miktarı 0,325 g

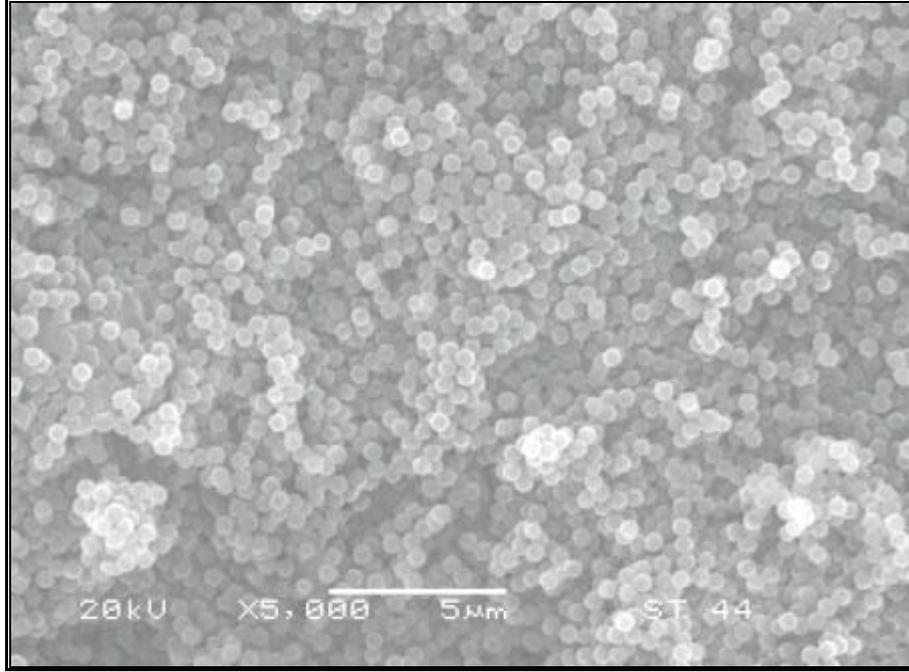


(b) ST28 PS lateks: Kullanılan stabilizör miktarı 0,500 g

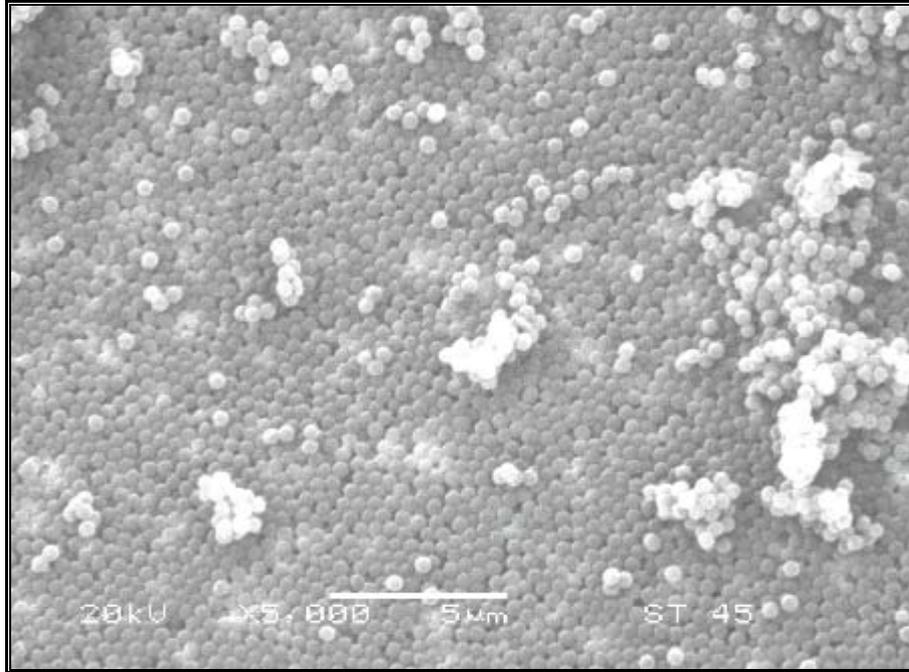


**Şekil 5.21.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörünün farklı miktarı (g) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.

(a) ST44 PS lateks: Kullanılan stabilizör miktarı 0,325 g



(b) ST45 PS lateks: Kullanılan stabilizör miktarı 0,500 g



**Şekil 5.22.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörünün farklı miktarı (g) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.

### 5.3.5. Başlatıcı miktarının PS lateks çapı üzerine etkisi

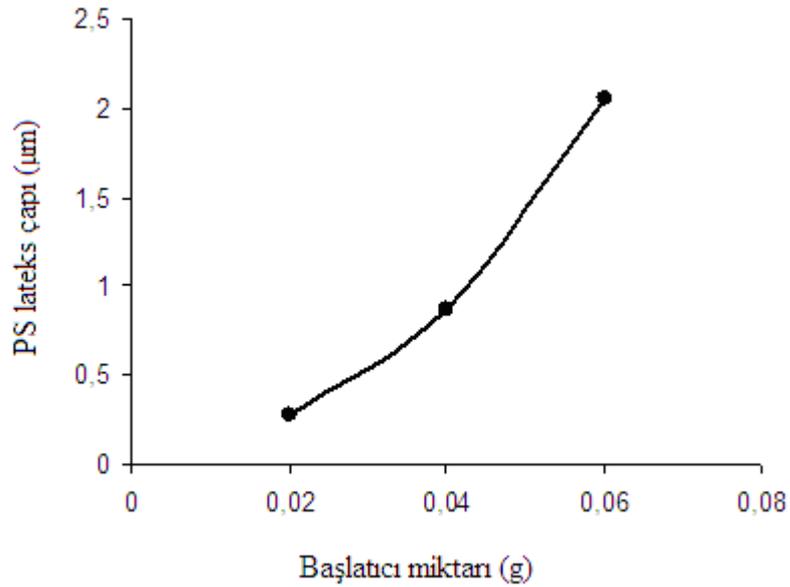
Dispersiyon polimerizasyonunda benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobutironitril (AIBN) gibi monomer fazında çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Çalışılan sistemlerde başlatıcı konsantrasyonu partikül ebatını büyük ölçüde kontrol edebilen bir değişken olarak görülmüştür. Ortalama partikül boyutunun başlatıcı derişiminin 0,4'üncü kuvveti ile orantılı olduğu saptanmıştır (Paine, et al, 1990).

Dispersiyon polimerizasyonunda, polimer zincirleri kritik bir molekül ağırlığına ulaştığında dispersiyon ortamında çözünmez hale gelirler ve çekirdeklenme veya faz dağılımı oluşur. Başlatıcı (AIBN) konsantrasyonu polimerin (PS) molekül ağırlığı ve dispersiyon ortamındaki çözünürlüğünü önemli derecede etkilemektedir. Bu çalışmada sabit stabilizör konsantrasyonu ve sabit Metanol/su oranı ile AIBN'in farklı miktarlarıyla bir seri deney yapılmış ve başlatıcı konsantrasyonunun PS lateks çapı üzerine etkisi araştırılmıştır. DLS sonuçları çizelge 5.6'da SEM görüntüleri ise şekil 5.24'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre artan başlatıcı konsantrasyonu ile PS lateks çapının arttığı görülmüştür (Şekil 5.23). Bu beklenen bir sonuçtur ve literatürle uyumludur (Ober et al., 1987; Yang et al., 1999; Zhang et al., 2008). Yüksek başlatıcı konsantrasyonu daha çok serbest radikal konsantrasyonuna sebep olacağından, polimerizasyon birim hacimde daha fazla radikal ile başlar. Buda dispersiyon ortamında daha iyi çözünebilen daha düşük molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek başlatıcı konsantrasyonu molekül ağırlığı fazla olan polimer zincirinin az oluşu nedeniyle daha az çekirdek oluşumuna sebep olur. Böylece daha az partikül oluşur fakat oluşan partiküllerin çapı daha büyüktür (Şekil 5.24).

**Çizelge 5.6.** Metanol/Su (90/10) ortamında, PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) diblok kopolimer stabilizörü ve farklı miktarlarda başlatıcı (AIBN) kullanılarak stirenin dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerinin ortalama çapları ve partikül dağılımları ( Metanol: 27 ml, S: 3 ml).

