

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SÜPERPARAMANYETİK NANO-MANYETİT İÇEREN LATEKS ELDESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Seda BEYAZ

Balıkesir, Haziran-2009

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SÜPERPARAMANYETİK NANO-MANYETİT İÇEREN LATEKS ELDESİ
VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Seda BEYAZ

Tez Danışmanları : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER
Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Sınav Tarihi: 25.06.2009

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN (YTÜ)

Prof. Dr. Vural Bütün (EOÜ)

Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Yavuz EGE (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER (BAÜ)

Balıkesir, Haziran-2009

“Bu alışma, Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi BAP 2006/46 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

ÖZET

SÜPERPARAMANYETİK NANO-MANYETİT İÇEREN LATEKS ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Seda BEYAZ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi/Tez Danışmanları : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER,
Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR)

Balıkesir, 2009.

Sunulan çalışmada, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon sistemi kullanılarak süperparamanyetik lateks sentezi hedeflenmiştir. Manyetit nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve pH, sıcaklık, Fe(II)/Fe(III) oranı, karıştırma hızı ve ortam (azot veya hava) parametrelerinin parçacık boyutu ile boyut dağılımı üzerine etkisi incelenmiştir. Parçacıkların X-ışınları kırınım (XRD) grafiği ve histerisis eğrileri onların süperparamanyetik manyetit kristaller olduğunu göstermiştir. XRD verilerinden hesaplanan boyutlar ile titreşimli numune manyetometresinin (VSM) histerisis eğrilerinden hesaplanan boyutlar tutarlıdır. Polimerizasyonda kullanılan manyetit nanoparçacıklarının çapı, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopuyla (HRTEM) 9.064 nm olarak bulunmuştur. Metil metakrilatın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, potasyum persülfat başlatıcısı kullanılarak ve polimerizasyonun çeşitli zamanlarında sisteme manyetit nanoparçacıklarının asidik dispersiyonu ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Monomer ve başlatıcı derişimi, karıştırma hızı, manyetitin eklenme hızı ve zamanı ile manyetit miktarının, polimerin ortalama mol ağırlığı (M_n), lateksin doyum manyetizasyonu (M_s) ve lateks içindeki polimerik boncukların boyutu (DL) üzerine etkileri araştırılmıştır. Dinamik ışık saçılması analizine göre 125 nm ile 411 nm boyutları arasında (PDI:0.002-0.433) polimerik boncuklar elde edilmiştir. Polimerik boncuk içindeki manyetit varlığı HRTEM ile belirlenmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak, M_n değerleri 30 kg/mol ile 113 kg/mol ve M_w/M_n oranı 1.75 ile 3.20 aralığında bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, manyetit yüzeylerinin, ortamdaki radikalik türlerle çeşitli reaksiyonlara girdiğini ve bu reaksiyonların etkinliğine bağlı olarak M_n , DL ve M_s değerlerinin değiştiğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Manyetit nanoparçacıkları / süperparamanyetik lateks / emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu / metil metakrilat / potasyum persülfat

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF LATEX CONTAINING SUPERPARAMAGNETIC NANO-MAGNETITE AND THEIR CHARACTERIZATIONS

Seda BEYAZ

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

**(Ph. D. Thesis/Supervisors: Assist. Prof. Dr. Taner TANRISEVER,
Assoc. Prof. Dr. Hakan KOCKAR)**

Balikesir, Turkey, 2009.

The purpose of the study is to synthesize superparamagnetic latex using emulsifier-free emulsion polymerization system. Magnetite nanoparticles were prepared by coprecipitation and the effect of pH, temperature, Fe(II)/Fe(III) rate, stirring rate and medium (nitrogen or air) on the particle size and the size distribution were examined. The x-ray diffraction (XRD) patterns and the hysteresis loops of the particles showed that they are magnetite and superparamagnetic, respectively. The sizes were consistent with the one calculated from the XRD patterns and vibrating sample magnetometer (VSM) curves. The diameter of nanoparticles used in the polymerization was found to be 9.064 nm by the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate was carried out with potassium persulfate, with adding the acidic fluid of magnetite nanoparticles at the various time intervals of the polymerization. The influence of the monomer and initiator concentration, the stirring rate, the flow rate and the adding time and the magnetite amount on the average molecular weight of polymers (M_n), saturation magnetization of latex (M_s) and polymeric bead sizes (DL) were studied. The presence of magnetite inside polymeric bead was indicated by HRTEM. To dynamic light scattering analysis, DL values were 125 nm – 411 nm with PDI:0.002-0.433. M_n and M_w/M_n rate were measured as 30-113 kg/mol and 1.75-3.20 using gel permeation chromatography, respectively. It is seen that the surfaces of the magnetite were reacted with the different radical species in polymerization medium. Hence M_n , DL and M_s were affected by the efficiency of the reactions.

Keywords: Magnetite nanoparticles / superparamagnetic latex / emulsifier-free emulsion polymerization / methyl methacrylate / potassium persulfate

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1.GİRİŞ.....	1
2.TEMEL BİLGİLER	5
2.1 Manyetizma	5
2.1.1 Maddelerde manyetizma	5
2.1.2 Nanoparçacıklarda manyetizma	9
2.1.2.1 Tek domainli parçacıklar.....	9
2.1.2.2 Süperparamanyetizma	10
2.2 Demiroksit nanoparçacıkları	14
2.2.1 Manyetit.....	16
2.3 Manyetit nanoparçacıklarının sentezleme yöntemleri.....	18
2.3.1 Mekanik öğütme (yüksek enerjili bilye öğütümü)	18
2.3.2 Termal parçalama yöntemi	20
2.3.3 Mikroemülsiyon yöntemi (misel içi sentez)	22
2.3.4. Ortak çöktürme yöntemi	24
2.4 Manyetit nanoparçacıklarının koloidal kararlılığı.....	27
2.4.1.Manyetit'in elektrostatik stabilizasyonu.....	27
2.4.2 Manyetit'in sterik stabilizasyonu	28
2.5 Serbest radikal zincir polimerizasyonu	29
2.5.1 Serbest radikal başlatıcılar	30
2.5.2 Polimerizasyon mekanizması ve kinetiği	34
2.6 Emülsiyon polimerizasyonu	43
2.6.1 Polimerizasyon kinetiği	45
2.6.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu	48
2.6.2.1 Parçacık nükleasyon ve gelişim mekanizmaları	49
2.6.2.2 Elde edilen lateksin kararlılığını etkileyen faktörler	51
2.7 Manyetik polimerik boncuklar (manyetik lateks)	52
2.7.1 Sentez teknikleri	52
2.7.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi	55
2.7.3 Uygulama alanları	56
2.8 Dinamik ışık saçılması (DLS)	56
3.DENEYSEL KISIM	58
3.1 Kullanılan kimyasal maddeler	58

3.2 Kullanılan cihazlar	59
3.3 Deneylerin yapılışı ve elde edilen veriler	62
3.3.1 Manyetit nanoparçacıklarının sentezi	62
3.3.1.1 X ışını kırınım analizi, grafikleri ve boyut hesaplamaları.....	64
3.3.1.2 VSM analizi, verileri ve boyut hesaplamaları	66
3.3.2 Manyetit nanoparçacıklarının kararlı asidik dispersiyonlarının hazırlanması	72
3.3.2.1 Manyetik dispersiyonlardaki nanoparçacıkların boyut ve dağılımının belirlenmesi	73
3.3.3 Polimerizasyonda kullanılacak manyetik dispersiyonların analizi ...	72
3.3.3.1 Dispersiyon içerisindeki manyetit miktarının bulunması	74
3.3.3.2 Manyetik dispersiyonun yoğunluk, koloidal kararlılık ve yüzey yükü belirlenmesi	75
3.3.3.3 Manyetit nanoparçacıklarının HRTEM ile analizi	76
3.3.4 Manyetik latekslerin sentezi	76
3.3.4.1 Dönüşüm eğrilerinin ve reaksiyon verimlerinin bulunması	78
3.3.4.2 Manyetit/polimer yüzdesinin eldesi	85
3.3.4.3 Polimerik boncuk içine girmemiş manyetit yüzdesinin hesaplanması	87
3.3.4.3 Latekslerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi	89
3.3.4.4 Latekslerdeki polimerik boncukların ortalama boyut dağılımlarının belirlenmesi	91
3.3.4.5 Elektron mikroskobu analizleri (TEM, HRTEM, SEM, STEM)	92
3.3.4.6 Polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi	94
4.SONUÇ VE TARTIŞMA	97
4.1 Manyetit nanoparçacıkları ve özellikleri	98
4.1.1 Polimerizasyonda kullanılacak manyetit nanoparçacıkları ve manyetik dispersiyonun özellikleri	106
4.2 Manyetik lateksler	109
4.2.1 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyona ilave edilme zamanlarının etkisi	114
4.2.1.1 Manyetik dispersiyonun polimerizasyonun “sıfırıncı” dakikasındaki ilavesi	114
4.2.1.2 Manyetik dispersiyonun polimerizasyon başladıktan sonra ilavesi	120
4.2.2 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi	129
4.2.3 Monomer derişiminin etkisi	131
4.2.4 Başlatıcı derişiminin etkisi	137
4.2.5 Karıştırma hızının etkisi	140
4.2.6 Manyetitin eklenme hızının etkisi	144
4.2.7 Manyetit miktarının etkisi	148
4.2.8 Çapraz bağlayıcı etkisi	150
5. GENEL DEĞERLENDİRME	152
6. KAYNAKLAR	156

SEMBOL LİSTESİ

Sembol Tanımı

μ	: Manyetik moment
μ_p	: Süper moment
μ_B	: Bohr magnetonu
N	: Atom sayısı
B	: Manyetik Alan
T	: Mutlak sıcaklık
T_N	: Neel sıcaklığı
T_B	: Bloklama sıcaklığı
M	: Manyetizasyon
M_s	: Doyum manyetizasyonu
H	: Manyetik alan şiddeti
M_r	: Kalıcı manyetizasyon
H_c	: Koersivite
D_c	: Tek domain boyutu
Oh	: Oktahedral
Td	: Tetrahedral
D_{XRD}	: Kristal boyutu
D_M	: Manyetik boyut
D_L	: Lateks içindeki parçacık boyutu
k	: Boltzman sabiti
K	: Anizotropi sabiti
V	: Parçacık hacmi
V_{sp}	: Süperparamanyetik hacim
τ_o	: Bir manyetik momentin KV engelini aşmak için geçirdiği süre
dH	: Hidrodinamik çap
KPS	: Potasyum persülfat
MMA	: Metil metakrilat
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
EGDM	: Etilen glikol dimetakrilat
k_1	: Potasyum persülfatın ayrışma hız sabiti
$R\bullet$: Serbest radikal
$(M_1\bullet)$: Monomerik radikal
k_d	: Bir başlatıcının ayrışma hız sabiti
k_i	: Polimerizasyonun başlama hız sabiti
k_p	: Polimerizasyonun ilerleme hız sabiti
k_{tc}	: Polimerizasyonun birleşme ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
k_{td}	: Polimerizasyonun orantsız sonlanma ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
R_i	: Polimerizasyonun başlama hızı

[I]	: Başlatıcının molar konsantrasyonu
[M•]	: Zincir radikallerinin toplam konsantrasyonu
f	: Başlatıcının etkisi
R_p	: Polimerizasyonun ilerleme hızı
R_t	: Polimerizasyonun sonlanma hızı
\bar{v}	: Ortalama kinetik zincir uzunluğu
\overline{DP}	: Polimerizasyon derecesi
R_{tr}	: Polimerizasyonun zincir transfer hızı
k_{tr}	: Zincir transfer hız sabiti
\bar{v}_{tr}	: Zincir transferi ile elde edilen ortalama kinetik zincir uzunluğu
[Zt]	: Zincir transfercinin konsantrasyonu
C_T	: Zincir transfer sabiti
E_p	: Polimerizasyon ilerleme aktivasyon enerjisi
E_t	: Polimerizasyon sonlanma aktivasyon enerjisi
cmc	: Kritik misel konsantrasyonu
[M _{aq}]	: Monomerin sudaki çözünürlüğü
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
X_n	: Sayı ortalaması polimerizasyon derecesi
\bar{n}	: Her parçacıkta ortalama radikal sayısı
N	: Birim hacimdeki lateks parçacık sayısı
$R_i•$: Radikal çoğalma hızı
N_A	: Avogadro sayısı
[M]	: Parçacık içindeki monomer konsantrasyonu
R_v	: Parçacık hacminin genişleme hızı
a_s	: Bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan
S	: Misel içindeki toplam emülgatör miktarı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirmeli elektron mikroskobu
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu
STEM	: Taramalı-geçirmeli elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
XRD	: X ışınları difraktometresi
DLS	: Dinamik ışık saçılması
VSM	: Titreşimli numune manyetometresi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
PDI	: Polidisperslik indeksi-ışık saçılması yöntemine göre
M_n	: Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı
χ_i	: Başlangıç manyetik alınganlık
ρ	: Yoğunluk
m_s	: Bulk doyum manyetizasyonu
A	: Absorbans
C	: Derişim
m_N	: Numune miktarı
$m_{B.B}$: Boş beherin kütlesi
$m_{N.B}$: Numune ve beherin toplam kütlesi
m_P	: Polimerin kütlesi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.1 Manyetik alana (H) karşı manyetizasyon (M) eğrisi, histeresis eğrisi	9
Şekil 2.2 Parçacık boyutuna bağlı olarak Hc değişimi	10
Şekil 2.3 Çok küçük parçacıklar için (0.6 nm kobalt parçacıkları) manyetizma [37]	11
Şekil 2.4 Bloklama sıcaklığının (T_B) altında tek-domain kobalt parçacıklarının koersiviteilerinin sıcaklığa bağımlılığı. Bu fonksiyon, parçacık polidispersliği nedeniyle $(T/T_B)^{1/2} \cong 0.8-1.0$ aralığı civarındadır.	13
Şekil 2.5 Manyetitin ters spinel kristal yapısı	17
Şekil 2.6 Manyetit nanoparçacıklarının mikroemülsiyonla sentezi	23
Şekil 2.7 Emülsiyon polimerizasyonunun zamana karşı % dönüşüm grafiklerinde I.,II. ve III. evre.	45
Şekil 2.8 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.	49
Şekil 2.9 Çekirdek lateks parçacıkları üzerine demir oksit ve polielektrolit tabakalarının adsorpsiyonu[111]	53
Şekil 2.10 Manyetit nanoparçacıklarının miniemülsiyon polimerizasyonu ile kaplanması.	54
Şekil 3.1 Manyetit nanoparçacığı sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi	63
Şekil 3.2 XRD cihazından alınmış 1 nolu örneğe ait x-ışınları kırınım grafiği	64
Şekil 3.3 VSM cihazından alınmış 1 nolu örneğe ait histeresis eğrisi	66
Şekil 3.4 Süperparamanyetik nanoparçacıkların histeris eğrilerinin Langevin fonksiyonuna fit edilmesi, (Δ ; deneysel, ___; teorik)	71

Şekil 3.5 Manyetit nanoparçacıkların kararlı dispersiyonu	73
Şekil 3.6 Fe ⁺³ iyonun spektrometrik absorpsiyon analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	75
Şekil 3.7 Manyetik lateks sentezinde kullanılan reaktör sistemi	78
Şekil 3.8 Manyetit-polimer kompozit örneğinin (Ç. No: 2) TGA eğrisi	85
Şekil 3.9 Toz polimer örneğinin VSM cihazından alınan histeris eğrisi (Ç. No :2).	90
Şekil 3.10 Polimerik boncukların elektron bombardımanı ile erimesi,(1)-- 5 saniyelik elektron bombardımanı (2) --- 30 saniyelik elektron bombardımanı	92
Şekil 3.11 80 kV de çekilen 16 nolu çalışmaya ait TEM fotoğrafında boncukların erimesi	93
Şekil 3.12 Nanoparçacıkların polimer çözeltisinden mıknatıs yardımıyla ayrılması	95
Şekil 3.13 Manyetik bir lateksin GPC 'den alınmış molekül ağırlığı diyagramı	96
Şekil 4.1 Piyasadan alınan manyetit nanoparçacıklarının VSM den alınmış histeris döngüsü	97
Şekil 4.2 Sıcaklığın manyetit kristal yapısına etkisi A: oda sıcaklığı B: 80 °C	99
Şekil 4.3 Süperparamanyetik olmayan 4 nolu çalışmanın histeris eğrisi; küçük resim sifıra yakın manyetik alan bölgesinde görülen histeris döngüsünü göstermektedir.	99
Şekil 4.4 Manyetit nanoparçacıklarının A: oksidasyondan önce, B: oksidasyondan sonra, XRD verileri ile incelenmesi.	101
Şekil 4.5 Manyetit nanoparçacıklarının HRTEM kullanılarak çekilmiş fotoğrafı (a) ve DLS diyagramı (b)	107
Şekil 4.6 Manyetik dispersiyonun saf su ile seyrelmesi sonucu nanoparçacıkların yüzey yükü (a) ve boyut dağılımı (b) değişimi.	108
Şekil 4.7 Manyetik dispersiyonun koloidal kararlılığı	109
Şekil 4.8 Sentezlenen manyetik lateks içindeki boncuk morfolojileri	111

Şekil 4.9 Tek bir boncukta manyetit nanoparçacıklarının homojen dağılımı(A) ve elektron difraksiyon modeli (B) nin gösterilmesi.	111
Şekil 4.10 A:Manyetit içeren boncukların AFM cihazıyla “non-contact” modunda çekilen yüzey topografyası, B: Daha fazla büyütmeyle çekilmiş AFM resminin 3ds max 7 programıyla işlenmiş hali C: Tek bir boncuğun AFM ölçeğinde görüntüsü.	112
Şekil 4.11 Manyetik boncukların SEM görüntüsü.	113
Şekil 4.12 Sentezlenen bir manyetik lateksin GPC den alınmış molekül ağırlık dağılım grafiği	113
Şekil 4.13 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetitin miktarına bağlı olarak agregat miktarının artışı	115
Şekil 4.14 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetitin miktarına bağlı olarak polimerik boncuk içindeki manyetit yüzdesinin azalışı	115
Şekil 4.15 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetitin miktarına bağlı olarak parçacık boyutu (A) ve dağılımındaki (B) değişimi.	116
Şekil 4.16 Manyetit miktarlarına bağlı olarak TGA eğrileri (A) ile DTGA (B) eğrilerinin değişiminin gösterilmesi.	117
Şekil 4.17 Manyetit miktarının polimerin molekül ağırlığına etkisi	118
Şekil 4.18 Manyetit miktarına bağlı olarak doyum manyetizasyonun değişimi	119
Şekil 4.19 Polimerik boncuk içine girmeyen manyetit nanoparçacıklarının SEM resimleriyle gösterilmesi, 26 nolu lateksin asitte bekletilmeden (A), bekletildikten sonra (B) SEM resimleri.	120
Şekil 4.20 Monomer derişimleri sırasıyla 0.2M ve 0.4M olan, 32 (•) ve 35 (•) Nolu çalışmaların % dönüşüm-zaman grafikleri	121
Şekil 4.21 Manyetik dispersiyonun eklenme zamanının 0.2 M (■) ve 0.4M (●) monomer derişimi içeren latekslerdeki boncuk boyutuna etkisi.	123
Şekil 4.22 Agregasyon gözlenen 2 ve 3 nolu çalışmalara ait elektron mikroskobu fotoğrafları, 2 nolu çalışmada, aralarında ve yüzeylerinde manyetitler olan boncuklar (A) resminde, olmayan boncuklar (B) resminde gösterilmiştir.	124

Şekil 4.23 Farklı zamanlarda ilave edilen manyetik dispersiyonun manyetit-polimer yüzdesine etkisi ((■——■, ,1-3.5 dk; %0,767 manyetit/polimer),(▲——▲ ,2.5-5 dk; %1,288 manyetit/polimer), (●——● ,5-7.5 dk; % 1.184 manyetit/polimer) (o----Polimerizasyon sonundaki manyetit/polimer yüzdesi)	125
Şekil 4.24 Manyetit nanoparçacıklarının farklı eklenme zamanlarında TGA eğrileri.	126
Şekil 4.25 Manyetik dispersiyonun eklenme zamanınının 0.2M (■) ve 0.4M (●) monomer derişimi içeren latekslerin doyum manyetizasyonlarına etkisi.	127
Şekil 4.26 Manyetit nanoparçacıklarının verdiği reaksiyonlar sonucu molekül ağırlık dağılımınının genişlemesi	128
Şekil 4.27 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi Ç.No: 35(●)-manyetit yok, Ç.No: 3 (■)-0.35 g manyetit , MD: Manyetik Dispersiyon	129
Şekil 4.28 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi; Ç.No:33 (◇) – manyetitsiz, Ç.No:26 (□)-0.35 g manyetit.	130
Şekil 4.29 Monomer derişiminin boncuk morfolojisine etkisi, (15);0.15mol MMA/L su, (13);0.20mol MMA/ L su	132
Şekil 4.30 Monomer derişimi ile parçacık boyutu arasındaki ilişki	133
Şekil 4.31 Monomer derişimi ile parçacık boyut dağılımı arasındaki ilişki,(ç.no: 6×, 14▲ , 13 ■, 15◆)	133
Şekil 4.32 Monomer derişiminin boyut dağılımına etkisi; (A);Ç.No:6 - 0.4 mol MMA /L su, (B);Ç.No:15 - 0.15 mol MMA /L su	134
Şekil 4.33 Monomer derişimine bağlı olarak doyum manyetizasyonlarınının gösterilmesi	135
Şekil 4.34 KPS başlatıcısınının manyetik nanoparçacıkların manyetizasyonuna etkisi	136
Şekil 4.35 Başlatıcı derişimine bağlı olarak lateksteki boncuk çaplarınının gösterilmesi	137
Şekil 4.36 Başlatıcı derişimi ile parçacık boyut dağılımı ilişkisi, Ç.No:16 (___), Ç.No:13 (___), Ç.No:17(---)	138
Şekil 4.37 Başlatıcı derişimine bağlı olarak boyut dağılımlarınının TEM ile gösterimi , (A); 0.002M KPS, (B);0.001M KPS	139