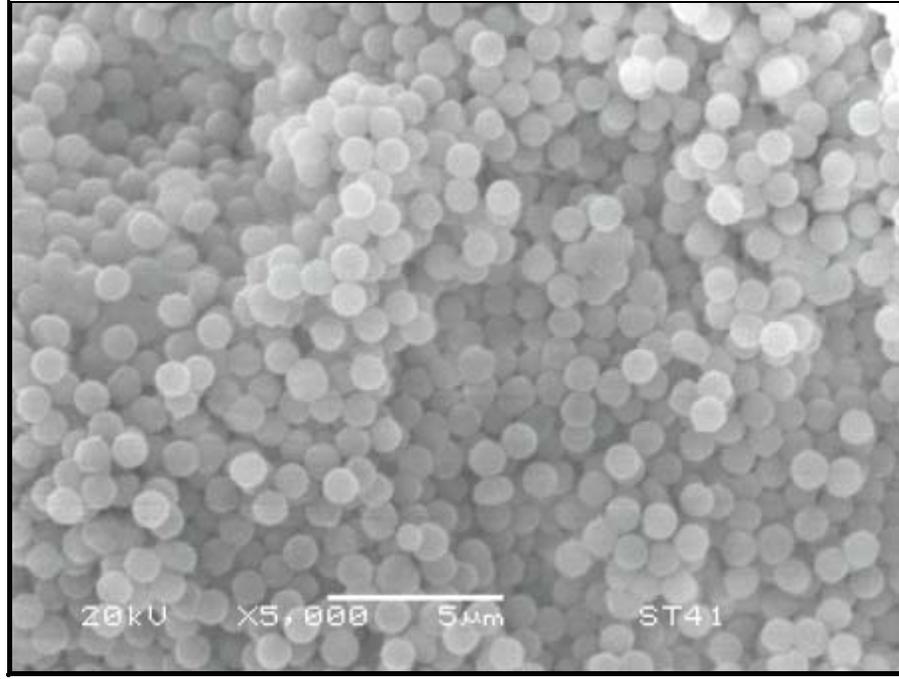
Reaksiyon kodu	Ortam Metanol/Su (v/v%)	Stabilizör PDPA- <i>b</i> -PMEMA	Başlatıcı AIBN (g)	Lateks $Z_{ave}$ ( $\mu\text{m}$ )	PDI
ST40	90/10	VBS615	0,02	0,284	0,24
ST41			0,04	0,872	0,06
ST42			0,06	2,050	0,26



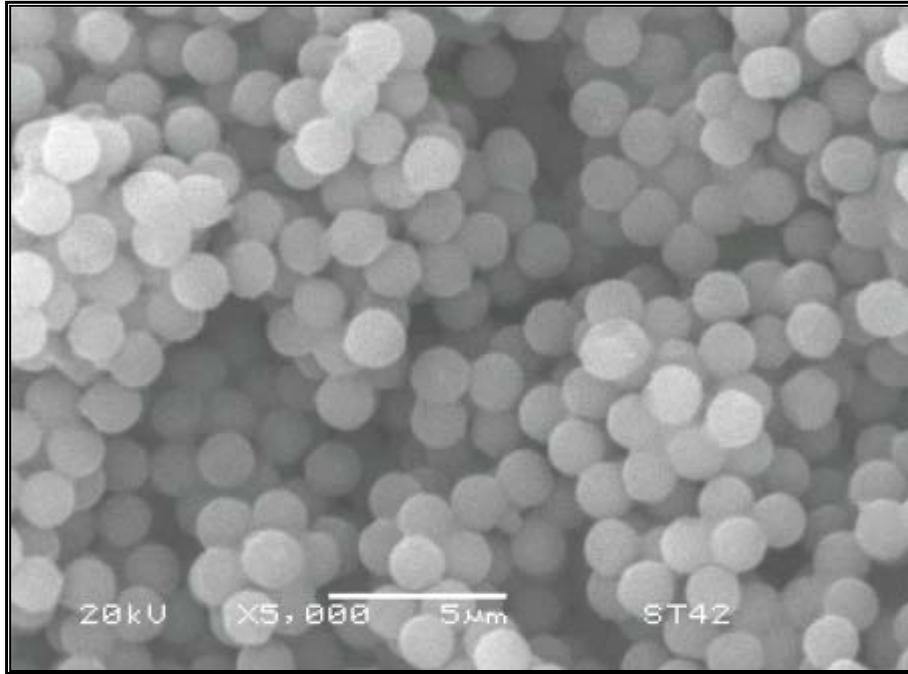
**Şekil 5.23.** Lateks parçacık büyüklüğü üzerine başlatıcı miktarının (g) etkisi.



(a) ST41 PS lateks: Kullanılan başlatıcı miktarı 0,04 g



(b) ST42 PS lateks: Kullanılan başlatıcı miktarı 0,06 g



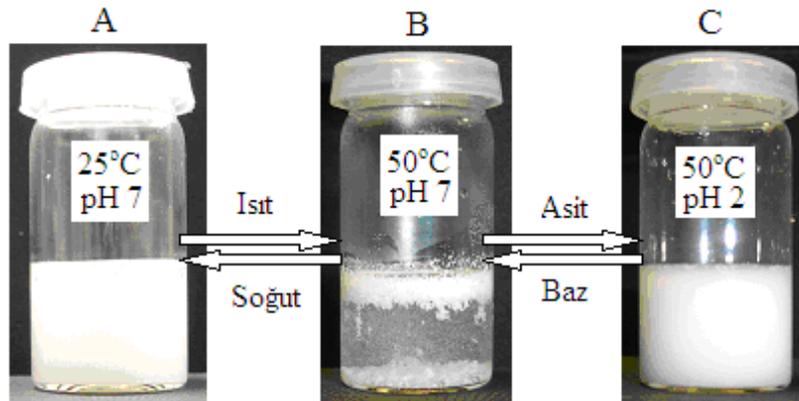
**Şekil 5.24** Farklı miktarlarda başlatıcı (AIBN) kullanılarak sentezlenen PS latekslerin SEM görüntüleri.

## 5.4. Uyarıya Duyarlı Yüzeyle Sahip PS Latekslerin Karakterizasyonu

### 5.4.1. Latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılıkları

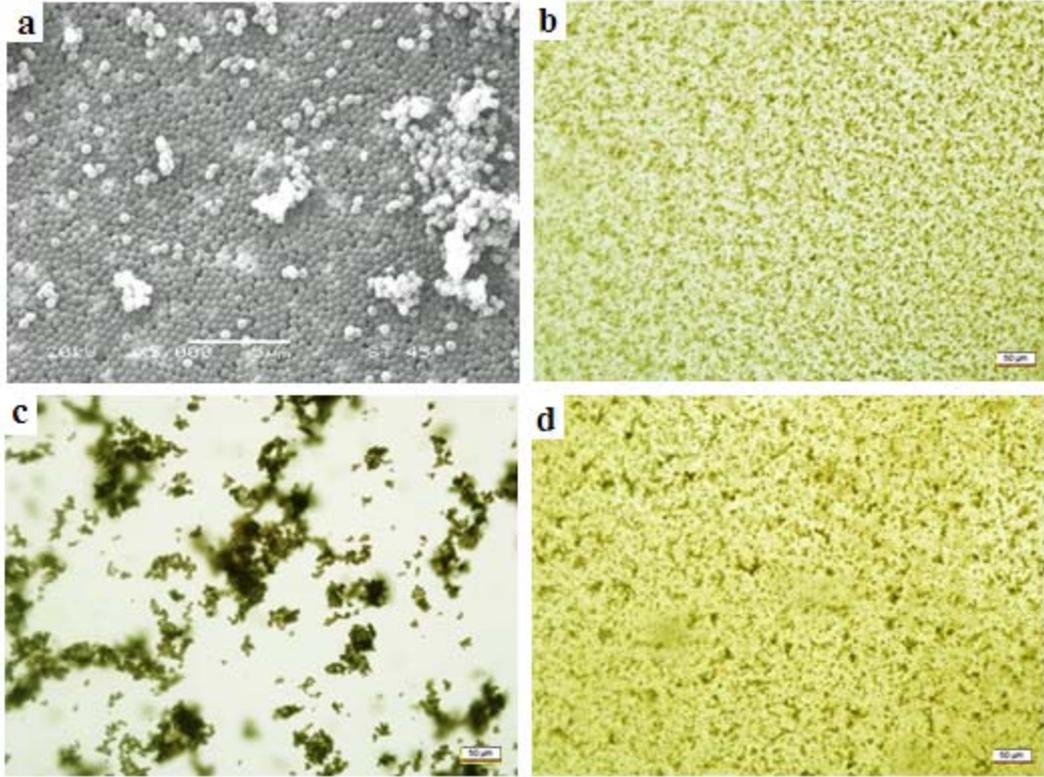
PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörü kullanılarak hazırlanan PS latekslerin %1'lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. PS lateksler su içerisinde kolloidal olarak dağılmaktadır (Şekil 5.25A). Oda sıcaklığındaki bu çözeltiye baz ilave edilerek pH 7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 5.25A'da görüldüğü gibi yüzeylelerinde PDPA-*b*-PMEMA bulunan PS lateksler nötr pH değerinde oda sıcaklığında su içerisinde kolloidal bir dağılım sergilemektedir. Fakat pH sabit kalmak şartıyla (pH:7) ortamın sıcaklığı artırıldığında (50°C) lateks yüzeyinde bulunan PMEMA sıcaklık etkisiyle dehidrate olmakta ve bundan dolayı PS lateksler sulu çözeltide agregat oluşturarak topaklanmaktadır (Şekil 5.25B). Bu defa sıcaklık sabit kalmak koşuluyla (50°C) ortamın pH'ı düşürüldüğünde (pH 2) ise PMEMA'nın yapısında bulunan azot protonlandığından tekrar çözünür konuma geçmektedir. Böylece PS lateksler su içerisinde tekrar kolloidal olarak dağılmaktadırlar(Şekil 5.25C).