Şekil 4.38 Başlatıcı derişiminin artmasıyla doyum manyetizasyonlarındaki değişim.	140
Şekil 4.39 Karıştırma hızına bağlı olarak ortalama boncuk çapının (A) ve boyut dağılımının (B) değişimi.	141
Şekil 4.40 Karıştırma hızına bağlı olarak doyum manyetizasyonundaki değişim.	143
Şekil 4.41 Manyetin eklenme hızına bağlı olarak doyum manyetizasyonunun değişimi.	145
Şekil 4.42 Manyetik dispersiyonun eklenme hızına bağlı olarak farklı karıştırma hızında parçacık boyutunun değişimi.	146
Şekil 4.43 Manyetik latekslerin 500 rpm karıştırma hızında eklenme hızına bağlı olarak parçacık boyutlarındaki değişimi; (10): 20 ml/dk, (7); 4 ml/dk.	147
Şekil 4.44 Manyetit miktarına bağlı olarak parçacık boyut (A) ve dağılımının (B) değişimi.	148
Şekil 4.45 Manyetit miktarına bağlı olarak doyum manyetizasyonlarının artışı.	150
Şekil 4.46 Çapraz bağlayıcı kullanılan 21 No 'lu örneğe ait TEM fotoğrafları	151

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Adı	Sayfa No
Tablo 2.1 Küresel parçacıkların maksimum tek domain boyu	9
Tablo 2.2 Demiroksit kristalleri ve özellikleri [39].	15
Tablo 2.3 Manyetit ve maghemitin özellikleri	16
Tablo 2.4 Bazı peroksit başlatıcıları ve polimerizasyon sıcaklık aralığı [84].	33
Tablo 2.5 İlerleme ve sonlanma hız sabitleri; k_p ve k_t , ve aktivasyon enerjileri, E_p ve E_t [84]	38
Tablo 2.6 Zincir transfer sabitleri, stiren ve metil metakrilat için C_T değerleri.	42
Tablo 3.1 Manyetit sentezlerinde kullanılan deneysel şartlar ve çalışma numaraları	63
Tablo 3.2 Manyetit nanoparçacıklarının XRD cihazından alınmış $d(A)$ değerleri	65
Tablo 3.3 Parçacık boyutu hesaplamalarında kullanılan veriler ve sonuçları	66
Tablo 3.4 Manyetit numunelerinin VSM den alınmış manyetik verileri	67
Tablo 3.5 Manyetik verileri kullanarak hesaplanan boyutları	72
Tablo 3.6 Manyetit numunelerinin sıvı içerisinde ölçülen hidrodinamik çapları	74
Tablo 3.7 Manyetik lateks sentezinde kullanılan reaktif miktarları ve deneysel şartları	79
Tablo 3.8 Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri	83
Tablo 3.9 Polimerizasyon verimleri , polimer içinde manyetit yüzdeleri ve agregat miktarları	87

Tablo 3.10 Spektrofotometrik analiz yöntemiyle elde edilen polimer içindeki manyetit yüzdeleri	89
Tablo 3.11 Manyetik latekslerin doyum manyetizasyonları	90
Tablo 3.12 Lateks içindeki parçacıkların ortalama hidrodinamik çapları	91
Tablo 3.13 TEM, STEM, HRTEM ve SEM çekimlerinden elde edilen boyutları	94
Tablo 3.14 Polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlıkları ve polidisperslik indeksi	96
Tablo 4.1 Kullanılan su miktarlarının manyetitin özelliklerine etkisi.	103
Tablo 4.2 Karıştırma hızının manyetit nanoparçacıklarının özellikleri üzerine etkisi	104
Tablo 4.3 Manyetit nanoparçacıkların özellikleri üzerine pH etkisi.	105
Tablo 4.4 Demir iyonları oranı ve ortamın parçacıkların üzerine etkisi.	105
Tablo 4.5 Manyetit nanoparçacıklarının ve dispersiyonlarının özellikleri.	108
Tablo 4.6 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetitin miktarına bağlı olarak sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımı.	119
Tablo 4.7 Manyetitin polimerizasyon sistemine ilave edilme zamanlarına bağlı olarak sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımı	127
Tablo 4.8 Monomer derişimi, agregasyon ve boncuk içindeki manyetit yüzdesi.	131
Tablo 4.9 Monomer derişiminin polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.	136
Tablo 4.10 Başlatıcı derişiminin polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.	139
Tablo 4.11 Karıştırma hızının polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.	143
Tablo 4.12 Karıştırma hızının manyetik lateksin özellikleri üzerine etkisi.	144
Tablo 4.13 Manyetitin eklenme hızının polimerlerin sayı ortalaması	

molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.	145
Tablo 4.14 Manyetik miktarına bağlı olarak polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımlarının değişimi.	149

ÖNSÖZ

Bu çalışma alanına beni yönlendiren her türlü bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Taner Tanrısever'e ve manyetik ve yapısal analizlerdeki bilgi ve deneyimleri yanında hayat tecrübelerini de benimle paylaşarak, bana yol gösteren sevgili eş danışmanım Doç. Dr. Hakan Köçkar'a çok teşekkür ederim. Bunun yanında, sadece tez çalışmalarımda değil bütün hayatım boyunca en zor anlarımda varlığını ve manevi desteğini çok yakından hissettiğim sayın Prof. Dr. Mahir Alkan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde kurduğu laboratuvarının bütün imkânlarından faydalandığım; DLS, TEM ve GPC ile ilgili her türlü bilgi ve deneyimlerini paylaşan ve desteğini her zaman hissettiğim sayın Prof. Dr. Vural Bütün'e en derin şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez izlemelerde bilgi ve katkılarından dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ferdane Karaman'a ve bu tezin ilk aşamalarında göstermiş olduğu destekten dolayı sayın Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e teşekkür ederim.

HRTEM analizlerinde, başta Prof. Dr. Salim Çıracı olmak üzere Ulusal Nanoteknoloji Merkezine ve TEM ile AFM analizleri için yardımlarını aldığım Emre Tanır ve Burkan Kaplan'a teşekkür ederim. XRD analizleri için, bölümümüz öğretim üyesi Doç. Dr. Halil Güler'e, TGA analizleri için Doç. Dr. Mehmet Doğan ile Arş. Gör. Yasemin Turhan'a çok teşekkür ederim. Manyetik analizlerin yapılması ile ilgili her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşım Arş. Gör. Öznur Karaağaç'a minnettarım. Bu çalışma süresince destek olan aynı laboratuvarı paylaştığım Arş. Gör. Cennet Karadaş'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma da yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir Üniversitesi'nde VSM sisteminin alınmasına 2005K120170 nolu projesi ile destek olan Devlet Planlama Teşkilatına ve bazı kimyasal malzemelerin ve numunelerin yapısal ölçümlerinin alınmasına BAP 2006/46 nolu proje ile destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışma boyunca özellikle verdikleri manevi destekleriyle beni ayakta tutan sevgili annem Fatma Can'a, kardeşim Nida Can'a ve eşim Birkan Beyaz'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Süperparamanyetik nanoparçacıkların sentezi ve bunların dispersiyonlarının hazırlanması üzerine çalışmalar [1,2] son 30 yıla dayanırken, manyetik polimerik boncukların sentezi üzerine çalışmalar yeni olup yaklaşık son 10 yılı kapsar [3,4].

İlk olarak biyolojide ve daha sonra da tıp alanında biyokimyasal ürünlerin ve hücrelerin manyetik ayrılmasında [5,6] ve spesifik ilaç taşınımında [7,8] parçacık sistemlerinin manyetik yol göstericisi olarak kullanılabilmesi ve güçlü manyetik özellikleri nedeniyle manyetit (Fe_3O_4) sentezine güçlü bir ilgi vardır [9]. Bununla birlikte, manyetik parçacıkların yüzey kimyası, boyutu ve yükü, onların manyetik özelliklerini [10] ve biyolojik sistemlerdeki dağılımını ciddi olarak etkiler [11]. Manyetit sentezinde en genel metot Fe(III) ve Fe(II) tuzlarının bir çözeltisini bir baz varlığında çöktürmedir [12]. Bazı çalışmalarda, çöktürme işlemi sırasında ortamda bulunan çeşitli surfaktanlar [13] ve suda çözünebilen polimerler [14] ile nanoparçacık boyutu kontrol edilmeye çalışılmıştır. Manyetik nanoparçacık sentezinde kullanılan diğer önemli metotlar mekanik öğütme yöntemi [15], termal parçalama [16], ve mikroemülsiyon yöntemi [17] olarak sayılabilir.

Bir manyetik sıvı, küçük tek domain manyetik parçacıkların taşıyıcı sıvı içinde bir surfaktanın yardımıyla süspansiyon edilerek hazırlanmış koloidal bir dispersiyonu olarak tanımlanır. İlk defa 1980 yılında Massart [18], ortak çöktürme yöntemiyle hazırladığı manyetit nanoparçacıklarının uygun asidik ve bazik sıvılarını surfaktan kullanmadan hazırlayabilmiştir. Yine ilk defa Shimoizaka ve çalışma grubu [19] çift tabaka stabilizasyonun ilkelerini 1980'li yılların başında önermiştir. Onlar çökmüş oleik asit kaplı parçacıkları, sodyum dodesil sülfat, poli(oksietilen), nonilfenil eterler ve di(2-etilhekzi) adipatın sulu çözeltilerinde yeniden dispers etmiştir. Bu çalışmanın ardından Khalafalla ve Reimers [12] ve Wooding [20] çeşitli doymuş ve doymamış yağ asitlerini,

primer ve sekonder surfaktan olarak kullanarak kararlı manyetik sıvılar üretmişlerdir.

Manyetik sıvılar, nemli ortamda oksidasyona çok müsaittir. Düzensiz oksidasyonlar malzemenin süperparamanyetikliğini düşürerek diyamanyetik özelliğe sürükler ve bir süre sonra materyal tamamen etkinliğini kaybeder. Nanoboyutta manyetik nanoyapıların hem oksidasyondan korunması hem de kararlı koloidal çözeltilerinin hazırlanabilmesi için manyetik polimer boncuklarının sentezi büyük öneme sahiptir. İdeal bir manyetik polimer lateks; monodispers olmalı, süperparamanyetik olmalı, polimerik boncuklar yıllarca çözelti ortamında çökmeden kalabilmeli ve oksidasyon minimum seviyede yürümelidir.

Manyetik polimerik boncukların hazırlanmasında iki yol kullanılmıştır, birincisi manyetik nanoparçacıkların önceden sentezlenmiş doğal yada sentetik polimerler ile kaplanması [21] diğeri miniemülsiyon polimerizasyonu [22], dispersiyon polimerizasyonu [23], süspansiyon polimerizasyonu [24] ve emülsiyon polimerizasyonu [25] gibi manyetik nanoparçacık varlığında monomer polimerizasyonudur. Fakat biyolojik uygulamalar için çok önemli olan monodispers manyetik polimerik boncukları sınırlı sayıda çalışma hazırlayabilmiştir. Dahası bu çalışmalarda polimerik boncukların içine sınırlı miktarda manyetik girmiş ve süreç son derece kompleks ve usandırıcı olmuştur. En iyi bilinen ticari manyetik mikroküre dynobead, Ugelstad ve çalışma arkadaşları [26] tarafından hazırlanmıştır. Bu boncuklar, yüksek gözenek oranına sahip bir lateksin porlarında manyetik nanoparçacıkların çöktürülmesi ve bu gözeneklerin üzerine polimer tabakasının kaplanmasıyla elde edilmiştir. Birden fazla basamak gerektiren kaplama süreçleri hem lateksleri kirletir, hem de uzun ve zaman alıcı özellikleri ile pratik değildir. Henüz basit yoldan manyetik nanoparçacıkları polimerle kaplayarak monodispers manyetik lateks yapımı gerçekleştirilememiştir, bununla beraber bu alandaki emülgatörsüz-emülsiyon polimerizasyonu yöntemi umut vaat etmektedir. Bu yöntemde polimerizasyon sistemi kendi emülgatörünü kendisi üretir ve polimerik boncukların kararlılığı başlatıcıdan gelen gruplarla

sağlanır, ayrıca emülgatör ilavesi gerekmediğinden lateksler temiz ve monodisperstir.

Bu yöntemle ilgili en temel çalışmalar, Ping ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmalardır [27,28]. Bu çalışmalarda ortak çöktürme yöntemi ile elde edilen manyetit nanoparçacıkları laurik asitle modifiye edilerek suda kararlı çözeltileri hazırlanmış ve tipik bir emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon reçetesine belirli oranlarda ilave edilmiştir [29]. İkinci bir araştırma grubu olan Pich ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmaların, birincisinde polistiren-asetoasetoksi etilmetakrilat boncukları üzerine demir tuzlarının pH ortamına bağlı olarak demiroksit şeklinde çöktürülmesi esastır [30]. Diğer çalışmalarında [31] ise önce nanodemiroksitler sentezlenmiş daha sonra bunlar pozitif yüklenerek yada sodyum oleat ile modifiye edilerek polimerizasyon reçetesine ilave edilmiştir. Xie ve çalışma arkadaşları [32], stiren-bütalakrilat-metakrilik asit [P(St-BA-MMA)]'in polar bir çözügede emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunu incelemiştir. Son yıllarda Gu ve çalışma grubu da [33,34], silanlı ajanlarla modifiye edilmiş, manyetik parçacıkların yüzeylerini emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile kaplamıştır.

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmiş manyetik latekslerin çoğunda manyetik nanoparçacıklar polimerizasyon ortamına başlangıçta konulmuş ve ayrıca yüzeyi emülgatörler ile modifiye edildikten sonra ilave edilmiştir. Böylece emülgatör konmadan yapılan temiz lateks, manyetik parçacıklarla birlikte gelen emülgatörler ile kirletilmiş ve aslında polimerizasyon tipinin klasik emülsiyon polimerizasyona kaymasına neden olmuştur. Bu aynı zamanda boyut dağılımını genişletmiş ve çok miktarda manyetit yüklenmesini engellemiştir. Literatürde, ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş süperparamanyetik nanoparçacıkların doğrudan yani bir emülgatör ile işleme tabi tutmadan, lateks sentezinin yapılmasıyla ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çünkü elektrostatik itme yoluyla kararlı halde bulunan manyetik sıvılardaki nanoparçacıkların aşırı polar yüzey yükleri nedeniyle hidrofilik karakterdeki polimerler ile uygun kaplama yapılamayacağı savunulmaktadır. Oysa buradaki temel problem

nanoparçacıkların polimerizasyon sistemine dahil olduklarında yüzey yüklerini ve dolayısıyla kararlılıklarını kaybederek agregatlaşmaları ve çökmeleridir. Bunu önlemenin bir yolu nanoparçacıkları emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon sistemine polimerizasyon başladıktan sonra ilave etmek olabilir.

Sunulan çalışmada süperparamanyetik manyetit nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş, bunların kararlı asidik dispersiyonları hazırlanarak, metil metakrilatın potasyum persülfat başlatıcısı eşliğindeki emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sistemine çeşitli zaman aralıklarında, polimerizasyon devam ederken ve karşılaştırmak amacıyla polimerizasyon başlamadan ilave edilmiştir. Bu sırada polimerizasyon sistemi ve oluşan ürünün özellikleri üzerine, manyetitin eklenme zamanı ve miktarının, monomer ve başlatıcı derişiminin, karıştırma ve manyetitin eklenme hızı ile çapraz bağlayıcının etkileri incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Manyetizma

Manyetik etkileşimlerin, hareket halindeki elektrik yükleri arasındaki kuvvetlerden oluştuğu kabul edilmektedir. Bu durumda atomu oluşturan en temel parçacıkların yüklü ve hareket halinde olduğu düşünülürse bütün maddelerin küçük de olsa manyetik özellik gösterdiği söylenebilir. Aslında, bir maddenin manyetik özelliği maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu birimlerin kendi aralarındaki etkileşimine bağlıdır. Maddelerdeki manyetizmanın oluşmasında en önemli atomik birim ise elektronlardır. Elektronların neden olduğu iki tip manyetizma vardır; bunlar elektron spinlerinin, yüklü kürecikler gibi davranması sonucu oluşan manyetizma (spini manyetik alan üreten küçük bir manyetik malzeme olarak düşünürsek) ve elektronun atomun çekirdeği etrafında dönmesinden (akım döngüsü meydana getirdiğini düşünürsek) kaynaklanan manyetizmadır [35].

2.1.1 Maddelerde manyetizma

Malzemenin manyetik özelliği, sahip olduğu manyetik dipol momentlerinin büyüklüğü ile belirlenir. Manyetik dipol momentlerinin aralarındaki karşılıklı etkileşim kuvvetleri ve dış manyetik alan etkileşimleri ise manyetik maddeyi anlayabilmek bakımından önemlidir. Bu amaçla, paramanyetik, ferromanyetik ve diyamanyetik olmak üzere üç madde çeşidi tanımlanır. Paramanyetik ve ferromanyetik maddeler sürekli dipol momentli atomlara sahiptir. Diyamanyetik maddelerin atomları ise sürekli dipol momente sahip değildirler.

Diyamanyetik maddeler

Toplam manyetik momenti sıfır olan atomlar diyamanyetik davranış gösterirler. Diyamanyetik maddelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt

yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik momentlerini yok ederler. Bir dış alan uygulanınca elektronlar fazladan ek bir manyetik kuvvet altında kalırlar. Ek kuvvet nedeniyle elektronların gördüğü merkezci kuvvet artık aynı olamaz ve manyetik momenti alana antiparalel elektronun hızı artarken, paralel alanındaki azalır. Sonuçta elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok edemez ve madde manyetik alana zıt yönde bir dipol moment gösterir. Diyamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alanla zıt yönlüdür. Bu maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe itilirler. Bakır, gümüş, kurşun, antimon, bizmut v.b. metaller, bütün yarı metaller ve organik maddelerin çoğu diyamanyetikler [35].

Paramanyetik maddeler

Bazı atomlar dış elektron katmanlarının tam olarak dolu olmayışı nedeniyle çiftlenmemiş elektronlara ve bunun sonucu olarak sıfırdan farklı net bir manyetik momente sahip olurlar. O_2 , NO gibi bazı gazlarla, $MgCl_2$ gibi bir kısım çözeltiler, yada platin, alüminyum, tungsten gibi metaller için durum böyledir. Paramanyetik maddelerin atom ve iyonlarının büyük bir kısmında elektronların spin ve açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiler birbirlerini yok ederler. N atomdan oluşan bir maddenin, μ manyetik momentleri, onları etkileyen dış alanın doğrultusuna göre yönelir ve tüm atomların toplam manyetik momentlerinin ($N \mu$) bu alanla tam çakışabilmesi mümkün olamaz. Çünkü dış ortamın termik etkisiyle atomların hareketlenmesi bunu bozar. Paramanyetik bir madde bir dış alana bulunduğu onun sahip olacağı toplam manyetik momentin değeri, bu momentin mümkün olan maksimum ($N \mu$) değerinden oldukça küçük olacaktır. Böylece paramanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve bu mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alan yönünde meydana gelecektir.

Bazı koşullar altında paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasının alanla (B) doğru, mutlak sıcaklıkla (T) ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Bu bağıntı

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.1.1)$$

şeklinde olup, mıknatıslanmanın artan alanla ve azalan sıcaklıkta arttığını göstermektedir. $B=0$ 'da mıknatıslanma sıfırdır ve bu durumda dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Çok yüksek dış etkili alanlar ve düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma maksimum ve doyum değerine ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller dış alan yönünde dizilmiş olurlar [35].

Ferromanyetik maddeler

Bu tür maddeler zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelen atomik manyetik dipollere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale getirildikten sonra dış alan ortamdaki kaldırılrsa da madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanır.

Isıtılarak sıvı ve gaz haline getirilen ferromanyetik bir madde, bu özelliğini Curie sıcaklığı üzerinde kaybederek paramanyetik özellik kazanır. Fe, Co, Ni gibi ferromanyetik özellik gösteren geçiş elementlerinin elektron düzenlerine bakıldığında, sadece bu atomlara özgü olan bir özelliğin olduğu görülür. Sözü edilen atomlar normal halde 10 elektron alabilen 3d katmanında henüz boş yer olmasına karşın daha üstteki 4s katmanında iki elektron barındırmaktadır. Bu durumda, elektron spinlerinin diziliş biçimlerine bağlı olarak atomların net manyetik momentleri sıfırdan farklı olmaktadır [35].