Bahsedilen sistem (aşağıda görüldüğü gibi) tamamıyla tersinirdir. Yani sıcaklık etkisiyle oluşan topaklanma (B), sistemin tekrar oda sıcaklığına soğutulmasıyla dağıtılabilmekte ve koloidal kararlılık sağlanabilmektedir(A). Aynı şekilde C konumunda sisteme baz ilave edilerek pH 7'ye çekilirse tekrar topaklanma ve çökme gözlenebilmektedir.



**Şekil 5.25.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST45).

Sıcaklık ve pH duyarlılığı dijital fotoğraflarla gösterilen ST45 PS lateksinin çözelti içerisinde dağılımları hakkında genel anlamda bilgi vermesi açısından kurutulmuş PS lateksin SEM görüntüsü yanında, çözeltilerin (şişelerdeki A, B ve C) fotomikroskop (DP 72 dijital kamera ekli Olympus BX-50) görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.26).



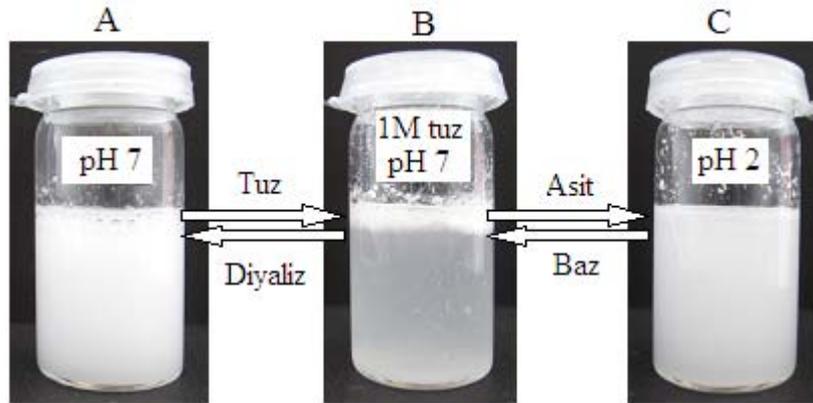
**Şekil 5.26.** a) PDPA-*b*-PMEMA stabilize PS latekslerin (ST45) SEM görüntüsü (skala 5μm), b-d fotomikroskop çözeltiden görüntüleri skala 50 μm, b) 25°C pH 7 (şişe A), c) 50 °C pH 7 (şişe B) ve d) 50 °C pH 2 (şişe C) de PS lateksin sulu çözeltisi (şişeler için bakınız Şekil 5.25).

Şekil 5.26a'da lateksin SEM görüntüsünden partiküllerin küresel ve monodispers olduğu görülmektedir. b-d PS lateksin sulu dispersiyonlarının fotomikroskop görüntülerinden başta homojen bir dağılım içinde olan partiküllerin(b) sıcaklık artışı ile birleşerek topaklandığı (c) , pH 2 olarak ayarlandığında ise topaklanmanın ortadan kalktığı(d) ve b konumuna benzer bir dağılımın olduğu açıkça görülmektedir.

#### 5.4.2. Latekslerin tuz ve pH duyarlılıkları

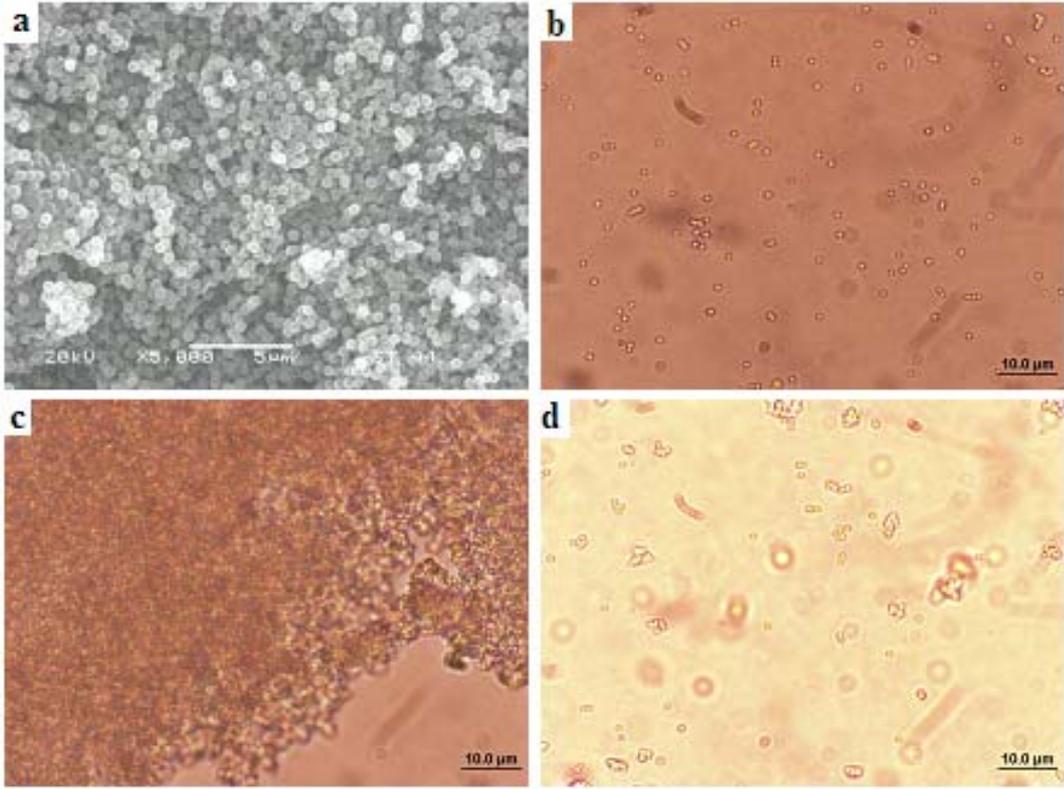
Latekslerin tuz ve pH duyarlılığını gözlemlemek için %1'lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. PS lateksler pH 7 oda sıcaklığında su içerisinde kolloidal olarak dağılmaktadır (Şekil 5.27A). pH 7'de oda sıcaklığındaki ilk çözeltiliye elektrolit (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eklendiğinde lateks yüzeyinde bulunan PMEMA blok sulu ortamda hızla dehidrate olmaktadır. Buna bağlı olarak PS lateks su içerisinde topaklanarak faz ayrımı meydana gelmektedir (Şekil 5.27B). Tuz varlığında ortama asit ilave edildiğinde ise (pH 2) PMEMA blok protonlanarak çözünür konuma geçer ve PS lateksler tekrar kolloidal olarak dağılmış olur (Şekil 5.27C).

Aşağıda görüldüğü gibi sistem tersinirdir. Bu nedenle tuz etkisiyle oluşan topaklanma (B), sistemin diyaliz edilmesiyle dağıtılabilmekte ve koloidal kararlılık sağlanabilmektedir(A). Aynı şekilde C konumunda sisteme baz ilave edilerek pH 7'ye çekilirse tekrar topaklanma ve çökme gözlenebilmektedir(B).



**Şekil 5.27.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık ve pH duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST44).

PS lateksin tuz ve pH duyarlılığının incelenmesinde SEM görüntüsü yanında, çözeltilerin (Şekil 5.27 şişelerdeki A, B ve C) fotomikroskop (DP 70 dijital kamera ekli Olympus BH-2) görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.28).

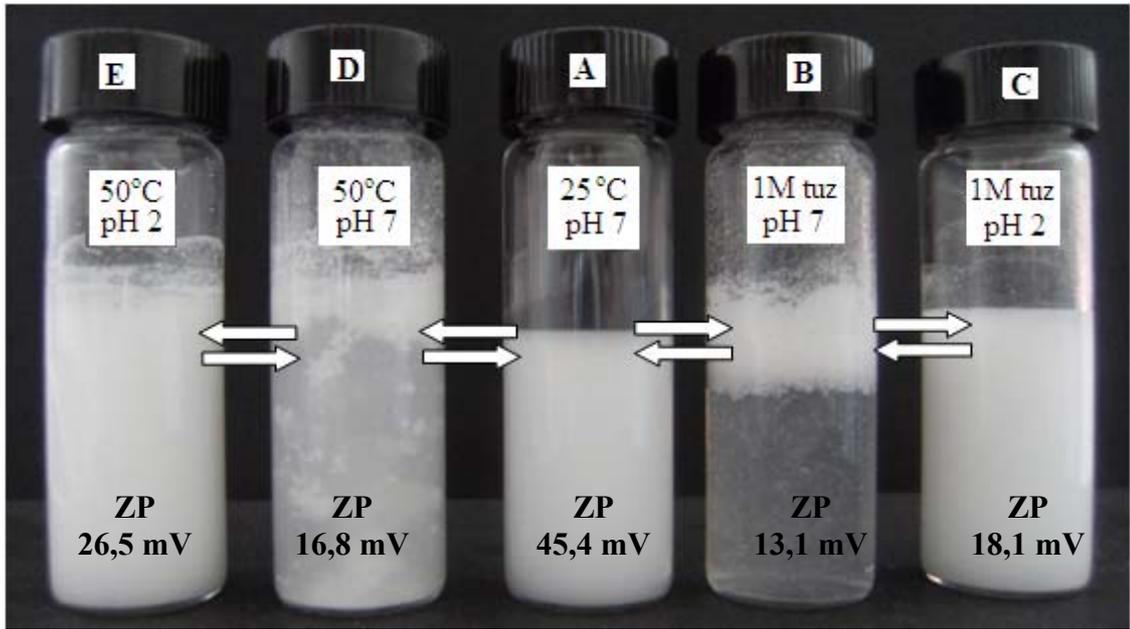


**Şekil 5.28.** a) PDPA-*b*-PMEMA stabilize PS latekslerin (ST44) SEM görüntüsü (skala 5µm), b-d oda sıcaklığında fotomikroskop çözültiden görüntüleri skala 10µm, b) pH 7 (şişe A), c) Tuz, pH 7 (şişe B) ve d) Tuz ve pH 2 (şişe C) de PS lateksin sulu çözültisi (şişe kodları için bakınız Şekil 5.27).

Şekil 5.28 a'da lateksin SEM görüntüsünden partiküllerin küresel ve tek ebat dağılımlı olduğu görülmektedir. b-d PS lateksin sulu dispersiyonlarının fotomikroskop görüntülerinden başta homojen bir dağılım içinde olan partiküllerin(b) tuz ilavesi ile birleşerek topaklandığı (c) , pH 2 olarak ayarlandığında ise protonlanmadan dolayı topaklanmanın ortadan kalktığı(d) ve b konumuna benzer bir dağılımın oluştuğu ancak parçacıkların ilk konumdan(b) biraz büyük olduğu görülmektedir.

### 5.4.3. Latekslerin sıcaklık-, pH- ve tuz-duyarlılıkları

Burada örnek bundan önceki iki bölündeki gibi hazırlanmış ve aynı anda tüm duyarlılıklar (sıcaklık-, pH- ve tuz-) incelenmiştir (Şekil 5.29). Sıcaklık ve pH duyarlılıkları için DLS ve UV'den yararlanılmıştır. Bunlara ek olarak oluşturulan her bir sistemin zeta potansiyeli ölçülmüş ve sistem kararlılığı hakkında bilgi edinilmiştir.

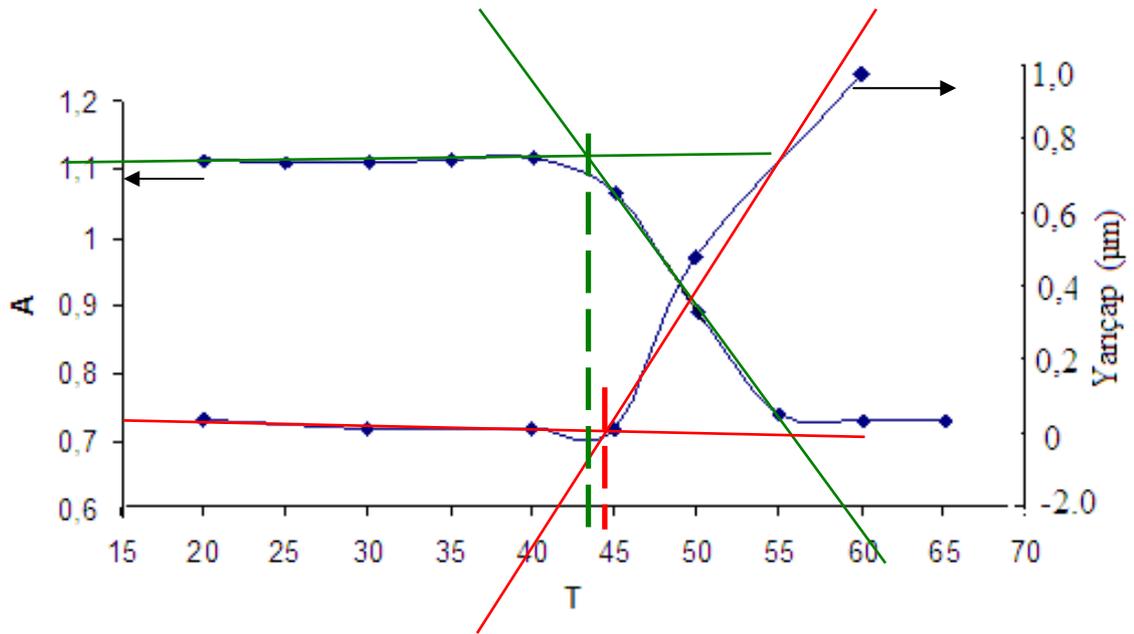


**Şekil 5.29.** PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin, alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilen PS latekslerin sıcaklık-, pH- ve tuz-duyarlılığını gösteren dijital fotoğraflar (ST53).

Hazırlanan PS lateks (ST53) örneği, 5.4.1 ve 5.4.2 başlıkları altında anlatıldığı gibi incelenmiş ve aynı sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 5.29'da A,B,C,D,E sistemlerinde sıcaklık-, pH- ve tuz- etkisine sistemin verdiği cevaplar tersinir olarak görülmektedir. Yukarıda oluşturulan 5 sistem için zeta ölçümleri alınmış ve ölçüm sonuçları şekil üzerinde verilmiştir. Buna göre A sistemi için okunan değer stabilizasyonun iyi olduğunu ve koloidal bir kararlılık olduğunu, çökme eğiliminin olmadığını gösterirken B ve D sistemleri bunun tam tersi olup düşük ZP sahipler ve çökme eğiliminde oldukları bu değerlerden okunabilmektedir. E ve C sistemleri her ne kadar A sistemine

benzer görünsede aslında kararlılıklarında (stabilizasyonda) azalma olduğu (A'ya göre) ve çökme eğiliminde oldukları (D ve B'den az) anlaşılmaktadır.

PS lateks partiküllerinin sıcaklık duyarlılığı, UV spektrofotometresi ile 500 nm dalga boyunda incelenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan örneklerin çözeltileri, su ile derisimleri 0.1 mg/ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Absorbans değerleri, 20 °C' dan 65 °C'e kadar her 5 °C artış için kaydedilmiştir (Şekil 5.30).