Antiferromanyetizma

Düşük sıcaklıklarda bazı kristallerde, komşu atomların manyetik momentleri birbirine zıt olacak şekilde yöneldikleri gösterilmiştir. Cr, Mn, gibi bir kısım metaller ve MnO, MnS, Cr₂O₃, NiCr gibi bazı alaşımlarda ortaya çıkan bu özellik antiferromanyetizma adını almaktadır. Antiferromanyetik maddelerde birbirine komşu iki atomun manyetik momenti birbirini yok edecek biçimde çiftler oluşturur. Çiftleşen spinlerin zıt yönde paralel olması nedeniyle değiş-tokuş enerjisi negatif değerler almaktadır. Antiferromanyetik

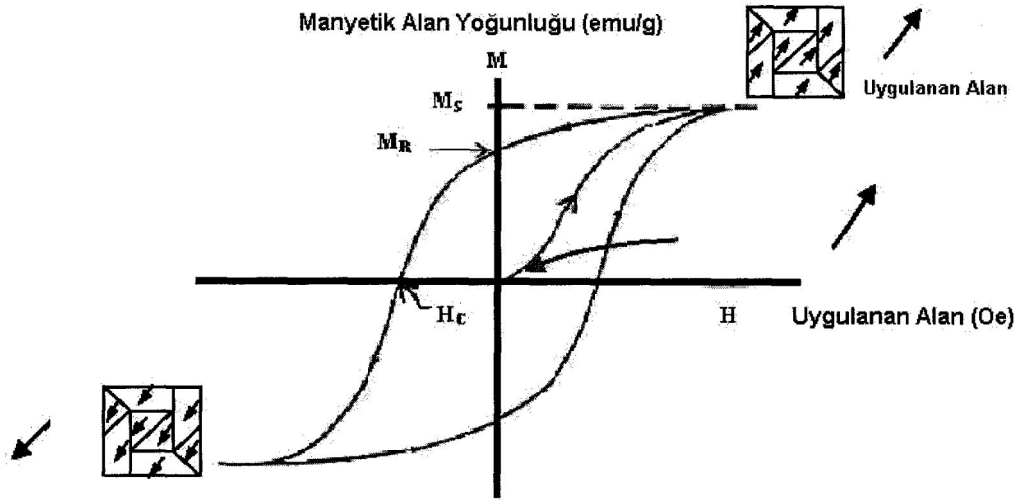
maddeler “Neel sıcaklığı” (T_N) denilen bir sıcaklıkta paramanyetik faza geçerler [35].

Ferrimanyetizma

Spin dizilimlerinin zıt paralellikte olmasından dolayı mikroskopik olarak antiferromanyetizmaya benzer fakat manyetik momentler eşit büyüklükte olmadığından uygulanan alanda net bir mıknatıslık oluştururlar. Ferrimanyetik maddelerde gözlenen bu net mıknatıslık ferromanyetik materyallerden daha küçüktür. Bunun nedeni yapı içindeki zıt paralellikte spin dizilimlerinin olmasıdır. Moment dizilimindeki farklılıklara rağmen makroskopik olarak ferromanyetizma için tanımlanan teoriler modifiye edilerek ferrimanyetizma için de uygulanabilmektedir.

Histeresis

Ferromanyetik yada ferrimanyetik maddelerde, madde boyunca bir domaindeki paralel spinler topluluğu rasgele yerleşmiştir. Bu nedenle sonuçta birbirlerinin etkisini yok ederek bir bütün olarak net sıfır mıknatıslık gösterirler (Şekil 2.1’de $M=0$ ’da). Yeterli miktarda bir dış manyetik alan uygulandığında her bir domaindeki spinler bütün dipoller dizilinceye kadar uygulanan manyetik alan yönüne paralel yerleşirler. Mıknatıslık eğrisindeki plato bölgesi doyum manyetizasyonudur. M_s , gram başına doyum manyetizasyonu değerinin ölçüsüdür. Şekil 2.1’deki düz eğride manyetik alan şiddeti (H) değişirken domain duvarında moment vektörlerinin dönmesini göstermektedir, hatta küçük sıçramalar olmakta ve Barkhausen etkisi olarak anlatılmaktadır. Uygulanan alan azaldığında mıknatıslık da azalır. Çok domainli yığın maddelerde, domain duvarları boyunca spin dönmeleri nedeniyle mıknatıslık giderilmektedir. Uygulanan alan uzaklaştırıldığında mıknatıslığı giderme eğrisi başlangıçtaki eğriyi takip etmez. Bu materyal şekil 2.1’de gösterildiği gibi bir histeresis gösterir. Manyetik alan şiddeti sıfır olduğunda arta kalan mıknatıslık, kalıcı mıknatıslık (remanence magnetization, M_r) olarak adlandırılır. Mıknatıslığı sıfırlamak için gerekli negatif yöndeki manyetik alan ise zorlayıcı alan yada koersivite (H_c) olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.1 Manyetik alana (H) karşı manyetizasyon (M) eğrisi, histerisis eğrisi.

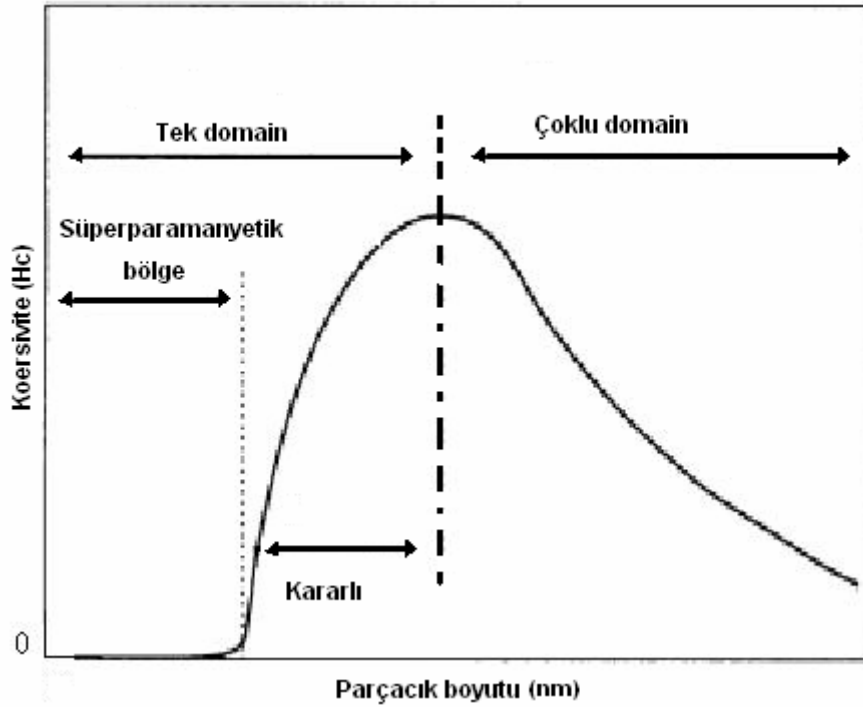
2.1.2 Nanoparçacıklarda manyetizma

2.1.2.1 Tek domainli parçacıklar

Ferromanyetik özelliğe sahip 3d serisi yapılar ve bunların meydana getirdiği bileşik ve alaşımlar, yığın halde iken pek çok manyetik domain ve bu domainler arasındaki domain duvarından oluşur. Malzemenin boyutu küçüldükçe, yapı içerisindeki domainler sahip oldukları enerjiye bağımlı olarak büyür ve yapı belirli bir büyüklükten sonra, enerjilik olarak domain duvarının oluşumuna elverişsiz olur. Bu belirli kritik değerde yapı içerisinde sadece tek domain bulunur. Bir domain boyu yaklaşık 0.05 ile 0.5 μm arasında olmakla birlikte Tablo 2.1'de görüldüğü gibi her bir maddenin kendine özgü özelliklerine bağlıdır [36].

Tablo 2.1 Küresel parçacıkların maksimum tek domain boyu	
Materyaller	Dc (nm)
Fe	14
Co	70
Ni	55
Fe ₃ O ₄	128
γ -Fe ₂ O ₃	166

Ferromanyetik maddelere, bir manyetik alan uygulandığında spinler yönelir ve sonraki manyetik doygunluk benzer yığın materyallerine göre daha düşük manyetik alanlarda elde edilir. Manyetik alan azaldığında mıknatıslığı giderme spinlerin düzenli dönmelerine bağlıdır ve büyük bir H_c gerekir. Tek domainli parçacıklardaki H_c 'nin büyük olması küresel olmayan parçacıklar için şekil anizotropisi ve manyetokristallinden kaynaklanmaktadır. H_c ile parçacık boyutu arasındaki ilişki Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2 Parçacık boyutuna bağlı olarak H_c değişimi

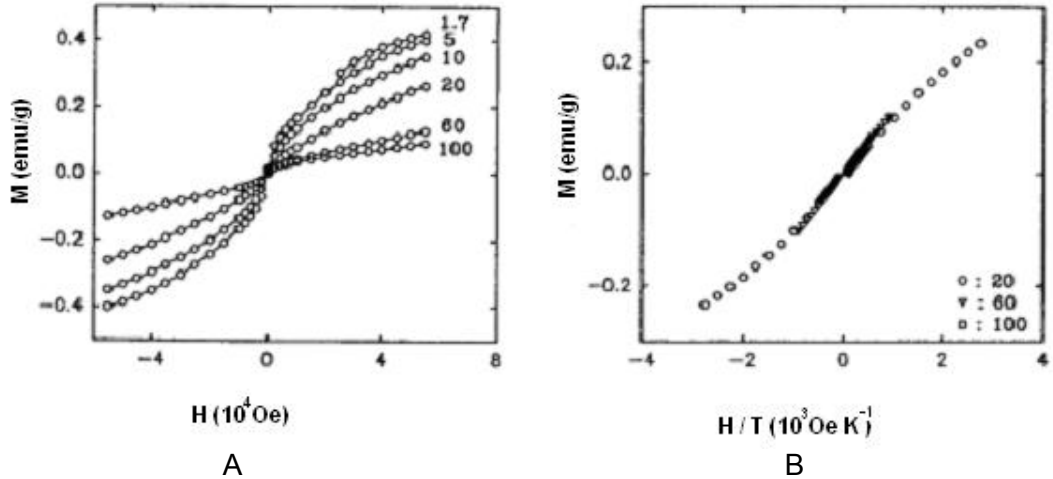
2.1.2.2 Süperparamanyetizma

Bir ferromagnet veya ferrimagnetin bütün spinleri Curie sıcaklığının altında birleşir ve büyük bir toplam moment verir. Bu moment, bir veya birden fazla anizotropi nedeniyle parçacığa sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu bağlılık KV değeri ile gösterilir, burada "V", parçacık hacmidir. Parçacık boyutu azaldıkça KV azalır; ta ki termal enerji, kT , parçacıktaki toplam momenti bozana kadar. Bu aşamadan sonra bu moment hareketli hale gelir ve parçacıktan bağımsız olarak uygulanan manyetik alana cevap verir. Bu moment parçacık momentidir ve $\mu_p = M_s V$ dir. Bohr magnetonundan binlerce kat büyük olabilir

(süper moment). Uygulanan manyetik alan bu süper momentleri düzenlemeye çalışır, kT ise bir paramanyetik de olduğu gibi bu düzenlemeyi engellemek ister. Böylece bu manyetik alan ile termal enerjinin birbiriyle yarıştığı kararsız duruma süperparamanyetizma denir. Bu olay için iki önemli deneysel ölçütten bahsedilir:

a) Manyetizasyon eğrisi (M-H) histerisis göstermez (Şekil 2.3 (A)).

b) Farklı sıcaklıklardaki M'e karşı H/T eğrileri üst üste çakışmalıdır (Şekil 2.3 (B)). Mükemmel olmayan çakışma, geniş bir parçacık dağılım etkisi, anizotropi etkisi veya sıcaklığın etkisiyle manyetizasyonda kendiliğinden meydana gelen değişimler yüzündendir [37].



Şekil 2.3 Çok küçük parçacıklar için (0.6 nm kobalt parçacıkları) manyetizma [37].

Süperparamanyetizma olayı aslında termal enerjinin stokastik (rasgele) yapısı nedeniyle zaman ölçeğine bağlıdır. Anizotropi enerjisi KV , toplam spinin yeniden düzenlenmesi için bir enerji engeline neden olur ve bu engeli aşma olasılığı boltzman faktörü, $\exp(-KV/kT)$, ile orantılıdır. Bu nicel olarak ifade edilebilir:

$$\tau = \tau_0 e^{-KV/kT} \quad (2.1.2)$$

Bu eşitlikte τ_0 , bir manyetik momentin KV engelini aşmak için geçirdiği süre olarak tanımlanır. Engeli geçme süresi (τ_0) yaklaşık 10^{-9} s'dir. Klasik bir magnetometre deneyi 10 s ile 100 s arası sürer. Eğer M_s , deneysel zaman

aralığından daha kısa bir süre önce geriye dönerse, sistem süperparamanyetiklik gösterir. $\tau \cong 100$ s ve $\tau_0 = 10^{-9}$ s alınır, eşitlik (2.1.3)'den kritik bir hacim elde edilir:

$$V_{sp} = 25 kT / K \quad (2.1.3)$$

Bu hacimden daha küçük hacme sahip bir parçacık 100 s'lik deneysel zaman aralığından süperparamanyetik olarak davranır. Küresel tipik bir süperparamanyetik boyutlar (yalnızca magnetokristalin anizotropisi olan) demir ve kobalt parçacıklar için 300 K'de sırasıyla 16 ve 7.6 nm'dir. Eşitlik (2.1.3) yeniden düzenlenirse

$$T_B = KV / 25k \quad (2.1.4)$$

elde edilir ve T_B 'ye bloklama sıcaklığı denir. T_B 'nin altında serbest hareket eden $\mu_p = M_s V$, anizotropi tarafından bloklanır, T_B 'nin üzerinde kT serbest momentleri itekler ve sistem süperparamanyetik olur. Uygulanan manyetik alan anizotropi enerji engelini değiştirebilir. Bu 100 s'lik deneysel zaman aralığı için;

$$25kT = KV \left(1 - \frac{HM_s}{2K} \right)^2 \quad (2.1.5)$$

eşitliği ile bulunabilir. Bu denklem, T için çözülürse, uygun bir H'da yeni ve daha düşük bir bloklama sıcaklığı hesaplanabilir. Özellikle uygulanan alan, süperparamanyetizma daha düşük T'de başladığı için KV engelini düşürmektedir. Eğer H için çözülürse, süperparamanyetik boyutun hemen üzerindeki bölgedeki tek domain parçacıklar için H_c elde edilir.

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left(1 - \left(\frac{25kT}{KV} \right)^{1/2} \right) \quad (2.1.6)$$

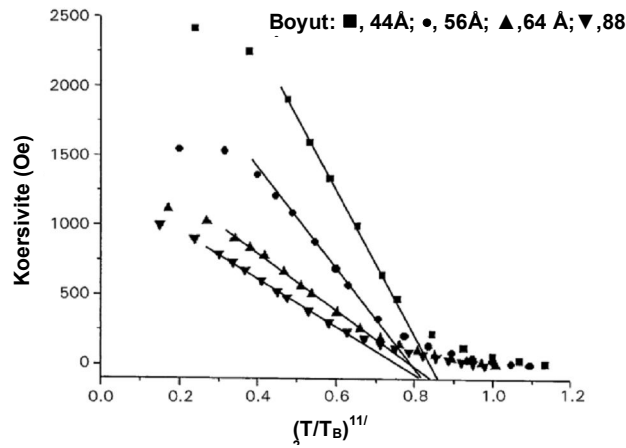
$V_p = 25kT / K$ ve $V \approx D^3$ ise

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left(1 - \left(\frac{D_p}{D} \right)^{3/2} \right) \quad (2.1.7)$$

elde edilir. Diğer taraftan eşitlik (2.1.6) ve (2.1.7) kullanılırsa;

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right) \quad (2.1.8)$$

elde edilir. Bu sıcaklık fonksiyonu Şekil 2.4'de gösterilmiştir [36].



Şekil 2.4 Bloklama sıcaklığının (T_B) altında tek-domain kobalt parçacıklarının koersivite (Oe) sıcaklığa bağımlılığı. Bu fonksiyon, parçacık polidispersliği nedeniyle $(T/T_B)^{1/2} \cong 0.8-1.0$ aralığı civarındadır [37].

Bloklama sıcaklığı bir manyetometre yardımıyla laboratuvarında basit bir biçimde ölçülebilir ve eşitlik (2.1.8) yardımıyla, parçacık boyutu, anizotropi sabiti veya doyum manyetizasyonu değerlerinden anlaşılabilir. İşlem, bir örneği sıfır manyetik alanda, tahmin edilen bloklama sıcaklığının altına kadar soğutmak, ki buna sıfır-alan soğutması da denir, daha sonra da yaklaşık 100 Oe'lik küçük bir alan uygulamaktır. Eğer $T < T_B$ ise bireysel parçacık momentleri rasgele yönlerde birbirine bağlanacaklar ve artık kolayca etki altında kalmayacaklardır. Böylece, indirgenmiş manyetizasyon küçük olacaktır. Daha sonra sistem aynı dT/dt aralığında ısıtılır. T sıcaklığı T_B 'ye yaklaştıkça kT parçacıklardaki momentleri çözmeye başlayacak ve indirgenmiş M artacaktır. T_B 'de, momentler bloksuzdur ve böylece uygulanan alan boyunca serbestçe düzenlenirler ve bu büyük bir toplam M verir. T

sıcaklığı T_B 'nin üzerine çıkarsa Curie kanununa göre ($M \sim T^{-1}$) M düşer, çünkü sistem bir süperparamanyettir. Böylece T_B 'de bir pik oluşur.

Eğer anizotropi "sıfır" veya zayıf ise toplam moment, $\mu_p = M_s V$, her yönde aynı değerdedir, böylece süperparamanyetik parçacıklara Langevin fonksiyonu uygulanabilir:

$$M = M_s \left(\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right) \quad (2.1.9)$$

Eğer K önemli derece sıfırdan büyükse, μ_p iki yön arasından kolay yön boyunca seçilir ve daha sonra Brillouin fonksiyonu uygulanabilir:

$$M = M_s \tanh\left(\frac{gJ\mu_B H}{kT}\right) \quad (2.1.10)$$

Bununla birlikte gerçek bir süperparamanyetik parçacık için H 'a karşı M yaklaşımı her iki teori için de vardır. Çünkü parçacık sisteminin polidispers olduğu şüphesizdir. Bu yüzden, μ_B değerleri çeşitlidir ve parçacıklar çoğunlukla rasgele düzenlenmelere ve böylece rasgele kolay yönlere sahiptirler.

2.2 Demiroksit nanoparçacıkları

Tablo 2.2'de görüldüğü gibi demiroksitler, farklı kimyasal bileşenlere ve manyetik özelliklere sahiptirler. Bulk halde ferrimanyetizma gösteren Fe_3O_4 , γFe_2O_3 , $MO.Fe_2O_3$ ($M= Co, Ni, Mn$ vb.) gibi oksitler nanoboyutta süperparamanyetizma gösterirler. Uygun yüzey kimyasına sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları biyoyumlu oldukları için, MRI kontrast arttırıcı, doku tamiri, biyokimyasal testler, biyolojik sıvıların detoksifikasyonu, hipertermia, ilaç salınımı, ve hücre ayırma gibi çeşitli in vivo uygulamalarda kullanılabilirler [38]. Bu biyomedikal uygulamaların

tamamında nanoparçacıkların yüksek manyetizasyon değerlerine, 100 nm den küçük bir boyuta ve dar bir parçacık boyut dağılımına sahip olması gerekir.

Tablo 2.2 Demiroksit kristalleri ve özellikleri [39].

Mineral	Bileşim	Manyetik Düzen	T _c (°C)	σ (Am ² /kg)
Manyetit	Fe ₃ O ₄	FM	575-585	90-92
Ulvospinel	Fe ₂ TiO ₂	AFM	-153	
Hematit	α Fe ₂ O ₃	Canted AFM	675	0.4
Ilmenit	FeTiO ₂	AFM	-233	
Maghemit	γ Fe ₂ O ₃	FM	~600	~80
Jacobsit	MnFe ₂ O ₄	FM	300	77
Trevorit	NiFe ₂ O ₄	FM	585	51
Magnesioferrit	MgFe ₂ O ₄	FM	440	21
Gothit	αFeOOH	AFM, zayıf FM	~120	<1
Lepidokrokite	γFeOOH	AFM	-196	
Feroksit	δFeOOH	FM	~180	<10

FM: Ferrimanyetik AFM: Antiferrimanyetik , T_c: Küri sıcaklığı σ : Doym manyetizasyonu

Ferrimanyetik demiroksitler, ferromanyetik maddelere göre daha az manyetizasyon göstermelerine rağmen oksidasyona karşı dayanıklı olduklarından daha çok uygulama alanı bulurlar. Fe₃O₄ (manyetit) ve γ-Fe₂O₃ (maghemit) en genel ve en çok araştırılan demiroksitlerdir. MO.Fe₂O₃ tipi metal karışımı ferritler de partikül şekli ve tek domain yapısı nedeniyle elektronik uygulamalar için geliştirilmiştir [40].

Tablo 2.3'de görüldüğü gibi manyetit ve maghemit benzer fiziksel özelliklere ve kristal yapısına sahiptir. Her ikisi de ferrimanyetik özellik göstermesine rağmen maghemit daha düşük doym manyetizasyonuna sahiptir. Bunların manyetizasyonları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir. Maghemit sadece Fe⁺³ iyonlarından oluşur ve kristal yapısında Fe⁺³ iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Manyetit ise 1:2 molar oranında Fe⁺³ ve Fe⁺² iyonlarından oluşmaktadır. Fe⁺³ iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral ve Fe⁺² iyonlarının hepsi oktahedral düzenlenmiştir.

Tablo 2.3 Manyetit ve maghemitin özellikleri [41].

Oksit	Kristal yapısı	Hücre Boyutu (nm)	Renk	M _s (emu/g)	T _c (°C)
Manyetit	Kübik	A _o = 0.839	Siyah	90-98	850
Maghemit	Kübik tetragonal	A _o =0.834	Kırmızı kahve	76-81	820-986

2.2.1 Manyetit

Manyetit, yeryüzünde bilinen en eski ve en genel demir oksit bileşimidir. Doğa araştırmaları insandan bakteriye çok sayıda türün manyetit üretebildiğini ortaya çıkarmıştır. Örneğin magnetotaktik bakteri, dünyanın manyetik alanından aldığı hareketle kendi doğal ortamında oksijence zayıf alanlara doğru yollar bulabilmektedir. Manyetit aynı zamanda kuş, balık ve arı gibi hayvanlarda da bulunarak onlara pusula vazifesi yapmaktadır. Son yıllarda çıkmış bir makalede ise insan beyninde manyetit kristallerinin olduğu gösterilmiştir [42]. Manyetit mineralinin doğa da bu kadar çok tercih edilmesi, araştırmacıların dikkatini çekmiş ve bilinçli olarak manyetit kristallerinin sentezine önem verilmiştir.

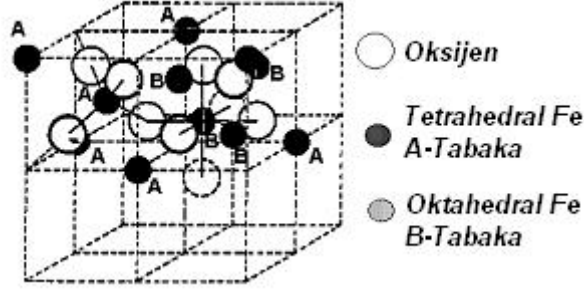
Kristal yapısı

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi manyetit, oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile ters bir spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre, 32 O⁻² anyonu, 16 Fe⁺³ katyonu ve 8 Fe⁺² katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır.

Manyetik özellikleri

Manyetik yapı oksijenlerle ayrılmış iki manyetik alt tabakadan oluşur (A ve B tabakaları). Etkileşimler oksijen anyonları ile sağlanır. Bu etkileşimlere “dolaylı” veya “süper değiş-tokuş etkileşimler” denir. Çok güçlü “süper değiş-

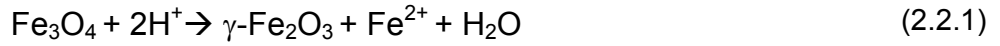
tokuş etkileşimler” A ve B tabakaları arasında spinlerin antiparalel düzenlenmesine neden olur. Böylece A ve B manyetik momentleri eşit değildir ve net manyetik moment vardır [40].



Şekil 2.5 Manyetitin ters spinel kristal yapısı

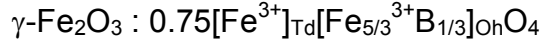
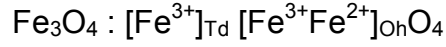
Manyetit kararlılığı ve dönüşümler

Manyetit, açık havada maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ve daha yüksek sıcaklıklarda (300 °C) ise hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, okside olabilir [37].



Maghemit daha az manyetizasyona sahipken hematit antiferromanyetikdir. Bu nedenle manyetitin oksidasyonu pek çok uygulamada göz önünde bulundurulur. Eşitlik (2.2.1)'den de anlaşılacağı gibi yalnızca havadan kaynaklanan oksidasyon manyetiti maghemite dönüştürmez aynı zamanda süspansiyonun pH'ına bağlı olarak çeşitli elektron veya iyon transferleri de bu dönüşüme neden olur. Asidik ve anaerobik şartlar altında yüzeydeki Fe^{+2} iyonları çözültide hekza-aqua kompleksleri şeklinde desorbe olurken bazik şartlarda manyetit oksidasyonu manyetitin yüzeyinde yükseltgenme-indirgenme şeklinde gerçekleşir. Fe^{+2} 'nin yükseltgenmesi, her zaman yük dengesini sağlayan katyonik boşlukların oluşturulması, kristal örgüsü boyunca katyonların göçü ve maghemitin yapısıyla ilişkilidir. Maghemitte demir iyonları oktahedral (Oh) ve tetrahedral (Td) konumlara

dağılır, fakat maghemitin manyetitden farkı oktahedral konumlarda katyonik boşlukların ($B_{1/3}$) olmasıdır.



Öğüde düzenlenen boşluklar numune hazırlama metoduyla yakından ilişkilidir ve simetrisinin azalması ve süper yapıların oluşumuyla sonuçlanır. Boşluklar tamamen rastlantısal veya kısmen ya da toplamda düzenli olabilir. IR spektroskopisi ve X-ışını kırınımının birleşimiyle boşluk düzenlemelerinin 5 nm'yi aşan parçacıklarda meydana geldiği gösterilmiştir [43].

Nanoparçacıkların yüzey alanı geniş olduğu için, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ redoks reaksiyonlarının büyük çoğunluğu maddenin %30 – 50'sini içeren yüzeyde gerçekleşir ve bu nedenle hızlıdır [36].

2.3 Manyetit nanoparçacıklarını sentezleme yöntemleri

Son yıllarda pek çok çalışma şekil kontrollü, hayli kararlı ve monodispers manyetik nanoparçacıklar için etkin sentetik yollar tanımlamışlardır. Mekanik öğütme, ortak çöktürme, termal parçalama ve/veya indirgeme, misel içinde sentez, hidrotermal sentez, lazer piroliz tekniklerini içeren popüler metotlar yüksek kaliteli manyetik nanoparçacık sentezine yönelmiştir. Burada bütün metotların ayrıntılı tartışılması çok uzun olacağından her sentetik yolun tartışılması ve ilgili oluşum mekanizması için klasik örnekler verilmeye çalışılacaktır.

2.3.1 Mekanik öğütme (yüksek enerjili bilye öğütümü)

Yüksek enerjili bilye öğütümü, oda sıcaklığında, yapısal değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlar meydana getirmektedir. Yapısal değişim ve kimyasal reaksiyon, termal enerjiden çok mekaniksel enerjiden kaynaklanmaktadır. Yüksek enerji bilye öğütümü büyük miktar nanoskalada malzeme üretimine

olanak sağlamıştır Gezegensel, titreştirici, ezici, ve çarpıştırıcı-bilye gibi pekçok öğütme tipleri vardır. Gezegensel ve titreştirici öğütümleri en fazla kullanılan tiplerdir ve kapasiteleri en fazla bir kaç gramdır. Ezici ve çarpıştırıcı-bilye öğütümlerinin kapasitesi ise birkaç tondur [44].

Öğütmenin kinetiğini, hazırlanan tozların mikroyapılarının yanısıra, pek çok parametre tayin eder. Bunların başlıcaları, bilye-öğütümünün zemini, öğütme süresi, yük oranı (bilye ve toz ağırlıkları oranı), bilyenin büyüklüğü ve doğası, dönme hızı veya titreşim frekansı ve büyüklüğü, haznenin doldurulma oranı (haznenin toplam hacminin bilye ve toz hacmine oranı), ortamın atmosferi v.b. olarak sayabiliriz. Bilye-öğütümünde iki zıt olay gerçekleşmektedir:

1) Parçacık üzerine etki eden yüksek basınç ile önemli iç gerilimin yaratılması sonucu olarak parçacıklarda bölünmenin gerçekleşmesi.

2) Bölünen parçacıkların yüzey enerjilerini minimum yapmak için yüzeylerinin yüksek tepkimesi ile toplanmaya çalışması.

Uzun süreli öğütme, enerji tüketimine ve öğütme aletlerinin aşınması sonucu meydana gelebilecek kirlenme riskinin artmasına neden olmaktadır. Gerekli öğütme süresi, maddenin doğasına ve öğütme koşullarına bağlıdır. Verilen madde için, daha uzun süre öğütme, daha küçük parçacıklar elde etmemizi sağlar. Fakat toplanma da meydana geleceği için bu sürenin bir limiti vardır.

Uygulanan şokların frekansı, yük oranı (bilye/toz) ile orantılıdır. Eğer bu oran yüksek ise parçacıklar daha çok bölünür ve boyları daha düşük olur [45]. Yük oranının artması, öğütme süresini azaltmaktadır. Ancak, bazı durumlarda çok fazla öğütme şiddeti maddenin amorflaşmasına neden olmaktadır.

Büyük bilyeler, daha çok plastik deformasyonu ve toz üzerindeki zorlanmaları arttıracaktır. Eğer diğer tüm koşullar uygun ise, öğütme bilyeleri ne kadar büyük ise, parçacıklar o kadar küçük olacaktır. Genelde kullanılan

bilye paslanmaz çeliktir. Öğütmede en önemli problem, öğütme materyalinin erezyonu sonucu meydana gelen kirlenmedir. Bu kirlenme doğrudan bilye ile örneğin sertlik oranına bağlıdır [46]. En fazla enerjilik öğütme ise, farklı çaplardaki bilyelerin karışımı ile yapılmaktadır.

Öğütme süresince toz parçacıklarının plastik deformasyonunda uygulanan şoklar ısı oluşumuna neden olmaktadır. Bu ısı hazne içerisinde yayılmaktadır ve dönmenin hızına bağlı çarpışmalar sonucu bölgesel sıcaklığı arttırmaktadır. Yüksek enerjili öğütmelerde bölgesel sıcaklık 400 °C ye kadar yükselmektedir [47].

2.3.2 Termal parçalama yöntemi

Çok daha küçük monodispers manyetik nanokristaller, surfaktan içeren yüksek kaynama noktalı organik çözümlerde organometalik bileşiklerin termal parçalanmasıyla sentez edilmektedir [48,49]. Organometalik bileşikler (öncül madde) metilasetilasetonatlar, $[M(acac)_n]$, (M=Fe, Mn, Co, Ni, Cr; n=2 veya 3, acac=asetilasetonat), metal kupferronatlar, $[M_xCup_x]$ (M=metal iyon; Cup=N-nitrozofenilhidroksilamin, $C_6H_5(NO)O^-$) [50] veya karbonillerdir [51]. Yağ asitleri [52], oleik asit [53] ve heksadesil amin [54] çok kullanılan surfaktanlardır. Teoride öncül madde (precursor), surfaktan ve çözümleri içeren başlangıç reaktiflerinin oranları, manyetik nanoparçacıklarının morfolojisi ve boyut kontrolü için kesin parametrelerdir. Karıştırma periyodu kadar reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon zamanı da boyut ve morfoloji kontrolünde kritik olabilir.

Eğer öncül madde içindeki metal sıfır değerlikli ise, karbonillerde olduğu gibi, termal parçalama başlangıçta nanometal oluşumuna neden olur, fakat iki basamaklı işlemler oksit nanoparçacıklarını üretmede kullanılabilir. Örneğin demir pentakarbonil, oktil eter ve oleik asit karışımında 100 °C'de parçalanabilir, hemen ardından yükseltilmiş sıcaklıklarda trimetilamin oksit, $(CH_3)_3NO$, ilavesi yaklaşık 13 nm boyuta sahip monodispers $\gamma-Fe_2O_3$ oluşumuyla sonuçlanır [55]. Eğer $[Fe(acac)_3]$ gibi katyonik metal merkezli öncül madde; fenol eter içinde 1,2-heksadekandiol, oleik amin ve oleik asit

varlığında parçalanırsa doğrudan oksit, Fe_3O_4 , oluşur [56]. Peng ve çalışma arkadaşları [52], organik çözeltide metal yağ asiti tuzlarının pirolizini temel alan boyut ve şekil kontrollü manyetik oksit nanokristallerinin sentezi için genel bir parçalanma yaklaşımını açıkladılar. Reaksiyon sistemi genellikle metal yağ asiti tuzları ki ilgili yağ asitleri; dekanolik asit, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, oleik asit, stearik asit, bir hidrokarbon çözgen; oktadeken(ODE), n-ekosan, tetrakosan veya ODE ile tetrakosan karışımı ve aktive edici reaktiflerden oluşmuştur. Bu sistemde monodisperse yakın Fe_3O_4 nanokristalleri ayarlanabilir geniş bir boyut aralığında (3-50 nm), nokta ve küp şeklinde sentezlenmiştir. Nanokristallerin şekil ve boyutu öncül maddenin derişimi ve reaktivitesinin değişimi ile kontrol edilmiştir. Reaktivite yağ asitlerinin derişimi ve zincir uzunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Genellikle daha kısa zincir uzunluğu daha hızlı reaksiyon hızına neden olmuştur, Ayrıca alkoller veya primer aminler reaksiyonu hızlandırmak ve daha düşük reaksiyon sıcaklığı için kullanılmıştır [52].

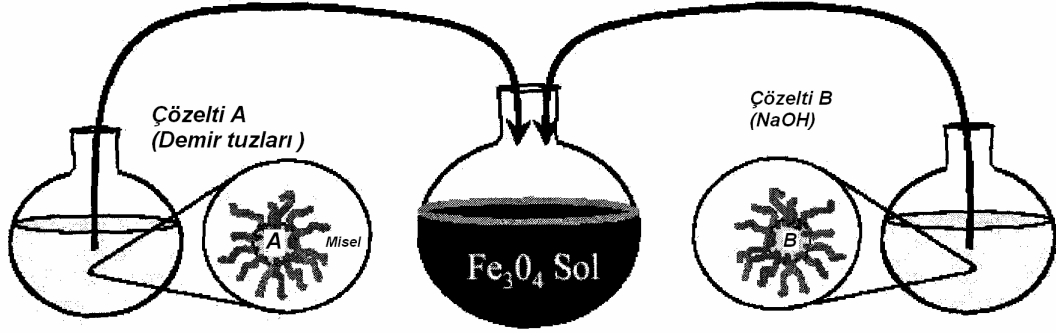
Park [57] ve çalışma arkadaşları da monodispers demir oksit nanoparçacıklarının hazırlanmasında benzer termal parçalama yaklaşımını kullanmışlardır. Onlar demir oleat kompleksi üretmek için toksik ve pahalı olmayan demir(III) klorür ve sodyum oleat kullanmışlardır. Daha sonra bu kompleks 1-hekzadeken, oktil eter, 1-oktadeken, 1-ekosen veya trioktilamin gibi farklı çözgenlerde 240 ve 320 °C arasındaki sıcaklıklarda parçalanmıştır. 5-22 nm aralığındaki parçacık boyutu parçalanma sıcaklığı ve karıştırma periyoduna bağlı olarak elde edilmiştir. Bu sentezde karıştırma işlemi demiroksit nanoparçacıklarının oluşumu için gerekli bir basamak olarak bulunmuştur. Elde edilen nanoparçacıklar hekzan ve toluen gibi çeşitli organik çözgenlerde dispers edilmiştir. Bununla birlikte parçacıkların su içinde de dispers olup olamayacağı net değildir [57]. Aynı grup, farklı sıcaklıklarda demir pentakarbonil ve demir oleat kompleksini ardışık olarak sırasıyla parçalayarak daha sonra manyetite okside olabilen monodispers demir nanoparçacıklarını (6-15 nm) elde etmişlerdir [58]. Bu prosesin tamamı klasik LaMer mekanizması [59] tarafından açıklanabilen çekirdek-ortamlı gelişmeye benzer. Bu mekanizma, süper doygun bir çözeltiden ani ve kısa

sürede oluşan çekirdeklerin ek çekirdeklenme (nükleasyon) olmadan yavaşça parçacıklara büyümesi, böylece çekirdeklenme ile gelişme basamaklarının tamamen ayrılmasını kapsar. Park 'ın [57] sentezinde nispeten daha düşük sıcaklıkta demir pentakarbonilin termal parçalanması nükleasyon basamağını, daha yüksek sıcaklıkta ise demir oleatın parçalanması gelişme basamağını oluşturur. Yukarıda bahsedilen nanoparçacıklar organik çözügenlerde dispers olabilir. Bununla birlikte suda çözünebilen manyetik nanoparçacıklar biyoteknolojik uygulamalarda daha çok tercih edilir. Bu amaç için suda çözünebilen manyetik nanoparçacıkların basit bir sentezi rapor edilmiştir [60]. Demir kaynağı olarak $FeCl_3 \cdot H_2O$, koordinasyon çözügeni olarak 2-pirolidon kullanılmış ve suda çözünebilen Fe_3O_4 nanokristalleri reflüks altında ($245\text{ }^\circ C$) hazırlanmıştır. Ortalama parçacık boyutu reflüks zamanı 1, 10 ve 24 saat olduğunda sırasıyla 4, 12 ve 60 nm olarak elde edilmiştir. Reflüks zamanının artmasıyla parçacık şekli küresellikten kübik şekle doğru değişmiştir. Bu nanoparçacıklar kanser teşhisi için manyetik rezonans resimlerinde kontrast ajanı olarak kullanılabilirler [10].

2.3.3 Mikroemülsiyon yöntemi (misel içi sentez)

Bir mikroemülsiyon, iki çözünmeyen sıvının termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonudur. Bu sistemde sıvıların biri yada her ikisinin mikroalanı surfaktan moleküllerinin bir arayüzey filmiyle kararlı tutulur [61]. Yağ içinde su mikroemülsiyonlarında, sulu faz sürekli hidrokarbon fazı içinde surfaktan moleküllerinin tek tabakasıyla çevrili mikrodamlar şeklinde (genellikle 1-50 nm boyutunda) dispers olur. Ters miselin çapı su-surfaktan oranı tarafından belirlenir [62]. İstenen reaktantları içeren iki benzer su mikrodamları sürekli çarpışır, yapışır ve tekrar ayrılır. Sonuçta misel içindeki reaksiyon sonucu bir çökelti meydana gelir. Çökelti mikroemülsiyonları aseton veya etanol gibi çözügen katılmasının ardından filtre edilerek veya santrifüjlenerek ortamdaki alınır. Bu mantıkla nanoparçacık oluşumu için bir mikroemülsiyon bir nanoreaktör gibi kullanılabilir. Örneğin, manyetit nanoparçacıkları izooktan çözügeni içinde 2-etilhekzilsulfosüksinat (AOT)

surfaktanı ile hazırlanmış ters misel oyuklarında $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2/\text{NaOH}$ reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 2.6) [17].



Şekil 2.6 Manyetit nanoparçacıklarının mikroemulsiyonla sentezi

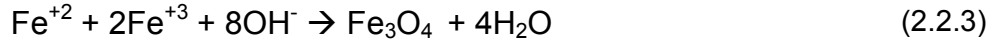
MFe_2O_4 (M= Mn, Ni, Cu, Zn, Mg, veya Cd, vb.) olarak gösterilen spinel ferritler mikroemülsiyonlar ve ters misellerde sentezlenebilmektedir. Örneğin MnFe_2O_4 nanoparçacıkları yaklaşık 4-15 nm'lik kontrol edilebilir boyutlarda toluen içindeki ters misellerde sodyum dodesilbensülfanat (NaDBS) surfaktanı kullanılarak sentezlenmiştir [63]. Bu sentez $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ içeren sulu çözelti ile başlamış, bir NaDBS sulu çözeltisi bu metal tuz çözeltisine eklenmiş, bunu takiben büyük hacimde toluen ters misel oluşturmak üzere ilave edilmiştir. Su ve toluen hacim oranları sonuçta oluşan MnFe_2O_4 nanoparçacıklarının boyutlarını belirlemiştir. Woo [64] demir oksit nanoçubuklarını, oleik asit ve benzileter den oluşan ters misel içinde sol-jel reaksiyonuyla, demir kaynağı olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'u, proton temizleyicisi olarak ise propilen oksit kullanarak üretebildiğini bildirmiştir. Nanoçubuk fazı, reaksiyon sıcaklığı, atmosfer ve tetralin içindeki ısıtma veya reflüks boyunca jelin hidrasyon basamağı değişimi ile kontrol edilmiştir. Bir başka çalışmada ise kobalt ferrit sıvısı, metilamin ile kobalt ve demir dodesilsülfatın reaksiyonuyla hazırlanmıştır [65]. Burada kullanılan demir veya kobalt dodesilsülfat, sodyum dodesilsülfatın demir klorür veya kobalt asetatla karıştırılması sonucu elde edilmiştir Kobalt ferrit parçacıklarının boyutu toplam reaktant derişiminin azalmasıyla azalmış ve sodyum dodesilsülfatın derişiminin artmasıyla artmıştır. Parçacıkların ortalama boyutu 2 nm 'den 5

nm 'ye değişmiştir. Bununla birlikte parçacık boyut dağılımı hayli yüksek bulunmuştur.

Manyetik nanoparçacıkların pek çok tipi mikroemülsiyon yöntemi kullanılarak kontrollü bir biçimde sentezlenirken, parçacık boyutu ve şekli genellikle geniş bir aralıkta çeşitlenmektedir. Bunun ötesinde mikroemülsiyonlardaki sentez için çalışma penceresi genellikle dar ve nanoparçacık verimi diğer metotlarla karşılaştırıldığında oldukça azdır. Makul miktarlarda madde sentezleyebilmek için büyük miktarlarda çözgen gereklidir.

2.3.4. Ortak çöktürme yöntemi

Ortak çöktürme yöntemi muhtemelen manyetik parçacıkları elde etmede en etkin ve en basit kimyasal yoldur. Demir oksitler (Fe_3O_4 veya γ - Fe_2O_3) genellikle sulu ortamda Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının stokiyometrik karışımlarının bazik ortamda karıştırılmasıyla hazırlanır. Fe_3O_4 'in oluşum reaksiyonu eşitlik (2.2.3)'deki gibi verilebilir;



Bu reaksiyonun termodinamiğine göre, Fe_3O_4 'in çökeleğinin oluşması için pH değerinin 8 ile 14 arasında olması ve oksidasyonun olmadığı şartlarda (Fe^{+3}/Fe^{+2}) stokiyometrik oranının 2:1 olması beklenir [38].