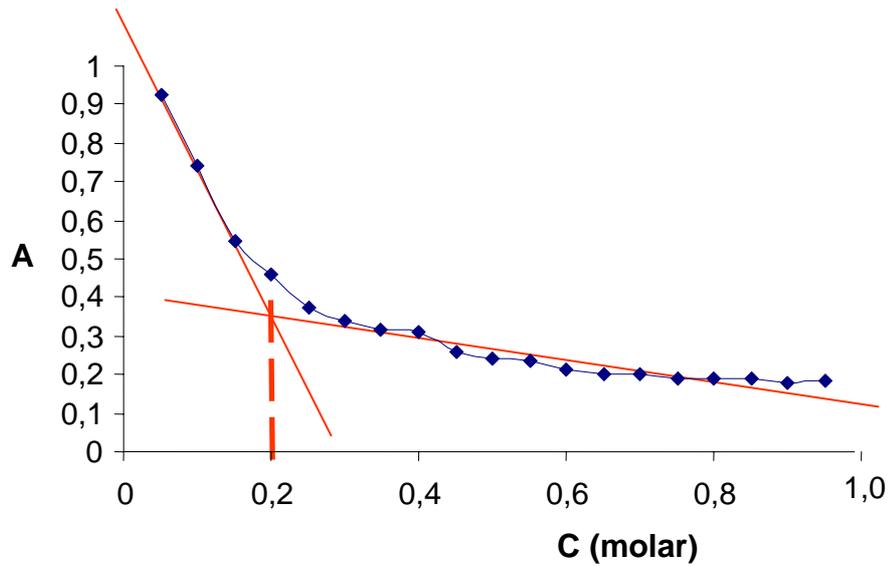


**Şekil 5.30.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) sıcaklık ile absorbans ve ebat değişimleri (Şekil 5.29 AD faz geçiş sıcaklığı 44 °C).

Sıcaklığa bağlı tersinir faz geçisi, sulu çözeltilerde hidrofilik yapıdan, hidrofobik yapıya makromoleküler geçişin bir sonucudur. PS lateks çözeltisinin sıcaklığı LCST değerinin üzerine çıkartıldığında, kopolimerdeki hidrofobik gruplar çözünmez agregatların oluşumuna neden olur ve polimer zincirleri ayrı bir faz halinde sulu çözeltilerden ayrılır. Bu faz ayrımının gözlenmeye başladığı noktada absorbansda ani değişim gözlenir bu sıcaklık duyarlılığının bir göstergesidir. Şekil 5.30'a bakıldığında ~ 42,5 °C'de absorbansda ani düşüşün başladığı ve 55 °C'den sonra ise absorbans değerinin sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum bize 42,5 °C'de agregatların oluşmaya başladığını ve faz ayrımının başladığını göstermektedir. Bu örneğimizde oluşan

agregatlar dahada büyüyerek ya çökerler, ya da çözeltinin yüzeyinde toplanırlar. Sonuçta çözelti ilk durumdan daha berrak halde olacağından absorbands değeri azalacaktır (42-55 °C).

Aynı örnek için partiküllerin, ortalama ebat ve ebat dağılımları sabit pH (7,0) değerinde 20 °C' dan 60 °C'e kadar 10 °C artış sıcaklığında DLS yöntemi ile incelenmiştir (Şekil 5.30). DLS'den alınan sonuçlara göre ~ 45 °C'de yarıçapta ciddi artış başladığı ve artışın 60 °C'e kadar devam ettiği görülmektedir. Bu veriler UV sonuçlarını destekler niteliktedir. Bu sıcaklık faz ayrımının oluştuğu sıcaklığa çok yakındır ve oluşan topaklanmalardan dolayı yarıçap 10000 nm' lere kadar çıkmaktadır.

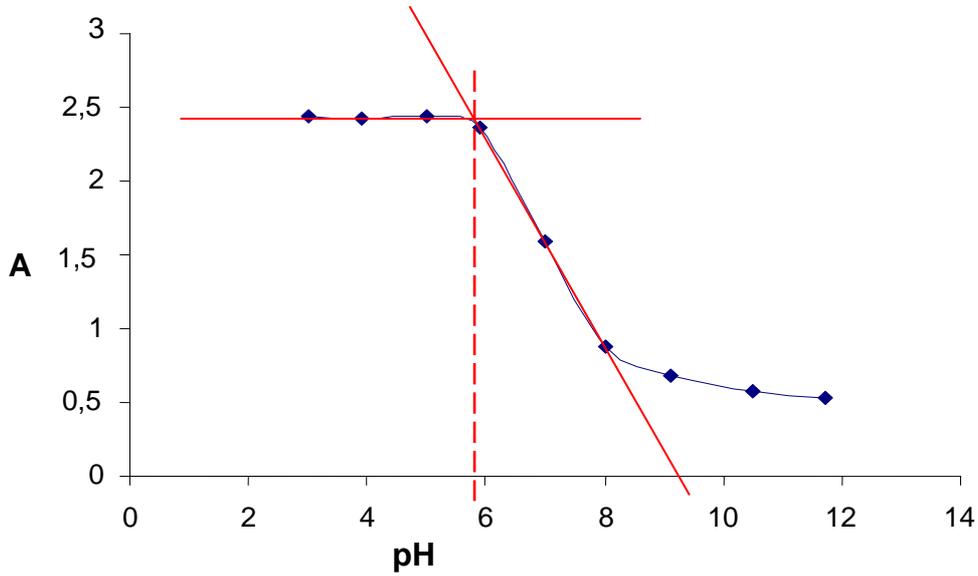


**Şekil 5.31.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) tuz konsantrasyonu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ile absorbands değişimi (Şekil 5.29 AB faz geçiş tuz konsantrasyonu 0,2 M) .

PS lateks partiküllerinin tuz ve pH duyarlılıklarının tespit edilmesi amacı ile de benzer UV spektrofotometresi ve DLS ölçümleri yapılmış ve faz geçişleri esnasında UV absorpsiyonunda ve ışık saçılımlarında ciddi değişimler gözlenmiştir. PS lateks



çözeltisine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilavesi 0,2 M düzeyine ulaştığında absorbans değişiminde ciddi kırılma gözlenmektedir ki bu değişim lateks topaklanması başlangıcı olarak nitelendirilir. O nedenle Şekil 5.29 AB faz geçişi için gerekli kritik tuz konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan absorbans ölçümleri Şekil 5.31’de verilmiştir. Absorbans-tuz konsantrasyonu eğrisinde kırılmanın gözleendiği 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu lateks çökmesi veya topaklanması için ortamda gerekli olan kritik tuz konsantrasyonu (ktk) olarak ifade edilebilir.



**Şekil 5.32.** PDPA-*b*-PMEMA (VBS615) stabilizörü kullanılarak elde edilen PS lateksin (ST53) 1,0 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  varlığında ve oda sıcaklığında pH ile absorbans değişimi (Şekil 5.29 BC faz geçiş pH 5,85).

Seyreltik PS lateks dispersiyonuna 1,0 M olacak şekilde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek pH 3,0'aya arlanmış ve dispersiyonun absorbans değerleri pH 12'ye kadar izlenerek Şekil 5.32 eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen eğrinin yüksek absorpsiyondan pH 5,85 ten itibaren ani düşüş PS latekslerin kararlılıklarını yitirmesi ve topaklanarak faz artımı göstermeleri sonucu ortam geçirgenliğinin artışındandır. Dolayısıyla bu faz ayrımının veya çökelmenin başladığı pH olan pH 5,85 kritik çökelme pH değeri olarak ifade edilebilir.

Özetle, sentezlenen uyarıya duyarlı PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer ile stabilize edilen PS lateksler ortam pH'ına, sıcaklığına ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak tersinir dağılma-çökelme ile duyarlılık göstermektedir. Literatürde bu tür üç etkiye birden duyarlılık gösteren bir yüzeye sahip lateks rapor edilmemiş olup, oldukça potansiyel vaat eden bir lateks sentezi tarafımızdan gerçekleştirilmiştir. Yakın gelecekte bu latekslerin uygulama çalışmalarına ağırlık verilerek konu daha ileri düzeyde ele alınacaktır.

## 6. GENEL SONUÇLAR

Aşağıda uyarıya duyarlı yüzeye sahip uniform PS lateks partiküllerinin farklı yöntemler ile yapılan karakterizasyonları kapsamında elde edilen sonuçlar toplu bir şekilde verilmektedir.

- PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerleri GTP kimyası kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.  $M_n$  ve  $M_w/M_n$  değerleri GPC ile komonomer oranları ise proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir (Çizelge 5.1).
- Sentezlenen PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerler stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak başarı ile kullanılmış ve mükemmel ebat dağılımlı lateksler elde edilmiştir.
- Yeni tip bir stabilizör olarak PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörleri ile yapılan bu çalışmalar sonucunda tüm latekslerin oldukça monodispers yapıda oldukları ve DLS ile SEM analizi sonuçlarının birbirleri ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir.
- Elde edilen PS lateksler oldukça dar partikül dağılımlı olup DLS ile belirlenen PDI değerleri 0,1'in altındadır ve latekslerin çapları 80 nm-4114 nm ebat aralığında değiştiği belirlenmiştir.
- PS latekslerin ebatları yaklaşık 4000 nm'ye kadar alkol ortamına ilave edilecek su miktarı ile ayarlanabilmektedir.
- PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer stabilizörü ile stabilize edilen PS latekler pH, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi üç farklı çevresel uyarıya duyarlılık göstermektedir.

- Lateks ebat ve ebat dağılımları üzerine, stabilizörün mol ağırlığı ( $M_n$ ), stabilizör miktarı, farklı alkoller ve alkol/su oranı, başlatıcı miktarı değişiminin etkileri sistematik olarak çalışılmıştır.
- Stabilizör mol ağırlığı artışı ile PS lateks çapının da arttığı gözlenmiştir.
- Blok kopolimer stabilizörün konsantrasyonu arttırıldığında, daha büyük bir yüzey alanı stabilize edildiğinden parçacık çapında belirgin bir biçimde azalma göstermiştir.
- Sentez ortamı olarak kullanılan saf alkolün cinsi (metanolden bütanole doğru) değiştirildiğinde PS lateks çapında  $0,518 \mu\text{m}'$  den  $2,400 \mu\text{m}'$ ye artış gözlenmiştir. Burada maksimum parçacık çapı *n*-bütanol ortamında elde edilmiş ve ortamın polarlığı azaldıkça literatürle uyumlu olarak parçacık ebatının arttığı görülmüştür.
- Polimerizasyon ortamına farklı oranlarda su ilave edildiğinde; su miktarı ile PS latekslerin arasında ters orantı olduğu, artan su miktarı ile PS lateks çapında ciddi düşüş olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla alkol/su oranı ayarlanarak PS lateks çapı istenilen ebata ayarlanabilmektedir.
- Polimerizasyon farklı miktarlarda başlatıcı kullanılarak yapıldığında; başlatıcı miktarının artması ile reaksiyon ortamında bulunan serbest radikallerin artmasına bağlı olarak, partiküllerin ebatında artma tespit edilmiştir.
- PS latekslerin çoklu uyarılara duyarlılığı, UV, DLS, zetapotansiyometre ve fotomikroskop ile incelenmiştir.
- Yüzeylerinde PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimer bulunan PS lateksler nötr pH değerinde oda sıcaklığında su içerisinde kollaidal bir dağılım sergilemektedir.

- pH sabit kalmak şartıyla (pH:7) ortamın sıcaklığı arttırıldığında (50°C) lateks yüzeyinde bulunan PMEMA sıcaklık etkisiyle dehidrate olmakta ve bundan dolayı PS lateksler sulu çözeltide agregat oluşturarak topaklandığı çekilen dijital fotoğraflarından ve fotomikroskop görüntülerinden açıkça görülmektedir.
- Sıcaklık etkisiyle oluşan topaklanmanın sistemin tekrar oda sıcaklığına (25 °C) soğutulmasıyla dağıldığı ve eski koloidal kararlılığına ulaştığı gözlenmiştir.
- Sıcaklık sabit kalmak koşuluyla (50°C) ortamın pH'ı asit ilavesiyle düşürüldüğünde (pH 2) PMEMA'nın yapısında bulunan azot protonlandığından, oluşan topaklar bu durumda dağılarak tekrar çözünür konuma geçtiği ve böylece PS latekslerin su içerisinde tekrar tersinir olarak koloidal dağıldığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Sıcaklık etkisiyle oluşan agregatların asit ilavesiyle dağıtılarak oluşturulan koloidal sisteme baz ilave edilerek pH 7'ye çekildiğinde tekrar topaklanma ve çökme gözlenmiştir.
- pH 7'de oda sıcaklığındaki PS lateks çözeltiye elektrolit (1,0 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eklendiğinde lateks yüzeyinde bulunan PMEMA blok sulu ortamda hızla dehidrate olmaktadır. Buna bağlı olarak lateks parçacıklarının su içerisinde topaklanarak faz ayırımına sebep oldukları belirlenmiştir.
- Tuz etkisiyle oluşan topaklanmayla faz ayırımı, sistemin diyaliz edilmesiyle dağıtılabilmekte ve koloidal kararlılık sağlanabilmektedir.
- Tuz etkisiyle topaklanarak faz ayırımının gözlendiği sisteme asit ilave edildiğinde (pH 2) PMEMA bloğun protonlanmasıyla PS latekslerin tekrar koloidal sistemi oluşturduğu görülmüştür.
- pH 2 ve tuzun bulunduğu koloidal sisteme baz ilave edilerek pH 7'ye çekilirse tekrar topaklanma ve çökme gözlenebilmektedir.

- Sıcaklık-, pH-, tuz- etkisiyle uyarılan sistemde, bu uyarılara cevaben meydana gelen değişimlerin yapılan uygulamalarla tersinir olduğu belirlenmiştir.

Kritik değerler:

- Oda sıcaklığında nötral PS dispersiyonundan PS latekslerin çökmesi veya faz ayrımına uğraması için ortamda gereken kritik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu 0,2 M olarak belirlenmiştir.
- Oda sıcaklığında 1,0 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  varlığında PS dispersiyonundan PS latekslerin çökmesi veya faz ayrımına uğraması için kritik pH 5,85 olarak belirlenmiştir.
- Nötral pH PS lateks dispersiyonu ısıtıldığında, hem DLS hem de UV ölçümlerinden, latekslerin topaklanma ile faz ayrımı gösterdiği sıcaklık 43-45 °C arası olarak belirlenmiş ve kritik çökme-topaklanma sıcaklık ortalama 44 °C olarak belirlenmiştir.
- Zeta potansiyel ölçümlerine göre, oda sıcaklığındaki nötr PS lateks sulu çözeltisi (A) için okunan ZP değeri yüksek olup stabilizasyonun iyi olduğu ve çökme eğiliminin olmadığı, bu örneğin 50 °C'e ısıtılmış hali (D) ve 1M tuz eklenmiş hali (B) düşük ZP sahip olup çökme eğiliminde oldukları, B ve D örneklerinin pH'ı 2'ye ayarlanarak oluşturulan sistemlerin (E ve C) ise kararlılıklarında (stabilizasyonda) azalma olduğu (A'ya göre) ve çökme eğiliminde oldukları anlaşılmıştır (değerler için bakınız Şekil 5.29).

## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmed, S. F. and Poehlei, G. W., 1997, Kinetics of Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol. 2. Model Validation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2605-2615.
- Almog, Y., Reich, S., and Levy, M., 1982, Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process, *Br. Polym. J.*, 14, 131-136.
- Ainsworth, C., Chen, F. and Kuo, Y.N, 1972, Ketene alkyltrialkylsilyl acetals: synthesis, pyrolysis and NMR studies, *J. Organomet. Chem.*, 46, 59-71.
- Arshady, R., 1992, Suspension, emulsion and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid Polymer Science*, 270, 8, 717-732.
- Bae, Y.H., Okano, T., Hsu, R. and Kim, S.W., 1987, Thermosensitive polymers as on-off switches for drug release, *Macromol Rapid Commun*, 8, 481-485.
- Bae, Y.H., Okano, T. and Kim, S.W., 1990, Temperature dependence of swelling of crosslinked poly(N,N'-alkyl substituted acrylamides) in water, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 28, 923-936.
- Baines, F. L., 1995, Water-soluble hydrophilic-hydrophobic block copolymers, Sussex Üniversitesi, Doktora Tezi, İngiltere, 133p.
- 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.
- 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.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Barrett, K. E. J., 1975, Dispersion polymerization in organic media, Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 322 p.
- Bokias, G., Staikos, G. and Illiopoulos, I., 2000, Solution properties and phase behaviour of copolymers of acrylic acid with *N*-isopropylacrylamide: the importance of the intrachain hydrogen bonding *Polymer*, 41, 7399-7405.
- a) Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1997, *Chem. Comm.*, 671-2. (b) Bütün, V., Bennett, C.E. Vamvakaki, M. Lowe, A.B. Billingham N.C. and Armes, S.P., 1997, *J. Mater. Chem.*, 7(9), 1693.
- Bütün, V., Vamvakaki, M. Billingham N.C. and Armes, S.P., 2000, *Polymer*, 41, 3173-3182.
- Bütün, V., 1999, Synthesis, characterisation and evaluation of novel methacrylate-based water-soluble block copolymers, Sussex Üniversitesi, Doktora Tezi, İngiltere, 182p.
- Bütün, V. and Armes, S.P., 2001, Stimuli-Responsive Water Soluble ve Amphiphilic Polymers, ACS symposium Series 780, Edited by C. L. McCormick, American Chemical Society.
- Bütün, V., Armes S.P. and Billingham, N.C., 2001, *Polymer*, 42, 5993.
- Bütün, V., Sönmez, Ş., Yarılgan, S., Taktak, F. F., Atay, A. and Bütün, S., 2008, Micelles and 'reverse micelles' with a novel water-soluble diblock copolymer, *Polymer*, 49,4057–4065.
- Chen, D., Liu, X., Yue Y., Zhang W. and Wang, P., 2006. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salt solution, *European Polymer Journal*, 42, 1284–1297.
- Chen, Y., and Yang, H. W., 1992, Hydroxypropyl cellulose (hpc)-stabilized dispersion polymerization of styrene in polar-solvents - effect of reaction parameters, *J. Polym. Sci., Part A*, 30,13, 2765-2707.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- (a) Chen, G.H. and Hoffman, A.S., 1995, Temperature-induced phase transition behaviors of random vs. graft copolymers of N-isopropylacrylamide and acrylic acid, *Macromol Rapid Commun*, 16, 175-182.
- (b) Chen, G.H. and Hoffman, A.S., 1995, A new temperature- and pH-responsive copolymer for possible use in protein conjugation, *Macromol Chem. Phys.*, 196, 1251-1259.
- Cho, M.S., Song, B.K. and Yoon, K.J., 2002. Flocculation characteristic of copolymer acrylamide and Quaternary Ammonium cationic Monomer (Running) Flocculation by Cationic polyacrylamide, *J. Ind. Eng. Chem.*, 8,2,131-137.
- Choi, J., Kwak, S.Y., Kang, S., Lee, S.S., Park, M., Lim, S., Kim, J., Choe, C.R. and Hong, S. I., 2002, Synthesis of Highly Crosslinked Monodisperse Polymer Particles: Effect of Reaction Parameters on the Size and Size Distribution, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40, 4368–4377.
- Covolán, V. L., D'Antone, S., Ruggeri, G., and Chiellini, E., 2000, Preparation of aminated polystyrene latexes by dispersion polymerization, *Macromolecules*, 33, 6685-6692.
- 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.
- Dowding, P. J. and Vincent, B., 2000, Suspension polymerization to form polymer beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161, 259-269.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Feil, H., Bae, Y.H., Feijen, J. and Kim, S.W., 1993, Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers, *Macromolecules*, 26,2496-2500.
- Foye, W.O., 1989, *Principles of Medicinal Chemistry*, 3rd Ed., Lea &Feiger, Philadelphia, PA, USA, 641-647.
- Filipcei, G., Fehér, J. and Zrinyi, M., 2000, "Electric field sensitive neutral polymer gels", *Journal of Molecular Structure*, 554:109-117.
- Firestone, B.A. and Siegel, R.A., 1991, Kinetics and mechanisms of water sorption in hydrophobic, ionizable copolymer gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43,901-914.
- Gabaston, I. L., Jackson, R. A., and Armes, S. P., 1998, Living free-radical dispersion polymerization of styrene, *Macromolecules*, 31, 2883-2888.
- Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K., 1993, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 26(11), 2987-2988.
- Godbey, W.T. and Mikos, A.G., 2001, Recent progress in gene delivery using non-viral transfer complexes, *J. Control Release*, 72, 115-125.
- 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.
- 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Hertler, W.R., RajanBabu, T.V., Ovenall, D.W., Reedy, G.S. and Sogah, D.Y., 1988, Group transfer polymerization with polyunsaturated esters and silyl polyenolates, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5841-5853.

Hertler, W.R., 1994, *Macromol. Synmp.*, 88, 55.

Hoffman, A.S., 1987, Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics, *Journal of Controlled Release*, 6, 297-305.

Horak, D., Krystufek, M., Spervack, J., 2000, Effect of reaction parameters on the dispersion polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 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.

Hukkanen, E.J., and Braatz, R.D., 2005, “Identification of Particle-Particle Interactions in Suspension Polymerization Reactors”, 2005 American Control Conference, Portland, or, USA.

Jenkins, A.D., Maxfield, D., Dos Santos, C.G., Walton, D.R.M., Stejskal, J. And Kratochvil, P., 1992, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 13, 61.

Justynska J., 2005, Towards a library of functional block copolymers synthesis and colloidal properties, *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam* 113 p.