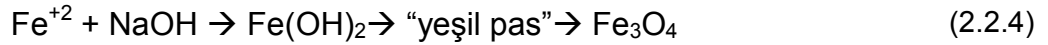
Ortak çöktürme yöntemin en büyük avantajı çok miktarda nanoparçacık sentezlenebilmesidir. Bununla birlikte parçacık boyut dağılımının kontrolü sınırlıdır, çünkü yalnızca kinetik faktörler kristal gelişimini kontrol etmektedir. Ortak çöktürme işleminde iki basamak meydana gelir; birincisi türlerin derişimi kritik süper doygunluğa ulaştığında aniden çekirdeklenme oluşur, daha sonra çekirdeklerin gelişimi kristal yüzeyine iyonların difüzyonu ile yavaşça sağlanır [66]. Demir oksit nanoparçacıklarını monodispers olarak üretebilmek için bu iki basamak birbirinden ayrılmalıdır, mesela gelişme periyodu boyunca nükleasyondan kaçınılmalıdır. Bu yöntem

kullanılarak süperparamanyetik demiroksit parçacıklarının ilk kontrollü sentezi Massart [67] tarafından gerçekleştirilmiştir. Massart 'ın sentezinde manyetit kabaca küreseldir ve boyutu XRD verilerine göre 8 nm olarak hesaplanmıştır.

Nanoparçacıkların istenilen boyut ve şekilleri; pH, iyonik şiddet, sıcaklık, tuzların cinsi (perklorat, klorür, sülfat, nitrat) veya derişim oranı uygun şekilde ayarlanarak elde edilebilir. Bu yöntemde nanoparçacıkların özellikleri üzerine etki eden parametreler kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Fe⁺²/Fe⁺³ stokiyometrik oranı ve demir miktarı

Eşitlik (2.2.3)'den görüldüğü gibi stokiyometrik dönüşüm için reaksiyona 1 mol Fe⁺² ve 2 mol Fe⁺³ girmelidir. Fakat, Fe⁺² tuzları oksijenli ortamda kolayca Fe⁺³ 'e yükseltgendiğinden bu oranın sağlanması inert bir ortamda mümkündür. Bu nedenle oksijenli ortamda Fe⁺²/Fe⁺³ oranı 0.5'den büyük alınması önerilmiştir [12]. Bununla birlikte ortamda fazla Fe⁺² 'nin bulunması eşitlik (2.2.4) 'deki reaksiyonun oluşmasına neden olur. Oluşan Fe(OH)₂ demir oksite dönüşür ki bu süreçte Fe⁺³ yavaşça oluşur ve Fe⁺² ile etkileşerek daha büyük boyutlarda manyetit verir [68].



Jolivet ve ark. [69] nanoparçacıkların manyetik özellikleri, morfolojisi, boyut ve bileşimi üzerine Fe⁺²/Fe⁺³ oranı etkisini incelemiştir. X=Fe⁺²/ Fe⁺³ 'in küçük değerlerinin gothit oluşumuna neden olduğu bilinir. X=0.3 için iki farklı faz ortaya çıkmıştır; birincisi oksohidroksite benzer ve düşük Fe⁺² içerikli (Fe⁺²/Fe⁺³ yaklaşık 0.07) 4 nm boyutlu parçacıklardır. Diğeri çeşitli boyutlarda büyük parçacıklardan oluşan stokiyometrik olmayan manyetitdir, bileşimi yaklaşık 0.33 'tür. X=0.35 için tamamen ikinci durumdaki faz geçerlidir. X=0.5 için ise homojen boyut ve bileşimli parçacıklar elde edilmiştir. Babes ve ark. da [70] demir ortamı ve derişimini içeren farklı parametrelerin etkisini çalışmıştır. Ortalama boyut, Fe⁺²/ Fe⁺³ oranının artmasıyla artarken daha az ürün elde edilmiştir. Yalnızca oranı 0.4 ile 0.6 arasında sentezlenen parçacıklar, kontrast ajanı olarak kullanılacak kadar etkindirler.

Sentezi etkileyen ikinci en önemli faktör demir derişimidir. Bu faktörün değerlendirilmesi Fe^{+2}/Fe^{+3} oranıyla benzerdir, optimum derişim 39 ile 78 mM arasında olmalıdır [38].

pH ve iyonik şiddet

Eşitlik (2.2.3)'e göre Fe_3O_4 'ün tamamen çökmesi pH 8 ile 14 arasında beklenir. Manyetik olmayan demir oksihidroksitler (örn: Gothit, Lepidokrokit) çok yüksek veya düşük pH 'larda sentezlenebilmektedir [71]. Manyetit parçacıklarının ortalama boyutu da güçlü bir şekilde çöktürme ortamının iyonik şiddetine ve asitliğine bağlıdır. pH ve iyonik şiddet arttıkça daha küçük parçacık boyutu ve boyut dağılımı elde edilmiştir. Çünkü bu parametreler kristal yüzeyinin kimyasal bileşimini ve dolayısıyla parçacıkların elektrostatik yüzey yükünü belirler [38].

Qiu ve ark. [72] manyetit oluşumuna reaksiyon çözeltisinin iyonik şiddetinin etkisini incelemiştir. 1 M NaCl kullanılarak hazırlanan manyetitin NaCl kullanmadan elde edilen manyetitten yaklaşık 1.5 nm daha küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca iyonik şiddeti yüksek çözeltilerde oluşan nanoparçacıkların doyum manyetizasyonu 63 emu/g iken, NaCl kullanılmamış çözeltilerde doyum manyetizasyonu 71 emu/g olarak bulunmuştur.

Karıştırma hızı

Morais ve ark. [73] ortak çöktürme yöntemiyle farklı karıştırma hızlarında kobalt ferrit nanoparçacıklarını sentezlenmiş ve parçacık boyutu üzerine karıştırma hızının etkisini incelemişlerdir. Karıştırma hızı 2700 rpm den 8100'e çıkarıldığından parçacık boyutu 15.1 nm'den 11.4 nm'ye düşmüştür. Benzer sonuçları Sayar ve ark. [74] da göstermiştir, karıştırma hızı 1000 rpm den 3000 rpm'e çıktığında parçacık boyutu 325 nm'den 62 nm'ye düşmüştür.

Karıştırma hızı arttıkça parçacık boyutunun azalması, nanoparçacık gelişim sürecinde, katyon iyonlarının parçacıkların yüzeyine difüzyonu yerine nanoparçacıkların ortam boyunca difüzyonunun baskın olduğunu gösterir.

Karıştırma hızı arttıkça nanoparçacıkların yüksek yoğunluklu nükleasyon bölgelerinin üzerinde kısa uçuş zamanları artar ve parçacık boyutu azalır [74].

Sıcaklık

Yapılan çalışmalarda sentez sıcaklığının manyetit üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmüştür [75,76]. Optimum kristal gelişimi ve parçacık oluşumuna ulaşmak için yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Sentez sıcaklığı yalnızca parçacık boyutunu etkilemez aynı zamanda manyetitin morfolojisini küreselden kübik şekline değiştirir. Sentez sıcaklığının artması ile taneler hızlıca gelişir ve farklı kristal tabakalar için farklı hızlar meydana geldiğinden ürünün şekli değişir.

2.4 Manyetit nanoparçacıklarının koloidal kararlılığı

Yukarıda bahsedilen yöntemlerle sentezlenmiş manyetik nanoparçacıklarının koloidal kararlılığı stabilizöre bağlı olarak sterik yada elektrostatik itmeyle sağlanabilir. Örneğin, ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenen nanoparçacıklar elektrostatik itmeyle kararlıdır, çünkü parçacıklar negatif yüklüdür. Bununla birlikte, termal parçalama yöntemiyle sentezlenen nanoparçacıkların koloidal kararlılığı bir yağ asidi yada surfaktan tarafından organik çözgen içinde sterik olarak sağlanır.

2.4.1. Manyetitin elektrostatik stabilizasyonu

Genellikle yüzey elektrik yükleri ile zıt yüklerin birbirini çekerek elektriksel bir çift tabaka oluşturulmasına dayanır. Manyetitin yüzeyi izoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklüdür. 1981'de Massart bir alkali ortamının polarlaşması veya amonyum, alkali ve toprak alkali iyonlar gibi yüklü katyonların topaklanmayı arttırdığını bildirmiştir. Fakat tetrametilamonyum hidroksitin (TMAOH), $N(CH_3)_4^+$ iyonu gibi düşük polarlaşan ve pozitif yüklü iyonların manyetiti kararlı yaptığı görülmüştür. Çözelti izoelektrik noktanın altındaki bir pH'da olduğunda, parçacıklar

perklorik asitin ClO_4^- iyonuyla stabilize edilebilmektedir. Elektrostatik stabilizasyon yoluyla kolloidal manyetit nanoparçacıklarının hazırlanması ancak zayıf polarlaşan türler olduğunda mümkün olmaktadır. NH_4^+ , Na^+ ve SO_4^{2-} gibi kuvvetli polarlaşan iyonların varlığında manyetit nanoparçacıkları topaklanmaktadır [18].

Fauconnier sitrik ve glukonik asitin maghemit parçacıklarına adsorpsiyonunu araştırmıştır. Sitrik asit demir oksit parçacıklarını elektrostatik olarak kararlı tutarken glukonik asitin fonksiyonel grupları nanoparçacıklara biyolojik moleküllerin bağlanmasını sağlamaktadır. Çalışmalarında düşük pH 'da değişik miktarlarda sitrik asit, glukonik asit ve sitrik asit/glukonik asit karışımlarıyla maghemiti kaplamıştır. Glukonik asit yüzey komplekslerinin sitrik asite göre daha zayıf olduğunu ve glukonik ve sitrik asit karışımının pH 6-8'de kararlı dispersiyonlar oluşturduğunu belirtmiştir [77].

2.4.2 Manyetit sterik stabilizasyonu

Sterik stabilizasyon bir yüzey aktif madde kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Genellikle kullanılan yüzey aktif maddeler manyetit nanoparçacık yüzeyine kimyasal yada fiziksel olarak adsorplanan bir polar baş ve sürekli kolloidal kararlılığı sağlamak için polar olmayan taşıyıcı bir sıvı içinde uzanan hidrofobik bir zincir kısmından oluşmaktadır.

Rosenweig [78], sterik stabilizasyonu sağlamak için yüzey aktif madde zincirlerinin 1-2 nm'den daha büyük olması gerektiğini belirtmiştir. Ancak sterik stabilizasyonu sağlamak ve kararlı bir ferrosıvı oluşturmak için zincir uzunluğu artarken, birim hacim başına düşen manyetit derişimi azalır ve ferrosıvının manyetik özellikleri azalır. Ayrıca aşırı uzun zincirlere sahip yüzey aktif madde zincirlerinin parçacıklarla tersinmez çarpışmaları nedeniyle topaklanmaya yol açmaktadır.

Manyetit nanoparçacıklarının yüzeyini çevreleyen polar baş grupları fosfat, sülfat yada karboksilat grupları olabilir. Yağ-bazlı dispersiyonlar, polar

olmayan çözücü içinde polar olmayan zincirlere sahip yüzey aktif maddelerinden oluşmaktadır. Su bazlı sistem ise bilayer metodu kullanılarak oluşturulmaktadır. Dodesil fosforik asit, hekzadesilfosforik asit, dihekzadesil fosfat gibi fosfat içeren yüzey aktif maddeler su içinde kullanılırken oleik asit , laurik asit içeren yağ asitleri hidrokarbon çözücülerde manyetit stabilizörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca manyetit nanoparçacıklarının kararlı koloidal çözeltileri oluşturmada polimerler de kullanılmaktadır. En çok kullanılan polimer yüzey aktif maddeler; dekstran, polivinil alkol, polimetakrilik asit, polietilen glikol olarak sayılabilir [79].

2.5 Serbest radikal zincir polimerizasyonu

Çok sayıda doymamış molekül, radikalik bir mekanizma ile birbiriyle birleşerek polimer moleküllerini oluştururlar. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları; zincir reaksiyon prosesleridir. Bu tür polimerizasyonların zincir karakter taşıdığına stirenin polimerizasyonunu incelemiş olan Staudinger ilk olarak değinmiştir [80]. Staudinger reaksiyonun daha başlangıcında makromoleküllerin oluştuklarını ve bu reaksiyon sisteminde monomerler ve polimer molekülleri dışında hiçbir ara bileşenlerin veya ara moleküllerin olmadığını göstermiştir. Ayrıca monomerin polimere çevrilmesi işleminin hızla çoğalan radikallerin katılması ile meydana geldiğini, bunların yaşam süresinin az olduğu, kararlı olmadıkları düşüncesini ortaya atmıştır. Radikal polimerizasyon teorisinin oluşturulmasında ise N. N. Semenov tarafından geliştirilmiş olan zincir reaksiyonlar teorisi temel alınmıştır [80].

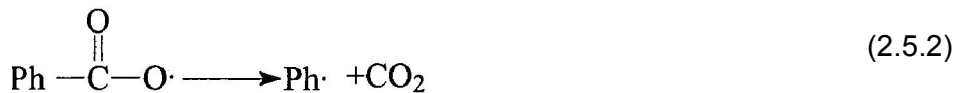
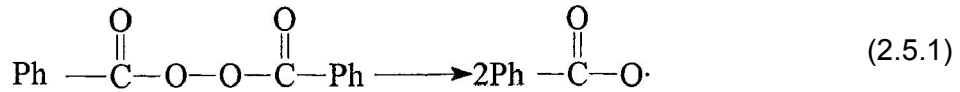
Polimerizasyon yalnızca büyüyen bir zincirin sonundaki reaktifte meydana gelir, böylece yüksek molekül ağırlığına düşük dönüşüm yüzdelerinde çabucak ulaşılır ve monomer süreç boyunca her zaman önemli miktarda bulunur. Bu genellemeler bütün zincir polimerizasyonları için geçerli olurken, başlama ve ilerleme reaksiyonları arasındaki farkları ayrı ayrı incelemek önemlidir.

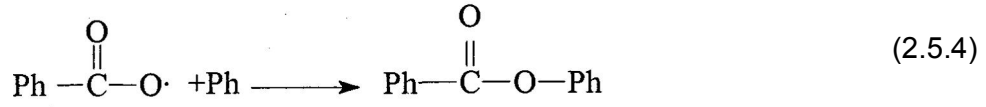
2.5.1 Serbest radikal başlatıcılar

Bazı monomerler, özellikle stiren ve metil metakrilat ve bazı gergin-halkaya sahip sikloalkenler, herhangi bir serbest radikal başlatıcı olmadan da ısıyla polimerizasyona uğrarlar. Ama çoğu monomer için ortama radikal veren çeşitli başlatıcılar gereklidir. Çok sayıda radikal başlatıcısı vardır. Bunları peroksitler ve hidroperoksitler; azot bileşikleri; redoks başlatıcıları ve ışın etkisi altında radikal üreten bileşikler olarak dörde ayırabiliriz. Genellikle az kullanılmasına rağmen yüksek enerjili ışın (α ve β parçacıkları, γ ve x ışınları) da serbest radikal polimerizasyonunu destekler. Plazma polimerizasyonu, dışarıya ışın yayan bir ışımayla oluşturulan kısmi iyonik gazın başlattığı polimerizasyon, özellikle mikroelektronik ve medikal uygulamalar için tabakaların izolasyonu ve kaplanmasında geniş olarak kullanılır.

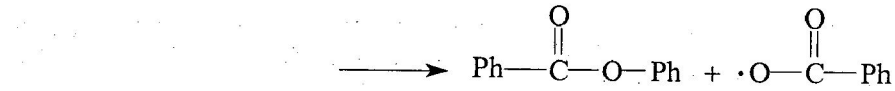
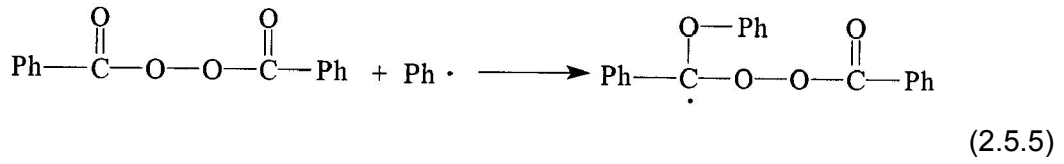
Peroksitler ve hidroperoksitler

Çeşitli başlatıcı tipleri arasında peroksitler (ROOR) ve hidroperoksitler (ROOH) en yaygın kullanılanlarıdır. Termal olarak kararsızdırlar ve yapılarına bağlı olarak belirli bir hızda ve sıcaklıkta radikallerine ayrışırlar. Genellikle en çok kullanılan peroksit, termal homolizle benzoiloksi radikallerini veren (2.5.1) benzoil peroksittir. Benzoiloksi radikalleri monomere katılma reaksiyonu dışında, birleşme ((2.5.1)'in tersi) veya karbondioksit ve fenil radikallerine ayrışma (2.5.2) veya bu radikallerin birleşmesi (2.5.3) ve (2.5.4) gibi çeşitli reaksiyonlar verebilir.

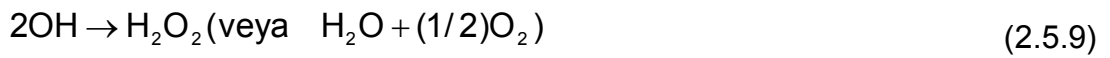




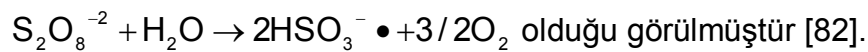
Bu ikincil reaksiyonlar çözünen moleküllerinin sınırlama etkisi (kafes etkisi) yüzünden meydana gelir ve sonuç olarak başlatıcı radikallerinin konsantrasyonu azalır. Ayrışmanın neden olduğu diğer kirlenici reaksiyonlar da vardır (2.5.5).



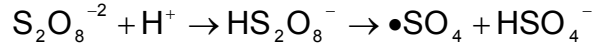
Diğer genel bir başlatıcı potasyum persülfattır ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Persülfat sulu çözeltide nötral veya hafifçe bazik ortamda (pH:7-8) aşağıdaki reaksiyonları verir [81];



Ayrıca stirenin polimerizasyonunda



Asit katalizli durumda simetrik olmayan bir kırılma meydana gelir;



S.Sarkar ve çalışma arkadaşları (2.5.6) nolu reaksiyonun k_1 hız sabiti için pH 4-7 aralığında 50 °C 'de neredeyse sabit kaldığını ve $2.61 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ değerinde olduğunu bulmuşlardır [81].

Eğer ortamda monomer varsa persülfatın ayrışma hız sabiti değişebilmektedir. Bu yüzden emülsiyon polimerizasyonunda persülfatın ayrışması bazı monomerlerin varlığında incelenmiş ve elde edilen hız sabitine özel olarak persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabiti denilmiştir. Bu konuda ilk araştırma Morris ve Parts (1968) tarafından yapılmıştır; sulu özeltide 50 °C de persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabitleri akrilonitril, metil akrilat ve vinil asetat varlığında sırasıyla $6.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $7.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta, saf sudaki persülfat ayrışma hız sabiti $1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, ile karşılaştırdığımızda vinil asetat için 50 kattan fazla arttığını görürüz. Bu farklı hız sabitlerini elde etmemizin nedeni iki mekanizma ile açıklanmaya çalışılır. Birincisi vinil asetat gibi polar monomerlerin sülfat anyonları ve sülfat radikalleri gibi yüklü türleri sarması ki bu olay özel olarak "kafes kompleks mekanizması" olarak bilinir. İkincisi sulu fazdaki oligomerik radikallerin başlatıcı ile reaksiyona girerek indirgenmesidir. Fakat hangi mekanizmanın daha etkin olduğu hala tartışılmaktadır [83].

Meydana gelen yan reaksiyonların çeşitliliği, peroksin yapısına, başlangıçta düzenlenen radikallerin kararlılığına ve monomer reaktivitesine bağlıdır. İdeal olarak bir peroksit başlatıcı pratikte reaksiyon hızını kontrol altına alabilmek için oda sıcaklığında kararlı olmalı ve polimer üretim sıcaklığında hızlı bir şekilde yeterince ayrışabilmelidir. Benzoiloksi radikalleri, karbondioksit çıkışı olmadan reaktif monomer molekülleri ile daha çok reaksiyon vermeye eğilimli olduğundan kararlıdır ve böylece başlatıcı kirleticileri azalır. Bu açıdan, benzoil peroksit, (yarı ömrü 100 °C'de 30 dk.) avantajlıdır. Benzoiloksi radikallerinden daha kararlı olan ise t-bütoksi radikalleridir, bunlar neredeyse başlangıçta monomer tarafından kapılır, bununla birlikte ayrışma sıcaklığı karşılaştırıldığında yüksektir (yarı ömrü 126

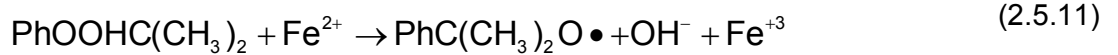
°C 'de 10 saat). Tablo 2.4'de bazı başlatıcılar ve ayrışma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 2.4 Bazı peroksit başlatıcıları ve polimerizasyon sıcaklık aralığı [84].

PEROKSİT	Polimerizasyon sıcaklık aralığı (°C)
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	100-135
Ph-COOH $(\text{CH}_3)_3$	50-120
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph-COOC-Ph} \end{array}$	38-80
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	50-90
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHOC}-\text{OO}-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	35-60

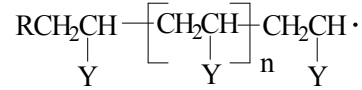
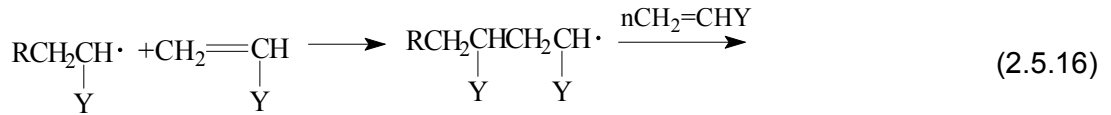
Redoks başlatıcılar

Bir elektron transferi ile serbest radikal veren reaksiyonlar özellikle düşük sıcaklıktaki polimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonun başlatılmasında kullanışlıdır. Bazı klasik örnekler, (2.5.11), (2.5.12) ve (2.5.13) nolu eşitliklerde gösterilmiştir. Redoks sistemlerinin düşük sıcaklıkta çalışabilmesinden başka reaksiyon hızlarını metal iyon veya peroksitlerin çeşitli konsantrasyonları ile kontrol etmek kolaydır. Kumil hidroperoksitin ayrışması, ticari olarak stiren ve bütadienin düşük sıcaklıktaki emülsiyon polimerizasyonu ile stiren-bütadien kauçuğunu oluşturmada kullanılır. Hidrojen peroksit veya persülfat sistemleri emülsiyon polimerizasyonunda, sulu fazda radikal üretmek için kullanılır. Susuz polimerizasyonlar için metal iyonları genellikle naftenatlar olarak gösterilir. Redoks başlatıcı sistemlerinin de çok sayıda birleşme reaksiyonları vardır.



2.5.2 Polimerizasyon mekanizması ve kinetiği

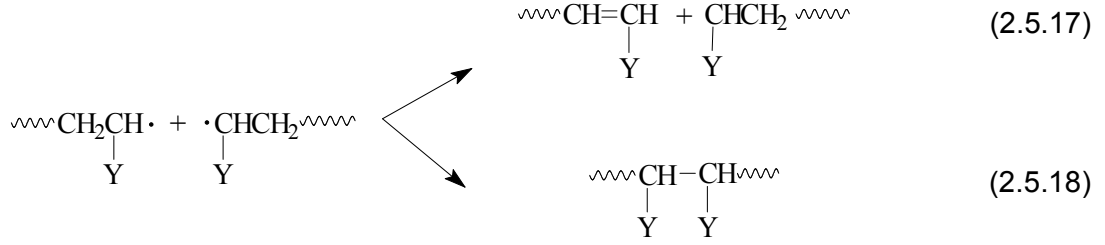
Serbest radikal zincir polimerizasyonunun başlama basamağı iki reaksiyon içerir; başlatıcı radikallerinin oluşması (2.5.14) ve başlatıcı radikallerinin monomerlere katılması (2.5.15). Başlatıcı radikallerinin tekrar birleştiğine dair kanıtlar son grupların kimyasal analizi ve spektroskopi ile ortaya çıkmıştır. Monomer radikalının diğer monomer molekülüne eklenmesi ve uygun monomerlerin yeterli katılımları ile oligomer ve polimer radikallerinin oluşumunun bunu takip etmesi ilerleme reaksiyonlarını oluşturur (2.5.16).



Her katılma basamağında (2.5.16) reaksiyonunda gösterilen baş-kuyruk düzenlenmesi genellikle baskındır. Bu elektronik ve sterik etkilerin birleşmesi yüzündendir. Sterik itme, saklı karbon çift bağına radikal saldırısını destekler ve rezonans kararlılık daha kararlı serbest radikal oluşumunu sağlar. Baş-baş polimerizasyonu çok yaygın olarak meydana gelmez. Baş-baş yapılarının önemli kısmı belli miktarda flor içeren polimerlerde ve fark edilir biçimde poli(vinil florit) ve poli(viniliden florit) (sırayla %13-17 ve %5-6 lık dönüşümlerde) ve poli(alil asetat) (polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak %19'un üzerindeki dönüşümde) gibi polimerlerde bulunmuştur.

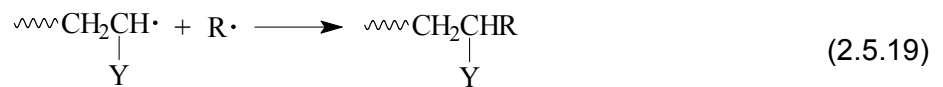
İlerleme bazı reaksiyonların sonlanmasına kadar devam eder. Serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma iki teorik yolla meydana gelebilir; radikal çiftleşmesi veya birleşmesi ile sonlanma (2.5.17) ve bir zincirden diğerine bir atom (genellikle hidrojen) transfer edilen orantısız sonlanma

(2.5.18). Her iki sonlanma reaksiyonu da difüzyon kontrollüdür ve elektron spin çifti gerektirir.



Sonlanmanın birleşme ile mi yoksa orantısız sonlanma ile mi olacağı büyük ölçüde monomer yapısına veya tamamen zincir sonu radikal yapısına bağlıdır. Polistiren radikalleri özellikle düşük sıcaklıkta birleşme ile sonlanma ile geçirirken poli(metil metakrilat) radikalleri çoğunlukla orantısız sonlanma geçirir, fakat genellikle her iki proses de meydana gelir. Sonlanma reaksiyonunun tercihinde sterik itme birinci faktördür. Birleşen poli(metil metakrilat) radikalleri etkin karbon üzerinde 4 hacimsel grup içerir. Ester gibi polar grupların elektrostatik itmesi birleşme için gerekli aktivasyon enerjisini yükseltebilir. Hidrojen transferinde alfa hidrojenine ulaşılabilirlik üçüncü faktördür; poli(metil metakrilat) da bu hidrojen sayısı 5 tir, polistiren radikallerinde ise 2'dir. Bununla birlikte sonlanmanın nasıl olacağını tahmin etmek kolay değildir, örneğin hemen hemen neredeyse özellikle 60 °C'de poliakrilonitril birleşme ile sonlama geçirirken poli(vinil asetat) orantısız sonlanma geçirir.

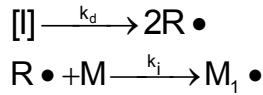
Başka mümkün olabilen sonlanma reaksiyonu zincir sonu radikalleri ile başlatıcı radikallerinin birleşmesidir (2.5.19). "Birincil radikal sonlanması" denen bu süreç yalnız yüksek başlatıcı seviyesinde veya çok yüksek viskozitede, yüksek molekül ağırlıklı zincir sonu radikallerinin diffüzyonunu sınırladığında önemli hale gelir.



Serbest radikal polimerizasyon kinetiğini basitleştirmek için başlama, ilerleme ve sonlanma hızlarının farklı olduğu, fakat her ilerleme basamağının özellikle baş-kuyruk şeklinde, zincir uzunluğundan bağımsız ve aynı hızda olduğu kabul edilir. Bu son yaklaşım, zincir yaklaşık dört monomer ünitesi içerdiğinde, son grup etkisi ihmal edildiği için geçerlidir. Benzer şekilde birleşme ile veya orantısız sonlanma ile yapılan sonlanmanın hızı, zincir uzunluğundan bağımsız varsayılır.

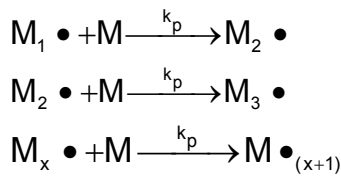
Başlama iki basamakta oluşur; başlatıcı radikallerini (R•) vermek üzere başlatıcının ayrışması ve ardından R• nin monomere katılarak yeni bir radikal oluşturması (M₁•)

Başlama



Bu iki reaksiyon için hız sabitleri k_d ve k_i'dir. İlerleme basamağının (hız sabiti k_p) başında M₁• yeni radikal M₂• oluşturmak üzere diğer monomer moleküllerine eklenir ve o radikalde monomere eklenerek M₃• radikalini oluşturur ve böylece devam eder.

İlerleme



Daha önce de bahsedildiği gibi sonlanma radikal birleşmesi ile veya orantısız sonlanma ile meydana gelir. k_{tc} ve k_{td} hız sabitleri ilgili sabitlerdir.

Sonlanma



Başlatıcı ayrışma hızının, başlatıcı radikallerinin monomere katılma hızına göre daha yavaş olduğu varsayılırsa (doğal olarak serbest radikalın

reaktivitesi yüksektir) her ayrışma ile oluşan iki radikalin oluşma hızı hesaplanarak, başlama hızı R_i ile gösterilir.

$$R_i = \frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2.5.20)$$

Burada $[M\bullet]$ zincir radikallerinin toplam konsantrasyonunu, $[I]$ başlatıcının molar konsantrasyonunu, f başlatıcının etkisini gösterir. f bir polimer zincirini başlatan başlatıcı radikallerinin kesridir ve daha önce tartışılan kirlenici reaksiyonlarla azalmaz.

$$f = \frac{\text{Polimer zinciri oluşturan radikaller}}{\text{Başlangıçta başlatıcıdan meydana gelen radikaller}}$$

f sayısı genellikle başlatıcı radikallerinin eklenmesi ile oluşan son grupların ölçülmesi ve reaksiyona giren başlatıcı miktarı ile karşılaştırılması ile belirlenir. Genellikle serbest radikal polimerizasyon prosesleri için f , 0.3-0.8 arasında değişir. Sonlanma için hız ifadesi;

$$R_t = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2 \quad (2.5.21)$$

2 sayısı iki radikalin tükendiği bir sonlanma reaksiyonunu gösterir. k_t hız sabiti, k_{tc} veya k_{td} yerine kullanılmıştır. Sonlanma hız sabitleri başlama hız sabitlerinden çok büyük oldukları için, biz reaksiyon başladıktan sonra radikallerin oluşumu ile tükenmesinin aynı hızlarda olduğunu kabul edebiliriz, böylece $[M\bullet]$ sabit kalır. Bu "kararlı hal yaklaşımı" olarak bilinir.

Böylece

$$R_i = R_t$$

veya

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2 \quad \text{denklem çözülürse } [M\bullet];$$

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

İlerleme için hız ifadesi

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\bullet]$$

[M•] için verilen ifade yerine konursa;

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} \quad (2.5.22)$$

eşitliğini elde ederiz.

Başlama bir defada biterken, ilerleme her zincir için çok sayıda monomer molekülü gerektirdiğinden, polimerizasyon hızı ilerleme hızına eşit kabul edilebilir. Polimerizasyon hızı böylece başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ve monomerin konsantrasyonunun birinci kuvveti ile doğru orantılı olur. Böylece başlatıcı konsantrasyonu iki kat arttırılırsa yaklaşık 1.4 kat reaksiyon hızı artar. Bu ilişki çeşitli serbest radikal polimerizasyonları için deneysel olarak doğrulanmıştır. Çok sayıda ticari olarak önemli monomerlerin ilerleme ve sonlanma hız sabitleri ve ilgili aktivasyon enerjileri Tablo 2.5 'de verilmiştir.

Tablo 2.5 İlerleme ve sonlanma hız sabitleri; k_p ve k_t , ve aktivasyon enerjileri, E_p ve E_t [84].

Monomer	Sıcaklık (°C)	k_p (L/mol.s)	E_p^* (kJ/mol)	$k_t \times 10^{-6}$ (L/mol.s)	E_t^*
Akrilonitril	60	1960	16.2	782	15.5
Etilen	83	240	18.4	540	1.3
Metilakrilat	60	2090	29.7	9.5	22.2
Metil metakrilat	60	515	26.4	25.5	11.9
Stiren	60	176	26.0	72	8.0
Vinil asetat	50	2640	30.6	116.8	21.9
Vinil klorit	50	11000	16	2100	17.6
Tetrafloroetilen	40	7400	17.4	7.4×10^{-5}	13.6

Polimerizasyon hızı ile ilgili diğer önemli parametre "ortalama kinetik zincir uzunluğu" " \bar{v} " dur. Polimerleşmenin başlatıldığı her bir zincirde

polimerleşmiş monomer sayısıdır Kararlı hal şartları altında $R_i = R_t$ olduğundan, ortalama kinetik zincir uzunluğu

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

R_p ve R_t 'nin yerine önceki eşitlikler konulursa ;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M][M\bullet]}{2k_t [M\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]} \quad (2.5.23)$$

elde edilir.

$[M\bullet]$ için geçerli ifade bu eşitlikte yerine konursa;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{2(fk_t k_d [I])^{1/2}} \quad (2.5.24)$$

elde edilir.

Böylece kinetik zincir uzunluğunun çeşitli hız ve konsantrasyon parametreleriyle ilgili olduğu görülür. Burada kinetik zincir uzunluğunun, hem başlatıcının hem de başlatıcı etkinlik katsayısının artmasıyla azalacağını belirtmeliyiz. Bu reaksiyonun ilk bölümlerinde mantıklıdır, çünkü gelişen zincir sayısı arttıkça sonlanma olasılığı artar. Böylece başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek molekül ağırlığı kontrol edilebilir.

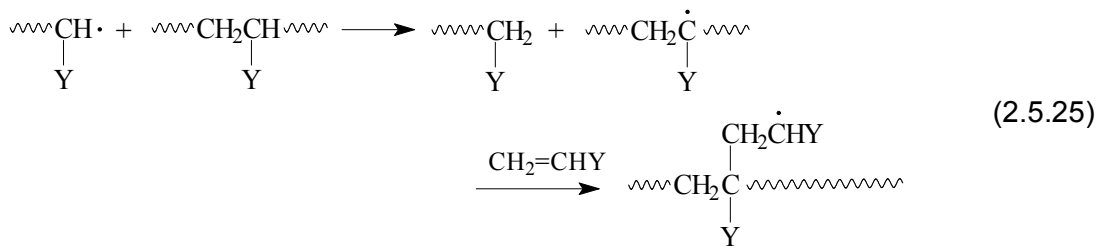
Herhangi bir yan reaksiyon yokken kinetik zincir uzunluğu sonlanma şekline bağlı olarak polimerizasyon derecesi (ve böylece sayı ortalaması molekül ağırlığı) ile doğrudan ilgilidir. Eğer sonlanma orantısız sonlanma şeklinde meydana geliyorsa $\overline{DP} = \bar{v}$, birleşme ile sonlanma meydana geliyorsa $\overline{DP} = 2\bar{v}$ dir.

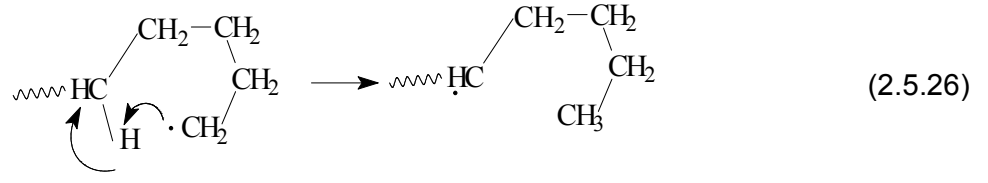
Yukarıda anlatılan kinetik eşitlikler her zaman geçerli olmayıp, bazı durumlarda sapmalar meydana gelir. Örneğin "Jel etkisi", "Trommsdorf etkisi" veya "Norris-Smith etkisi" gibi çeşitli şekillerde bahsedilen bir sapma, kütle polimerizasyonunda veya ortamın vizkozitesi çok yüksek olduğunda veya

polimer çöktüğünde çözelti polimerizasyonunda meydana gelir. Daha viskoz bir ortamda zincir hareketliliği azalır ve zincir sonu radikallerinin sonlanmayı etkileyen pozisyonları oluşturma olasılığı da azalmış olur. Çünkü monomer molekülleri sonlanma hızı azalmış olsa bile hala aktif zincir sonlarına diffüze olabilirler, böylece polimerizasyon hızı önemli bir artış gösterir (veya otokatalitik etki meydana gelir) diyebiliriz. Hızdaki artışa genellikle reaksiyon ekzotermünün artışı eşlik edeceğinden, otokatalitik etki kütle polimerizasyonunda özellikle işlem zorluklarına neden olur. Aynı zamanda sonlanma hızındaki azalma daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin oluşmasına da neden olur.

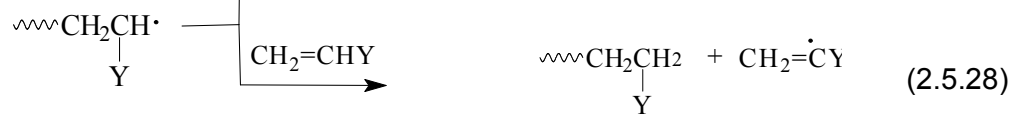
Kinetik davranışta görülen diğer bir sapma, zincir transfer reaksiyonlarında ortaya çıkar. Büyümekte olan polimer zincirinin reaktif kısmı ortamdaki diğer türlerle reaksiyona girer. Bu olayda zincir sonlanır ve aynı zamanda yeni bir radikal oluşur, bu nedenle zincir transfer reaksiyonları daha düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasına neden olurlar. Serbest radikal vinil polimerizasyonlarının çoğunda zincir transfer reaksiyonları aynı şekilde meydana geldiği için genellikle geniş moleküler ağırlıklı dağılım görülür. Bilinen bazı zincir transfer reaksiyonlarını inceleyelim.

Bir zincir sonu radikali diğer bir zincirdeki hidrojen atomunu yakalayabilir, bu zincirin dallanmasına neden olan reaktif bir bölüm oluşturabilir (2.5.25). Hidrojenin yakalanması aynı zamanda molekül içinde de meydana gelebilir ki, bu süreç "geri kapma" (backbiting) olarak isimlendirilir (2.5.26).





Zincir transferi aynı zamanda başlatıcı (2.5.27) veya monomere (2.5.28) veya çözügene olabilir.



Böyle durumlarda kinetik zincir uzunluğunu ilerleme hızının sonlanma ve transfer hızına oranı olarak yeniden tanımlamak gerekir;

$$\bar{v}_{tr} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}} \quad (2.5.29)$$

Transfer reaksiyonları 2.dereceden olduğu için,

$$R_{tr} = k_{tr}[\text{M}\cdot][\text{Zt}] \quad (2.5.30)$$

ile gösterilebilir.

Burada Zt transfer edicidir. Biz bütün mümkün olabilen transfer reaksiyonlarını da hesaba katarak \bar{v}_{tr} için yeni bir eşitlik yazabiliriz;

$$\bar{v}_{tr} = \frac{k_p[\text{M}][\text{M}\cdot]}{2k_t[\text{M}\cdot]^2 + \sum k_{tr}[\text{M}\cdot][\text{Zt}]} = \frac{k_p[\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot] + \sum k_{tr}[\text{Zt}]} \quad (2.5.31)$$

$$\bar{v} = \frac{k_p[\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]}$$

ifadesini hatırlarsak ve yukarıdaki formülde yerine

koyarsak

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\sum k_{tr}[\text{Zt}]}{k_p[\text{M}]} \quad (2.5.32)$$

Bir monomer molekülü için zincir transfer hız sabitinin (k_{tr}) ilerleme hız sabitine oranı genellikle zincir transfer sabiti olarak, C_T , olarak belirlenir.

$$C_T = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

Bu ifade de bir (2.5.33) denkleminde yerine konursa;

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\sum C_T [Zt]}{[M]} \quad (2.5.33)$$

eşitliği elde edilir.

Görüldüğü gibi transfer hızı ve transfercinin konsantrasyonu arttıkça kinetik zincir uzunluğu azalır. Polimer literatüründe çok sayıda bileşen ve monomer için zincir transfer sabitleri bulunabilir ve birkaç tanesi Tablo 2.6 'da verilmiştir [84]. Son derece etkili olan tiyoller kinetik zincir uzunluğunu kontrol etmek için kullandığımızda, bunu yapabilmek için gerekli transferci miktarını belirleyen diğer transfer işlemlerini ihmal etmek gerekir. Transferci ajanın konsantrasyonu yüksek olduğunda k_{tr} , k_p 'den daha büyük olur ve "telomerizasyon" denilen polimerizasyonlarla "telomerler" denen çok düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.

Tablo 2.6 Zincir transfer sabitleri ,stiren ve metil metakrilat için C_T değerleri.

Transferci ajan	Stiren $-C_T \times 10^4$	Metil metakrilat $-C_T \times 10^4$
Benzen	0.023	0.040
Toluen	0.125	0.20
Kloroform	0.5	1.77
Karbon tetraklorür	90	2.40
Karbon tetrabromür	22.000	2700
1-Bütanol	210.000	6600

Zincir transfer reaksiyonları aynı zamanda serbest radikal polimerizasyonlarını önlemek için de kullanılabilir. Alkilat fenol, vinil

monomerler için bir stabilizör olarak eklenen bir bileşik çeşididir. Bu bileşik, polimerizasyonu başlatmaktan daha çok, birleşme reaksiyonu geçirmeyi seven yeni bir radikal oluşturmak üzere fenolik hidrojenini transfer eder. Böyle bileşiklere inhibitör denir ve genellikle depolama boyunca kendiliğinde olan polimerizasyonu önlemek için monomerlere eklenir.

2.6 Emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, bir emülgatörün sulu çözeltisinde, bir monomer veya monomer karışımının serbest radikal zincir polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Ortaya çıkan ürün lateks olarak adlandırılır. Bu polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde kullanılan temel içerik; monomer, su, emülgatör, başlatıcı ve zincir transfer ajanlarıdır.