Kahraman, A.S., 2008, Non-manyetik ve manyetik lateks partiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve doku mühendisliği uygulamaları, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 83s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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, H., 1991, Hydrogel microspheres II. precipitation copolymerization of acrylamide with comonomers to prepare monodisperse hydrogel microspheres, Polymer Journal 23, 955-962.
- Kawaguchi S. and Ito K., 2005. Dispersion polymerization, Adv Polym Sci, 175, 299-328.
- Kim, J.W. and Suh, K.D., 1999, Highly monodisperse crosslinked polymethylmethacrylate by dispersion polymerization, Colloid Polymer Science, 277, 66-72.
- Klier, J., Scranton, A.B. and Peppas N.A., 1990, Self-associating networks of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol), Macromolecules, 23(23), 4944-4949.
- 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.
- Kondo, A. and Fukuda, H., 1997, "Preparation of Thermo-Sensitive Magnetic Hydrogel Microspheres and Application to Enzyme Immobilization", Journal of Fermentation and Bioengineering, 84 4:337-341.
- Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Kwon I.C., Bae, Y.H. and Kim, S.W., 1991, Electrically credible polymer gel for controlled release of drugs, *Nature*, 354, 291-293.
- Lao, L.L. and Ramanujan, R.V., 2004, "Magnetic and hydrogel composite materials for hyperthermia applications", *Journal of Materials Science*, 15:1061-1064.
- 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, K., Harald, D. and Stöver, H., 1993, Synthesis of monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres , *J Polym Sci Part A: Polym Chem.*, 31, 3257-3263.
- Liu, X., Chen, D., Yue, Y., Zhang, W. and Wang, P., 2006, Dispersion Copolymerization of Acrylamide with Acrylic Acid in an Aqueous Solution of Ammonium Sulfate: Synthesis and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3685–3690.
- Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P., 1998, Synthesis and characterization of zwitterionic block copolymers, *Macromolecules*, 31, 18, 5991-5998.
- Luan, C.H., Harris, R.D., Prasad, K.U. and Urry, D.W., 1990, DSC studies of the inverse temperature transition of the polypentapeptide of elastin and its analogues, *Biopolymers*, 29,1699-1706.
- Luo, L.Y., Kato, M., Tsuruta, M., Kataoka, K. and Nagasaki, Y., 2000, Stimuli-Sensitive Polymer Gels That Stiffen upon Swelling, *Macromolecules*, 33, 4992-4994.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Machado, R.A.F., Pinto, J.C., Araújo, P.H.H, and Bozlan, A., 2000, "Mathematical Modelling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", Braz. J. Chem. Eng., 17:4-7.
- Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, L.G. and Menges, G., 1989, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd edn.), Wiley-Interscience, 380.
- McCormick, C.L., 2000, Stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers, American Chemical Society, ISSN 0097-6156, 780 p.
- Miyamoto, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T., 1984, Synthesis of monodisperse living poly(vinyl ethers) and block copolymers by the hydrogen iodide/iodine initiating system, Macromolecules, 17, 265.
- 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., 1982, Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior Vol 1, CRC pres, Inc., Boca Raton, Florida, 138 p.
- Morton, M., 1983, Anionic Polymerisation: Principles and Practise, New York : Academic Pres, 244 p.
- Murphy, K.P., Privalov, P.L. and Gill, S.J., 1990, Common features of protein unfolding and dissolution of hydrophobic compounds, Journal of Controlled Release, 247, 559-561.
- Mykytiuk, J., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1992, Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: A convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acid)s, Polym. Bull., 29, 139.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Ober, C. K., and Lok, K. P., 1987, Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization, *Macromolecules*, 20, 2, 268-273.
- Ober, C.K. and Hair, M.L., 1987, The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of polystyrene *J Polym Sci* 25: 1395.
- Okano, T., Kim, S.W., Jacobs, H.H., Bae, Y.H., 1990, Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release, *Journal of Controlled Release*, 11, 255-265.
- Osada, Y., Okuzaki, H. and Hori, H., 1992, A polymer gel with electrically driven motility, *Nature*, 355, 242-244.
- Otake, K., Inotamo, H., Konno, M. and Saito, S., 1990, Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels, *Macromolecules*, 23, 283-289.
- Otsu, T. and Yoshida, M., 1982, Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 127-132.
- (a) 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.
- (b) Paine, J., 1990, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size, *Macromolecules*, 23, 12, 3109- 3117.
- Patrickios, C., Hertler, W.R., Albott, N.L. and Hatton, T.A., 1994, Diblock, abc triblock, and random methacrylic polyampholytes - synthesis by group-transfer polymerization and solution behavior, *Macromolecules*, 27, 2364.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Pelton, R.H., Pelton, H.M., Morhesis, A. and Rowell, R. L., 1989, Particle sizes and electrophoretic mobilities of poly(N-isopropylacrylamide) latex, *Langmuir*, 5(3), 816-818.
- Philippova, O.E, Hourdet, D., Audebert, R., Khokhlov, A.R., 1997, pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 30, 8278-8285
- Piskin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi Yayın San. Ve Tic. A.S., İstanbul.
- Priest, J.H., Murray, S.L., Nelson, R.J. and Hoffman, A.S., 1987, Reversible Polymeric Gels and Related Systems, ACS Symposium, Series 350, In Russo P., Ed., Washington DC, ACS, Chapter 18, 55.
- Privalov, P.L. and Gill, S.J., 1988, Stability of protein-structure and hydrophobic interaction, *Adv. Protein Chem.*, 39, 191-234.
- Privalov, P.L., 1989, Thermodynamic problems of protein-structure, *Annu. Rev. Biophys. Chem.*, 18,47-69.
- Ray B. and Mandal M.B.,1997, Dispersion polymerization of acrylamide, *Langmuir*, 13, 2191-2196.
- Ray B. and Mandal M.B.,1999, Dispersion Polymerization of Acrylamide: Part II. 2,2'-Azobisisobutyronitrile Initiator, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*,37, 493-499.
- Riess, G., and Labbe, C., 2004, Block copolymers in emulsion and dispersion polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 401-435.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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.
- Sasase, H., Aoki, T., Katono, K., Sanuni, K., Ogata, N., Ohta, N., Kondo, T., Okano, T. and Sakurai, Y., 1992, *Macromol. Chem. Rapid Commun*, 13, 577-581.
- Schild, H.G., 1992, Poly (n-isopropylacrylamide) - experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, 17, 163-249.
- Schmalbrock, U. and Bandermann, F., 1993, Group-transfer polymerization of methyl-methacrylate and butyl acrylate in tetrahydrofuran with oxy anions as catalysts, *macromol. Chem.*, 194, 2543-2551.
- 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.
- Siegel, R.A. and Firestone, B.A., 1988, pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic poly-electrolyte copolymer gels, *Macromolecules*, 21, 3254-3259.
- Sitz, H.D., Speikamp, H.D. and Bandermann, F., 1988, Group transfer polymerization of methyl-methacrylate in acetonitrile .1. initiation by [(1-methoxy-2-methyl)-1-propenyloxy]-trimethylsilane, *Macromol. Chem.*, 189, 429-435.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W. and Cohen, G.H., 1987, Group transfer polymerization - polymerization of acrylic-monomers, *Macromolecules*, 20, 1473-1488.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Song, B. K., Cho, M. S., Yoon, K. J. and Lee, D. C., 2003, Dispersion Polymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Comonomer in Aqueous Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1101–1108.
- Starodoubtsev, S.G., Saenko, E.V., Khokhlov, A.R. and Volkov, V.V., 2003, Poly(acrylamide) gels with embedded magnetite nanoparticles, *Microelectronic Engineering*, 69:324-329.
- Szwarc, M., Levy. M. and Milkovich, R., 1956, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656-2657.
- 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.
- Tanaka, T., 1981, Gels, *Scientific American*, 244, 124-131, 138.
- 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.
- Taylor, L.D. and Cerankowski, L.D., 1975, Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions, *J. Polymer Sci. Polymer Chem.*, 13, 2551-2570.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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.
- Tuncel, A., Kahraman, R., and Pıksin, E., 1993, Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 303-319.
- Urry, D.W, 1992, Free energy transduction in polypeptides and proteins based on inverse temperature transitions, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 57,23-57.
- Urtti, A., Polansky, J., Lui,G.M. and Szoka, F.C., 2000, Gene delivery and expression in human retinal pigment epithelial cells: effects of synthetic carriers, serum, extracellular matrix and viral promot- ers, *J. Drug Targeting*, 7, 413-421.
- Uyama, H.; Kato, H. and Kobayashi, S., 1993, Preparation of monodisperse poly(nvinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent, *Chem Lett*, 2, 261-262.
- Uyama, H.; Kato, H. and Kobayashi, S., 1994, Dispersion polymerization of nvinylformamide in polar media - preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles, *Polym. Journal*, 26,7, 858-863.
- Yang, W., Hu, J., Tao, Z., Li, L., Wang, C. and Fu, S., 1999, Dispersion copolymerization of styrene and glycidyl methacrylate in polar solvents, *Colloid Polymer Science*, 277, 446-451.
- (a) 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- (b) Yasuda M., Yokoyama, H., Seki, H., Ogino H., Ishimi K. and Ishikawa H., 2001, Simulation of Particle Growth in the Dispersion Polymerization of Styrene: The Termination Rate Constant in Particles, *Macromol. Theory Simul.*, 10,54–62.
- 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.
- Yörük, D., 2006, Manyetik alan ve sıcaklık duyarlı poli(n-t-bütüla akrilamit- ko akrilamit)/poli(vinil metil eter) yarı-iç içe geçmiş ağ yapılı ferrojellerinin sentezi ve karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Verdonck, B., Gohy, J.F., Khoussakoun, E., Jerome, R. and Du Prez, F., 2005, Association behavior of thermo-responsive block copolymers based on poly(vinyl ethers), *Polymer*, 49, 9899-9907.
- Vamvakaki, M., Unali, G.F., Bütün, V., Boucher, S., Robinson, K.L., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 2001, *Macromolecules*, 34, 1639.
- 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.
- Wang, D., Wu, T., Wan, X., Wang, X. and Liu, S., 2007, Purely salt-responsive micelle formation and inversion based on a novel schizophrenic sulfobetaine block copolymer: Structure and kinetics of micellization, *Langmuir*, 23, 11866-11874.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Wang, J.S. and Matyjaszewski, K., 1995, Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am Chem. Soc.*, 117, 5614-5615.
- a) Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and RajanBabu, T.V., 1983, Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5706-5708.
- b) Webster, O.W., 1983, U.S. Patent, 4, 417, 034.
- Winzor, C. L., Mrazek, Z., Winnik, M. A., Croucher, M. D., and Riess, G., 1994, Stabilization of dispersion polymerization by poly(styrene-*b*-ethylene oxide) copolymers, *European Polymer Journal*, 30(1), 121-128.
- 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.
- Wu, Y. M., Wang, Y. P., Yu, Y. Q., Xu, J. and Chen, Q. F., 2006, Dispersion Polymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane Sulfonate in Aqueous Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 102,2379–2385.
- 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.
- Zhang, J. L., Srivastava, R. S. and Misra, R.D.K., 2007, Core-shell magnetite nanoparticles surface encapsulated with smart stimuli-responsive polymer: Synthesis, characterization, and LCST of viable drug-targeting delivery system, *Langmuir*, 23(11), 6342-6351.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Zhang, X., Shen, S. and Fan, L., 2008, Uniform polystyrene particles by dispersion polymerization in different dispersion medium, Polymer Bulletin, DOI 10.1007/s00289-008-0922.

Zichi, D.A. and Rossky, P.J., 1986, Molecular conformational equilibria in liquids, J. Chem. Phys., 84, 1712.

Zrinyi, M., Barsi, L. and Büki, A., 1997, "Ferrogels: a new magneto-controlled elastic medium", Polymer Gels and Networks, 5, 415-427.

Zrinyi, M., Szabo, D. and Kilian, H.G., 1998, "Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels", Polymer Gels and Networks, 6, 441-454.