Su inert ve sürekli bir faz olarak düşük viskozite ve iyi bir ısı transferi sağlar. Ayrıca polimerizasyon bölgesini izole eder. Bu ayırma, polimerizasyon hızı ve molar kütlelerin aynı anda artışına neden olarak, özel bir avantaj sağlar. Su aynı zamanda monomer damlalarından ortama ve polimer parçacıklarına monomer transferi sağlar, başlatıcının radikallerine ayrıştığı ve oligomerlerin olduğu yerdir ve fazlar arasındaki emülgatörlerin dinamik değişimlerine izin veren bir ortamdır.

En genel suda çözünebilen başlatıcı persülfirik asitin inorganik tuzu potasyum persülfattır ve bu polimerizasyonu başlatan iki sülfat radikal anyonuna ayrışır. Redoks başlatıcılar, yani; genellikle yükseltgen bir madde ile indirgen bir maddenin radikal (persülfat-bisülfid) üreten karışımı, düşük sıcaklıktaki polimerizasyon için kullanışlıdır. Azot bileşikleri gibi, yağda çözünebilen başlatıcılar emülsiyon polimerizasyonunda parçacık morfolojisini kontrol etmek için ve polimerizasyon sonunda kalan monomerleri azaltmak için kullanılır.

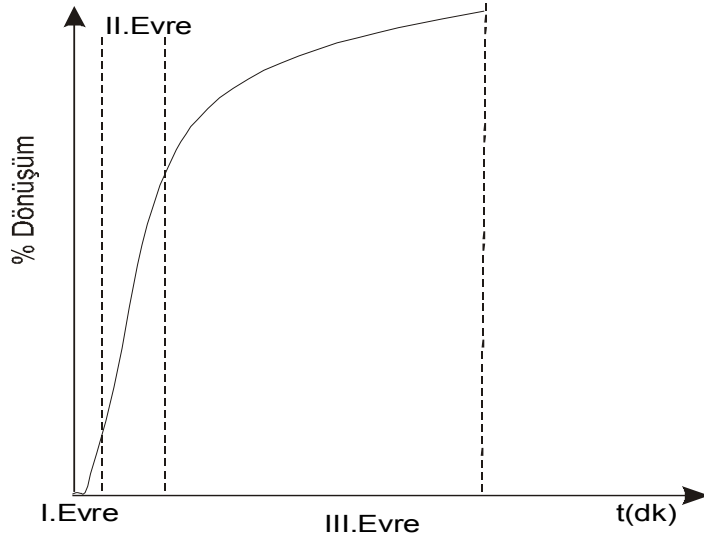
Merkaptanlar gibi çeşitli zincir transfer ajanları, polimerin molar kütlelerini kontrol etmek için kullanılır.

Emülgatör (surfaktan) parçacık nükleasyonu için özel bir yer sağladığı gibi gelişmiş parçacıkların yüzeylerine adsorplanarak koloidal kararlılık sağlar.

Emülsiyon polimerizasyonunun en önemli özelliği baştan sonra heterojen olmasıdır. Monomer(ler), su ve emülgatör(ler) karıştırıldığında moleküller, monomerle şişmiş hidrofobik kabuğu olan misellere ayrılır. Misellerin büyüklükleri genellikle 50-150 Å arasında ve onların sayı yoğunluğu da 10^{17} - 10^{18} dm⁻³ 'tür. Bununla birlikte emülgatör molekülleri ile adsorbe olmuş daha büyük boyutta monomer damlaları da vardır, onların boyutları 1-10 µm ve sayı yoğunluğu 10^9 - 10^{11} dm⁻³ arasında. Başlatıcı eklendiğinde sulu fazda genellikle 10^{16} - 10^{18} radikal dm⁻³ s⁻¹ hızları arasında radikal oluşur ve bu radikaller sulu fazda çözülmüş monomer moleküllerine (toplam monomerin küçük bir kısmını oluşturur) eklenerek oligoradikallere dönüşür. Bu noktada bir veya daha fazla mekanizma (miselli, homojen ve damla mekanizmaları) parçacık nükleasyonu polimer parçacıklarını oluşturmak üzere başlar. Bu arada monomer damlalarından monomer difüzyonu ile polimer parçacıkları şişer ve parçacığın gelişmesinde ilerleme reaksiyonlarının meydana geldiği ana yer olur. Reaksiyon başlamamış misellerdeki emülgatörler dağılır ve gelişmiş parçacıkların yüzeylerine adsorbe olarak parçacıkların koloidal kararlılığını sağlarlar. Bütün monomerler polimere dönüştüğünde polimerizasyon tamamlanır. Sonuçta oluşan ürün sulu fazda dispers olmuş ve adsorbe edilmiş emülgatör tabakası ile stabilize edilmiş mikronaltı polimer parçacıklarıdır.

Pek çok araştırmacı emülsiyon polimerizasyonu üç evreye ayırır, I.evre parçacık oluşum basamağı, II. ve III. evrede parçacık gelişim basamaklarını içerir (Şekil 2.7). I. evre ortamdaki emülgatör konsantrasyonu yeni bir parçacık oluşturmayacak kadar azaldığında yani hepsi adsorbe edildiğinde biter. I.evre genellikle kısadır, parçacık oluşumu düşük dönüşümlerde (%5) tamamlanır. II.evrede polimer parçacıkları (yaklaşık 0.02-1.00 µm) ile birlikte büyük monomer damlaları (1-10µm) vardır. Bu evrede polimerizasyon polimer parçacıklar içinde, damlalardan monomer difüzyonu ile ilerler. II. evre bu damlalar ortadan kalktığında biter. Genellikle

bu olay %40 dönüşümlerde meydana gelir. III. evrede genellikle polimerizasyon hızlanmıştır. Çünkü polimer zincirleri yeterince büyüdüğünde zincir sonlarındaki radikallerin sonlanma reaksiyonu verme olasılığı azalır. Ve bu reaksiyonu difüzyon kontrollü yapar. Özellikle yüksek dönüşümlerde (%98) bu durum daha da önemli hale gelir [85].



Şekil 2.7 Emülsiyon polimerizasyonunun zamana karşı % dönüşüm grafiklerinde I., II. ve III. evre.

2.6.1 Polimerizasyon kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu olduğu için bütün kinetik olaylar başlama, ilerleme, sonlanma ve transfer reaksiyonları şeklinde özetlenebilir. Bununla birlikte polimerizasyonun heterojen yapısı, içeriklerin fazlar arasında (misel fazı, sulu faz, monomer damla fazı ve parçacık fazı) paylaşılması yüzünden bazı karışıklıklara neden olur. Bu içeriklerin paylaşılması polimerizasyonun ilk anlarında bütün fazlarda polimerizasyonu mümkün kılar, daha sonra yani monomer damlaları gözden kaybolduktan sonra, bu fazlar parçacık fazı ve su fazı olarak ikiye iner.

Emülsiyon polimerizasyonundaki heterojenliğin en önemli sonuçlarından bir tanesi polimerizasyon sisteminde, monomerle şişmiş polimer parçacık içinde yüksek oranda radikal ayrışmasıdır. Polimerizasyon

bölgelerinin, geniş bir sıcaklık aralığında ve başlatıcı konsantrasyonunda, önemli miktarda radikal üretebilmesi polimerizasyon hızı ve polimer molar kütlelerinin her ikisinin de aynı zamanda artabilmesinin nedenidir. Bu emülsiyon polimerizasyonu diğerlerinden (kütle, çözelti veya süspansiyon) ayıran önemli bir özelliktir. Daha sonraki süreçlerde genellikle hızı arttırmak için yapılan herhangi bir girişim molar kütlelerin azalmasına neden olacaktır. Aşağıdaki genel eşitlikler, polimerizasyon hızı, R_p , ile sayı ortalaması polimerizasyon derecesi X_n 'ni emülsiyon polimerizasyonu ve kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu için,

$$R_p = k_p [M] \bar{n} N / N_A \quad (2.6.1)$$

$$X_n = k_p [M] \bar{n} N / R_i \bullet \quad (2.6.2)$$

Burada k_p ilerleme hız sabiti, $[M]$ parçacık içindeki monomer konsantrasyonu, \bar{n} her parçacıkta ortalama radikal sayısı, N birim hacimdeki lateks parçacık sayısı, $R_i \bullet$ radikal çoğalma hızı (veya toplam radikal absorpsiyonu) ve N_A avogadro sayısıdır. Kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için;

$$R_p = k_p [M] (R_i \bullet / 2k_t)^{1/2} \quad (2.6.3)$$

$$X_n = k_p [M] (2 / R_i \bullet k_t)^{1/2} \quad (2.6.4)$$

Eşitlik (2.6.1) ve (2.6.2) hem polimerizasyon hızının hem de molar kütlelerin, sabit başlama hızında polimer parçacık sayısı arttıkça, aynı zamanda arttığını gösterir. Buna emülgatör konsantrasyonunun artışı da eşlik eder. Polimerizasyon hızı çözelti, kütle, veya süspansiyon polimerizasyonlarında başlama hızı arttıkça artabilir, bununla birlikte eşitlik (2.6.4)'te görüldüğü gibi molar kütlede bir azalma meydana gelecektir.

Emülsiyon polimerizasyonunda diğer önemli özellik eşitlik (2.6.1) ve (2.6.2)'de bulunan her parçacık içinde ortalama radikal sayısıdır. Bu polimerizasyon olayı boyunca molar kütle ve hızın belirlenmesinde anahtar

bir parametredir. Bu sayı radikalın çoğalma hızı, polimer parçacık sayısı, parçacık içine radikal giriş katsayısı, radikal çıkış (girişten sonraki desorbsiyon) ve sonlanma reaksiyonlarının bir fonksiyonudur. Her parçacık içindeki ortalama radikal sayısı polimerizasyon süreci boyunca sabit değildir ve değeri yukarıda sayılan faktörlerden özellikle monomerin sudaki çözünürlüğünden geniş bir şekilde etkilenir. Smith ve Ewart [86] \bar{n} için üç limit durum bildirmişlerdir. Birinci durum \bar{n} sayısının 0.5'ten küçük olması ile belirlenir, burada radikal çıkış hızı, giriş hızından yüksektir ve sudaki çözünürlüğü yüksek olan monomerler içindir. İkinci durumda $\bar{n}=0.5$ 'tir. Burada parçacıktan radikal çıkış hızı önemsiz olduğundan sonlanma her an olabilir, böylece herhangi bir anda parçacık ya 0 yada 1 tane ilerleyen zincire sahiptir. Böyle sistemler zero-one sistemlerdir ve genellikle stiren emülsiyon polimerizasyonu böyledir. 3. durum \bar{n} sayısının 0.5'ten çok büyük olma durumunu gösterir. Parçacık içinde sonlanma hızı giriş hızından küçük ve parçacık hacmi hayli büyüktür.

Parçacık sayısı

Smith-Ewart teorisinde parçacık nükleasyonu için ana yer surfaktan miselleridir. Parçacık sayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$N = k(R_i \bullet / R_v)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (2.6.5)$$

R_v : parçacık hacminin genişleme hızı, a_s : bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan, S : misel içindeki toplam emülgatör miktarı (Çözünmüş emülgatör miktarı ihmal edilir).

Namura (1979) ve Hansen ve Ugelstad (1980) birinci evre boyunca zincir transfer radikallerinin oligoradikale absorpsiyonu/desorpsiyonu/tekrar absorpsiyonun önemini farketti ve aşağıdaki genel eşitliği türetti [87].

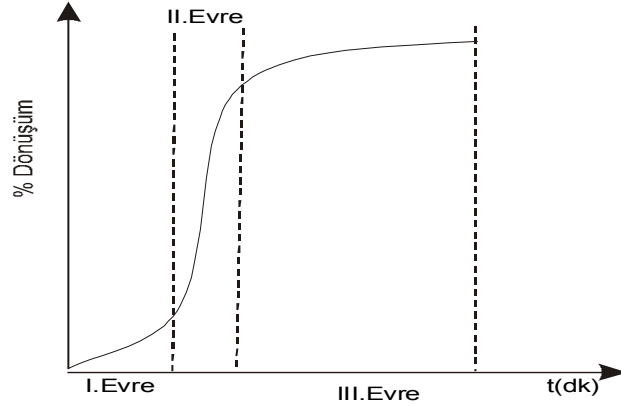
$$N = k(R_i \bullet / R_v)^{1-z} (a_s S)^z \quad (2.6.6)$$

z sayısı zincir transfer sabitine ve monomerin sudaki çözünürlüğüne bağlıdır ve $0.6 < z < 1.0$ 'dir. S ile ilgili olarak bir artış $R_i \bullet$ ile ilgili bir azalışa

neden olacaktır. Bu genellikle sudaki çözünürlüğü stirenden daha büyük olan vinilasetat, metil metakrilat ve vinil klorit gibi monomerler için geçerlidir.

2.6.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer kolloidler, bilim ve teknolojinin farklı alanlarında; örneğin elektron ve ışık mikroskoplarında kalibrasyon standardı olarak, filtrelerin ve biyolojik membranların porluk tayinlerinde, kolloidlerin adsorpsiyon, folekülasyon gibi davranışlarını açıklamada kullanılabilirler. Bununla birlikte geleneksel emülsiyon latekslerinin kullanımı bazı problemleri beraberinde getirir. İstenecek boyutta parçacık üretmek için özel şartlar belirlemek gerekir, yeniden aynı ürünü almak zordur ve parçacığın saflaştırılması zor bir işlemdir. Ve en önemlisi emülgatörün tam olarak uzaklaştırılması oldukça zordur ve tam olarak uzaklaştırılmaz [88]. Fakat bazı monomerler emülgatörsüz olarak da emülsiyon polimerizasyonuna uğrayabilirler. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kolloitler monodispers, temiz yüzeyli ve parçacık yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedirler. Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün burada kullanılmaması, çevresel anlamda bir avantaj sağlarken, endüstriyel olarak daha pratik ve ekonomik üretimleri sağlamaktadır. Bu tip polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyonundan biraz daha farklı şekilde gerçekleşir. Emülsiyon polimerizasyonundaki I.evre, parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle daha uzun sürer. II. evre daha kısadır ve birden yüksek dönüşümlere (%80) ulaşılır. Elde edilen grafik bir "S" şeklindedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.

2.6.2.1 Parçacık nükleasyon ve gelişim mekanizmaları

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu için birkaç nükleasyon mekanizması önerilmiştir. İlk olarak Fitch [89] bu tür polimerizasyon için homojen nükleasyon mekanizmasını önermiştir. Song ve Pohlein bir dizi makalede [90,91] iki basamaklı bir model ortaya koymuştur. Birinci basamak, oligomerik radikallerin çok sayıda misel oluşturması ile belirlenir. Oligomerik radikaller kararlılıklarını kaybederler ve yüzey yük yoğunluklarını azaltmak için bu basamağın sonunda koagülasyon geçirirler. İkinci basamak koagülasyon nedeniyle parçacık sayısındaki azalmayla başlar ve parçacık nükleasyonu ile koagülasyonu arasında bir denge kurulmasıyla devam eder. Fakat daha önce de belirtildiği gibi parçacık oluşum mekanizması monomerin sudaki çözünürlüğü ile birebir ilişkilidir. Bu yüzden monomerin çözünürlüğüne göre radikallerin olası durumları incelenmelidir [92].

Önemli derecede suda çözünebilir monomerlerin (örn MMA :0.15 mol/L 318K'de) polimerizasyonu, su fazında suda çözünebilir (örn. $K_2S_2O_8$) bir başlatıcı ile başlar. Bu durumda oligomerik radikaller bir kaç reaksiyon verebilir;

i. Su fazında çözünen monomer moleküllerine eklenerek kritik zincir uzunluğuna eriştikten sonra ilk yüklü parçacıkları oluşturmak üzere çökerler.

ii. Diğer suda çözünebilir radikallerle birleşerek nötral yüzey aktif maddeleri oluştururlar.

iii. Diğer suda çözülmüş radikallerle sonlanma reaksiyonu vererek foleküle olur.

Bu süreçte meydana gelen doğal emülgatör parçacığı kararlı hale getirir ve oligomerik radikallerin çözünürlüğünü artırır. Bu reaksiyonlarda her biri nükleasyon olayını monomerin (veya radikalın) çözünürlüğüne bağlı olarak etkileyebilir.

Polimerizasyonun ilerlemesi, oluşmuş ilk primer parçacıkların radikal kapması ve burada polimerizasyonun devam etmesi şeklindedir. Fitch, radikallerin kapılmasının parçacıkların toplam yüzey alanları ile doğru orantılı olduğunu ileri sürmüştü fakat daha sonraki çalışmalar [93, 94] radikal yakalama hızının toplam yüzey alanına bağlılığının sadece sürecin ilk anlarında önemli olduğunu daha sonra ise radikal diffüzyonun önemli hale geldiğini göstermiştir. Parçacık sayısı başlama reaksiyonlarının hızı arttıkça artarken radikal yakalama hızı arttıkça azalır. Bununla birlikte oluşan parçacıklar onları daha kararlı yapan folekülasyona uğrayabilirler. Bu durum da parçacık sayısının azalmasına neden olacaktır. Arai ve çalışma grubu toplam parçacık sayısının kritik zincir uzunluğuna bağlılığını zamanın bir fonksiyonu olarak göstermiştir [93].

Stiren ($2.6 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ 298 K'de) gibi suda çözünürlüğü az olan monomerlerin emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu önemli farklılıklar içerir. Kritik zincir uzunluğu küçük olduğundan reaksiyonun ilk anlarında çok sayıda primer parçacık folekülasyonla meydana gelir [95]. Ayrıca kısa zincir radikallerin tekrar birleşme olasılığı yüksek olduğundan çok sayıda birleşme ve yüzey aktif oligomerler meydana gelecektir. Böylece mekanizma miselli mekanizmaya benzeyecek ve oluşan miseller suda çözünen monomerleri absorblayarak süreç polimer-monomer parçacığı içinde devam edecektir. Oluşan polimerin molekül ağırlığı sonlanma reaksiyonları nedeniyle küçüktür. Benzer mekanizma stirenle aynı çözünürlüğe sahip N-bütil metakrilat için Bataille [96] tarafından önerilmiştir.

Bu polimerizasyonda en önemli noktalardan biri; koloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan yüklü yüzey gruplarının başlatıcıdan doğmasıdır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda kolloidin kararlılığı; başlatıcıdan gelen yüklü gruplar+emülgatörden gelen gruplar ile sağlanırken, bu tip polimerizasyonda ancak başlatıcıdan gelen yüklü gruplar ile sağlanacaktır. Bu nedenle taneciklerin klasik emülsiyon polimerizasyonundaki taneciklerle karşılaştırıldığında bu tip polimerizasyon ile elde edilen taneciklerin daha büyük olması beklenebilir ki bu gerçekten böyledir.

2.6.2.2 Elde edilen lateksin kararlılığını etkileyen faktörler

Yüzey aktif maddeler

Polimerizasyon boyunca oluşan suda çözünebilir oligomerler düşük molekül ağırlıklı yüzey aktif maddeler gibi hareket ederler. Bu yüzden toplam polimerizasyonda sulu fazda radikallerin sonlanması önemli bir rol oynar. Radikal sonlanmasını suda çözünebilir yüzey aktif maddelerin belli bir konsantrasyonunda miselleri oluşturması izler. MMA latekslerinin polimerizasyon boyunca oluşan oligomer ve yüzey aktif polimerler tarafından kararlı hale getirildiği latekslerin diyalizi ile göstermiştir [94].

Elektrostatik faktör

MMA'ın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu potasyum persülfatın çeşitli konsantrasyonlarında yapılmış ve elde edilen latekslerin parçacık yüzeylerinde farklı zeta potansiyelleri bulunmuştur. Diyaliz edilen latekslerin kondüktometrik titrasyonu ile parçacıklar üzerinde güçlü asit sülfat grupları belirlenmiş ve parçacık yük yoğunluğunun, doğrusal olarak başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir [94]. Bunun dışında monomerin kendisi de fonksiyonel bir grup içerdiğinde yüzey gruplarının değiştiği Goodall tarafından gösterilmiştir [97].

Sülfat gruplarının makromoleküllere kovalent olarak bağlandıklarını ve parçacık yüzeyine yerleşerek bir elektrolit içinde lateksin kararlılığını etkilediği bulunmuştur [94]. Persülfat başlatıcısı ile elde edilen emülgatörsüz

lateksler dispers bir ortamda her zaman düşük molekül ağırlıklı elektrolit içerirler ve bunun parçacık boyutunu ve kararlılığı etkilediği gösterilmiştir [98].

Sıcaklık artışı (başlama hızının artması sonucu) lateksin kararlılığını artırır. Sıcaklığın artması ile boncuk boyutu azalır, yüzey yükü ve kararlılık artar. Bu nükleasyonun hızlı bir biçimde olması ve parçacıkların çabucak oluşan oligomerik radikallerle kararlı hale gelmesi ile açıklanabilir [99].

Ortamın iyonik siddeti ve elektrolit konsantrasyonu, yüzey yükünü etkileyeceğinden elektrostatik kararlılığı etkiler [100].

Yapısal faktör

Sulu fazdaki polimer polaritesi yüzey etkileşimlerine neden olur. Bu etkileşimler yüzey enerjisini azaltır ve lateksin agregatlaşma kararlılığını etkiler. Lateks parçacıkların hidrofilik yüzeyi arttıkça dispersiyonun kararlılığı artar, tersine hidrofobiklik artarsa kararlılık azalır [101]. Latekslerin hidrofilik-hidrofobik özellikleri monomer bileşimi değiştirilerek ayarlanabilir [102].

2.7 Manyetik polimerik boncuklar (manyetik lateks)

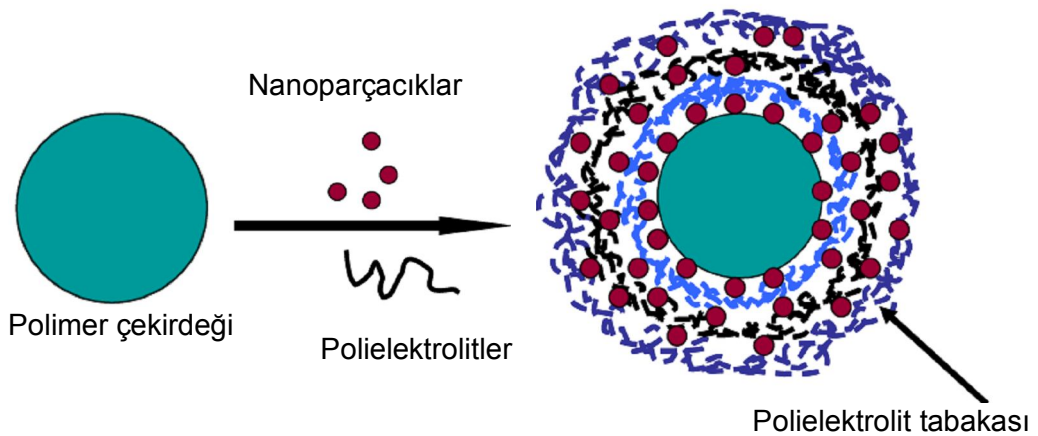
2.7.1 Sentez teknikleri

Manyetik polimerik boncukların hazırlanmasında iki yol kullanılmıştır, birincisi manyetik nanoparçacıkların önceden sentezlenmiş doğal yada sentetik polimerler ile kaplanması [14,103] diğeri manyetik nanoparçacık varlığında monomerlerin miniemülsiyon polimerizasyonu [104,105], dispersiyon polimerizasyonu [23,106], süspansiyon polimerizasyonu [24] ve emülsiyon polimerizasyonu [25,107,108] gibi çeşitli polimerizasyon türleriyle polimerleştirilmesidir.

Bir polimerizasyon süreci ile sentezlenen ilk hidrofilik manyetik lateks demiroksit nanoparçacıkları, akrilamit ve agaroz kullanılarak yapılmıştır [3]. Bu ilk çalışmadan sonra çok sayıda yöntem ve çeşitli özellikte manyetik lateks sentezlenmiştir. Günümüzde ticari olarak da kullanılan ilginç bir metot

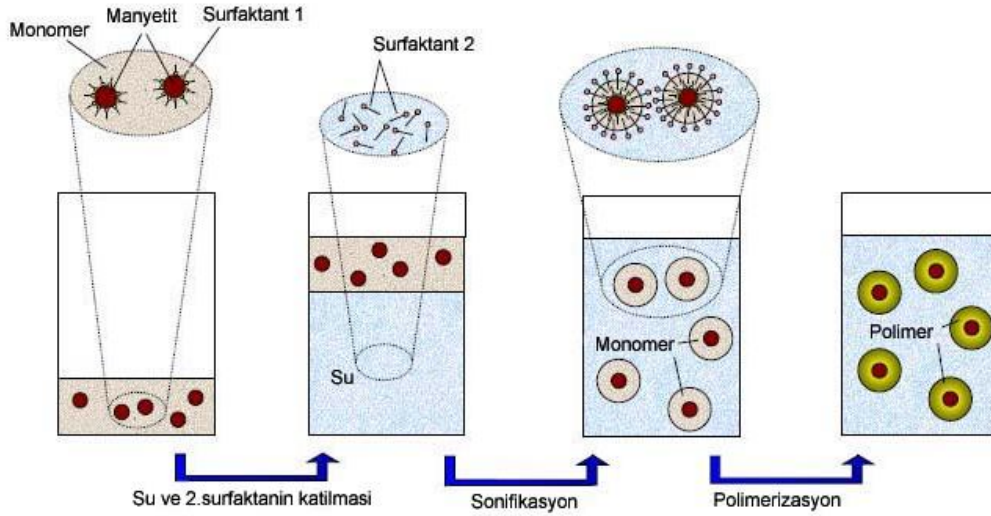
Ugelstad ve ark. tarafından geliştirilmiştir [26]. Bu metotta porlu polimer parçacıkları (poli(stiren-ko-divinilbenzen)) çekirdek gibi kullanılmıştır. Demiroksit nanoparçacıkları polimer porları içinde demir (II) ve demir (III) tuzlarının çöktürülmesiyle elde edilmiştir. Polimer matriksinden demiroksit nanoparçacıklarının uzaklaşmasını önlemek için bir polimerik tabaka ile kapsülleme yapılmıştır. Bu şekilde çok basamaklı süreçler yaklaşık %20 demir oksit nanoparçacığı içeren mikron boyutta (1'den 5 μm) ve çeşitli yüzey fonksiyonlarına (OH, COOH, SH, NH₂) sahip monodispers manyetik lateks parçacıklarını oluşturmuştur.

Bir başka çalışmada [109] hidrofilik ve oldukça manyetik parçacıkların eldesi sağlanmıştır, bu yaklaşımda tabaka tabaka polielektrolitlerin su içinde karışıt yüklü manyetik yağ emulsiyonuna absorpsiyonu söz konusudur. Hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimlerin birlikte çekimleri nedeniyle manyetik çekirdek emülsiyonlarının üzerine polielektrolitlerin absorpsiyonu homojen su geçirmez polimer kürelerini oluşturmuştur[110]. Buna benzer bir çalışmada ise Şekil 2.9'da görüldüğü gibi yüklü manyetik nanoparçacıklar karışıt yüklü polistiren çekirdeklerine polielektrolit tabakalarıyla birlikte sırasıyla adsorbe edilmiştir. Sonuçta oluşan manyetik mikron altı parçacıklar %10-20 demir oksit içermektedir [111].



Şekil 2.9 Çekirdek lateks parçacıkları üzerine demir oksit ve polielektrolit tabakalarının adsorpsiyonu [111]

Manyetik polimerik boncuk sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biri miniemülsiyon polimerizasyonudur. Bu yöntemde, hidrofobik bir monomer fazında; hidrofilik manyetik nanoparçacıkları bir surfaktan yardımıyla dispers edilir. Monomer-manyetik nanoparçacık karışımı su içinde ikinci bir surfaktanla emülsiyon edildikten sonra polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu sistem Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Manyetik nanoparçacıklarının miniemülsiyon polimerizasyonu ile kaplanması.

Su ve yağ fazlarının birbiri içinde homojen olarak emülsiyonlarının oluşması için ultrasound ve güçlü karıştırıcı (~750 rpm) kullanılır. Homojen emülsiyonlar sağlanamazsa bimodal dağılımlar gözlenebilir. Gerçektende bu yolla yapılan manyetik polimerik parçacıklar genelde geniş boyut aralığına sahiptirler [112].

Manyetik nanoparçacıklarının polimerle kaplanmasında kullanılan bir başka yöntem olan dispersiyon polimerizasyonu, çözeltide monomer varlığında başlatıcıların parçalanması ile meydana gelir. Eğer reaksiyon ortamında dispers halde bir manyetik nanoparçacık varsa, bu nanoparçacığın sistemin içerisinde yer alan monomer, stabilizör ve radikal parçalarını adsorbe ettiğine inanılır. Bu parçacıklar üzerine adsorbe olan serbest

radikaller kritik bir zincir uzunluğuna ulaşıncaya kadar gelişir. Bunlar kendileri çökebilir veya agregasyon geçirerek kararsız çekirdekleri oluşturabilirler. Manyetik nanoparçacık içeren çekirdek stabilizörü adsorplar ve yeterince stabilizör içerece kadar agregatlaşır ve kararlı bir yapıya ulaşır. Uygun şartlar altında bunlar ortamdan çekirdek ve radikal kaparlar. Sonuç olarak daha fazla yeni parçacık oluşmaz. Böylece her bir yapı zincir sayısı ve uzunluğuna bağlı olarak birkaç oligomer zincir ve manyetik parçacık içerir. Zincir uzunluğu kritik zincir uzunluğuyla yakından ilişkilidir. Bu da ortamın çözücülerine bağlıdır. Ve böylece parçacık boyutu ve dağılımı kontrol edilebilir. Bu yöntemde çoğunlukla manyetit nanoparçacıkların yüzeyleri oleik asit, PVP gibi surfaktanlarla değiştirilerek monomer ve başlatıcı absorpsiyonuna uygun hale getirilir ve ara yüzey oluşturmak için alkoller kullanılır [113].

2.7.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi

Bu yöntemle ilgili en temel çalışmalar, Ping ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmalardır [27-29]. Bu çalışmalarda ortak çöktürme yöntemi ile elde edilen manyetit nanoparçacıkları laurik asitle modifiye edilerek suda kararlı çözeltileri hazırlanmış ve tipik bir emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon reçetesine belirli oranlarda ilave edilmiştir. İkinci bir araştırma grubu olan Pich ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmaların birincisinde [30] polistiren-asetoasetoksi etilmetakrilat boncukları üzerine demir tuzlarının pH ortamına bağlı olarak demiroksit şeklinde çöktürülmesi esastır. Diğer çalışmalarında [31] ise önce nanodemiroksitler sentezlenmiş daha sonra bunlar pozitif yüklenerek yada sodyum oleat ile modifiye edilerek polimerizasyon reçetesine ilave edilmiştir. Xie ve çalışma arkadaşları, stiren-bütillakrilat-metakrilik asit [P(St-BA-MMA)]'in polar bir çözücünde emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunu incelemiştir [32]. Son yıllarda Gu ve çalışma grubu da silanlı ajanlarla modifiye edilmiş, manyetik parçacıkların yüzeylerini emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile kaplayabilmiştir [33,34].

2.7.3 Uygulama alanları

Manyetik materyalleri polimerler ile kaplamak bu materyallerin dispersliğini arttırır, kimyasal kararlılığını geliştirir ve toksiteyi azaltır. Böylece aşağıdaki pek çok uygulamada kullanılabilirler:

Biyomedikal araştırmalarda:

Özellikle yüzey fonksiyonel grupları (genelde amin veya karboksil) olan polimerik boncukların teşhis, enzim immobilizasyonu, bağışıklık sistemiyle ilgili her türlü analizler, kemoterapik ilaçların salınımı, enzim ve protein saflaştırılması, DNA içeren proteinlerin ayrılması ve sentezi gibi yaygın uygulama alanları vardır: Bu medikal uygulamalar için biyouyumluluk şarttır. Kobalt ve nikel gibi yüksek manyetik materyaller toksik ve oksidasyona duyarlıdır. Bununla birlikte manyetik demir oksitler (manyetit ve maghemit) biyouyumluluk için kaplanabilir. Albumin, dekstran veya hidrosimetilmetakrilat gibi hidrofilik organik kaplamalar biyouyumluluğu arttırır.[3-11,114, 115]

Teknolojide :

Manyetik kayıt, titreşim söndürücü, robot eklem yerlerinin esnekliği ve robot kanı olarak, gezegenlerin simülasyonu, uzay araştırmaları ve savunma sanayinde kullanılır [116].

Çevrenin korunmasında :

Kirli sulardan metal iyonlarının, bakterilerin, virüslerin uzaklaştırılmasında kullanılırlar [117].

2.8 Dinamik ışık saçılması

Dinamik ışık saçılması, mikro saniyenin onda biri ile mili saniye zaman aralığında, örnek çözeltilinin küçük bir kısmından saçılan ışığın zamanla değişiminin ölçülmesidir. Dedektörde ölçülen ışık şiddeti, elektronik sinyallere dönüştürölüp korelatöre gelmektedir. Korelatörde küçük zaman aralıklarında saçılan ışık şiddeti değerleri karşılaştırılır ve ışık şiddetinin değişim hızı

belirlenmektedir. Saçılan ışığın şiddetindeki değişimler, çalışılan bölgenin içinde ve dışındaki moleküllerin difüzyon hızıyla ilgilidir (Brownian hareketi) ve analiz edilen veriler doğrudan ışık saçılmasına neden olan parçacıkların difüzyon katsayılarını vermektedir. Difüzyon ile parçacık büyüklüğü arasındaki ilişki, küresel partiküller için Einstein tarafından geliştirilen ve Brownian hareketi ile açıklanan teorik eşitlikte (2.8.1) açıklanmaktadır. Bu eşitlikten, küresel partiküllere ait difüzyon katsayıları fonksiyonlaştırılıp, hidrodinamik çap hesaplanmaktadır.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2.8.1)$$

Bu eşitlikte $d(H)$;hidrodinamik çap, d ; difüzyon katsayısı, k ; Boltzman sabiti, T : mutlak sıcaklık, η ;vizkozite katsayısıdır. Bu teknikle elde edilen çap aynı difüzyon katsayısına sahip küresel bir parçacığın çapıdır. Difüzyon katsayısı yalnızca parçacık boyutuna bağlı değildir, aynı zamanda yüzey yapısına, ortamdaki iyonların tipine ve derişimine de bağlıdır.

Ortamdaki iyonlar ve toplam iyonik derişim Debye kalınlığı denen elektriksel çift tabakanın kalınlığının değıştirmesiyle parçacık difüzyonunu etkiler. Düşük iletken ortam parçacık çevresindeki çift tabakanın genişlemesine neden olacak, sonuçta difüzyon hızı azalacak ve daha büyük hidrodinamik çap elde edilecektir. Aksi durumda yüksek iletken ortam elektriksel çift tabakayı ve hidrodinamik çapı küçültecektir. Parçacık yüzeyindeki herhangi bir değışim de difüzyon hızını dolayısıyla gözlenen parçacık çapını etkiler. Adsorbe edilmiş polimer tabakasının yapısı ve ortamın iyonik şiddeti polimer konformasyonunu etkileyebilir ve gözlenen parçacık boyutu birkaç nanometre değışebilir.

Bu yöntemle elde edilen parçacık boyut dağılım grafiğinden sistemin polidisperslik değeri aşağıdaki eşitlikte hesaplanmaktadır.

$$PDI = \left(\frac{\mu}{\Gamma} \right)^2 \quad (2.8.2)$$

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Fluka (44939) kimyasalı saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Merck (103946) kimyasalı saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Amonyak (NH_3): Merck (% 25 extra pure-105422) kimyasalı doğrudan kullanıldı.

Perklorik asit (HClO_4): Merck (%60 p.a.-100518) kimyasalı doğrudan kullanıldı.

Metil metakrilat (MMA): %99'un üzerinde saflıktaki metil metakrilat (Merck-800590) önce kullanılacak metil metakrilat kadar %5 NaOH çözeltisi ile üç defa inhibitörü uzaklaştırmak için yıkanmış daha sonra da baz ortamını uzaklaştırmak için 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Bu durumdaki metil metakrilatın rengi suyun içerisinde dağılması nedeniyle hafifçe bulanmıştır. Monomer içerisinde suyu uzaklaştırmak için bu sisteme bol miktarda susuz Na_2SO_4 ilave edilmiştir. Na_2SO_4 üzerindeki berrak metil metakrilat temiz ve kuru bir balona alınarak buzdolabında saklanmıştır.

Etilenglikoldimetakrilat (EGDM): İnhibitörleri uzaklaştırma işlemi metil metakrilatinkine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat yıkama işlemi metil metakrilatta olduğu gibi keskin bir fazın ortaya çıkmaması nedeniyle ortamın dielektrik sabiti NaCl kullanılarak değiştirilmiş ve böylece daha kolay bir ayrılma işlemi sağlanmıştır. Elde edilen etilen glikol dimetakrilat daha sonra metil metakrilatta olduğu gibi susuz Na_2SO_4 ile kurutulmuştur.

Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$): Potasyum persülfat, başlatıcısı, (Merck-105090) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

Azot gazı: Azot gazı, reaksiyon ortamına gönderilmeden önce bazik piragallol çözeltisinden, derişik sülfürik asitten, granül sodyum hidroksit ve en son katı kalsiyum klorürden geçirilmiştir.

Saf su: İletkenliği 0.5 μ s-1 μ s olan ultra saf su Human Power-I marka su saflaştırma cihazından alınarak kullanılmıştır.

Sodyum sülfat (Na_2SO_4): Monomerin saflaştırılmasında kullanılan analitik saflıktaki maddeye (Merck-106647) saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Hidrokinon: Saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit ($NaOH$): Saflaştırma işlemlerinde kullanılan bu kimyasal (Merck-106467) analitik saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırma yapılmamıştır.

Hidroklorik asit (HCl): Merck (% 37 extra pure-100317) kimyasalı doğrudan kullanıldı.

Potasyum tiyosiyandır ($KSCN$): Spektroskopik analizde kullanılan madde (Merck-105125) doğrudan kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan cihazlar

Nanoparçacık sentezi için reaksiyon sistemi: 250 mL lik 3 boyunlu cam bir balona camdan yapılmış bir karıştırıcı monte edilmiştir, sıcaklık gerektiren deneylerde bu balon sirkülasyonlu su banyosuna daldırılırken termometre de sisteme ilave edilmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi karıştırıcının giriş kısmı yüksek hız nedeniyle açık bırakıldığı için azot gazı kullanılan deneylerde azot çıkışı olarak karıştırıcının girdiği kısım tercih edilmiştir.

Polimerizasyon için reaktör sistemi: Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılan ve Şekil 3.7'de gösterilen 1 litrelik, dört girişli silindirik reaktöre,

inert bir atmosfer oluşturmak için bir azot girişi, sonra su ve monomerin buharlaşmasını önleyecek ve sisteme gönderilecek azot gazının dışarı atılmasında kullanılacak bir soğutucu, reaksiyon sisteminin sıcaklığını ölçebilmek için 0.1 °C hassas bir termometre ve reaksiyon ortamını karıştırabilmek için yarım ay şeklindeki çapa kısmı cam karıştırıcı, monte edilmiştir. Bu arada azot gazının geçişini izlemek ve aynı zamanda azot atmosferin yerini tekrar havanın almaması için reaktöre bağlı soğutucunun ucu kauçuk bir hortum kullanılarak içinde bir miktar su bulunan kaba yerleştirilmiştir

Mekanik karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılmasında kullanılan karıştırıcı, dijital göstergeli VELD-Scientifica marka bir karıştırıcıdır.

Sirkülatörlü ısıtıcı (Immersion circulator): Sabit sıcaklığa ayarlanabilir hava sirkülasyonlu Polyscience 70 tipi bir ısıtıcı bir başlık kullanılmıştır. Su banyosu olarak plastik kapaklı büyükçe bir kap alınarak uygun hale getirilmiştir.

Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM): Elektron mikroskobu fotoğrafları FEI TECNAI G² F30 marka bir yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile alınmıştır.

Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM): Transmisyon elektron mikroskobu fotoğrafları JEM-1220 marka bir transmisyon elektron mikroskobu ile alınmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM): Scanning elektron mikroskobu fotoğrafları Bilkent Üniversitesinde FEI QUANTA 200F tip bir elektron mikroskobu kullanılarak, Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde ise JSM-5600LV marka bir elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) : FEI QUANTA 200F tip SEM cihazına TEM

dedektörü takılmış böylece daha düşük voltajda elektronlar hızlandırılarak polimer erimesi engellenmeye çalışılmıştır.

Zetapotansiyometre (Zetasizer Nano ZS): Dinamik ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) ve zetapotansiyometrik ölçümler yapılabilmektedir. Çözelti ortamında bulunan parçacıkların M_w , agregasyon sayıları, çapları ve boyut dağılımları belirlenebilmektedir. Cihaz He-Ne laser kaynağıyla 633 nm dalga boyunda ışık göndermekte ve saçılan ışık şiddeti değerleri karşılaştırılarak ışık şiddetinin değişim hızı belirlenmektedir.

ALV/CGS-3 Kompact Goniometer: Dinamik ve statik ışık saçılması ölçümleri yapılabilmektedir. Çözeltide bulunan parçacık çaplarının, agregasyon sayılarının ve kütlelerinin belirlenmesi mümkündür. Sistem, λ_0 632.8 nm dalga boyunda çalışan 22 mW He-Ne laser, yüksek kuantum etkinliğine sahip bir avalanche photo diode detector ve bir ALV/LSE-5003 multiple tau dijital korelatör elektronik sistemden oluşmaktadır. Ayrıca sıcaklık kontrolü için sıcaklık kontrollü su devir daim cihazı da sisteme entegre haldedir.

X-Işını Kırınım Cihazı (X-Ray Diffractometer, XRD): Manyetit nanoparçacıklarının kristallerinin yapısını incelemek için PANalytical's X'Pert PRO marka bir X ışınları kırınım cihazı kullanıldı.

Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM): Manyetit ve latekslerin manyetik özelliklerini incelemek için ADE Marka EV9 Model VSM cihazı kullanıldı.

UV-Visible Absorpsiyon Spektrometresi: Fe^{+3} iyonu miktarını tayin etmede UV-Visible spektrometresi (Model 1201,. Shimadzu, Kyoto, Japan) kullanılmıştır.

Termal Gravimetrik / Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA): Polimer-manyetit kompozit bileşimini bulmak ve manyetik lateksin termal özelliklerini incelemek için Perkin Elmer Serisi Diamond TG/DTA cihazı kullanılmıştır.

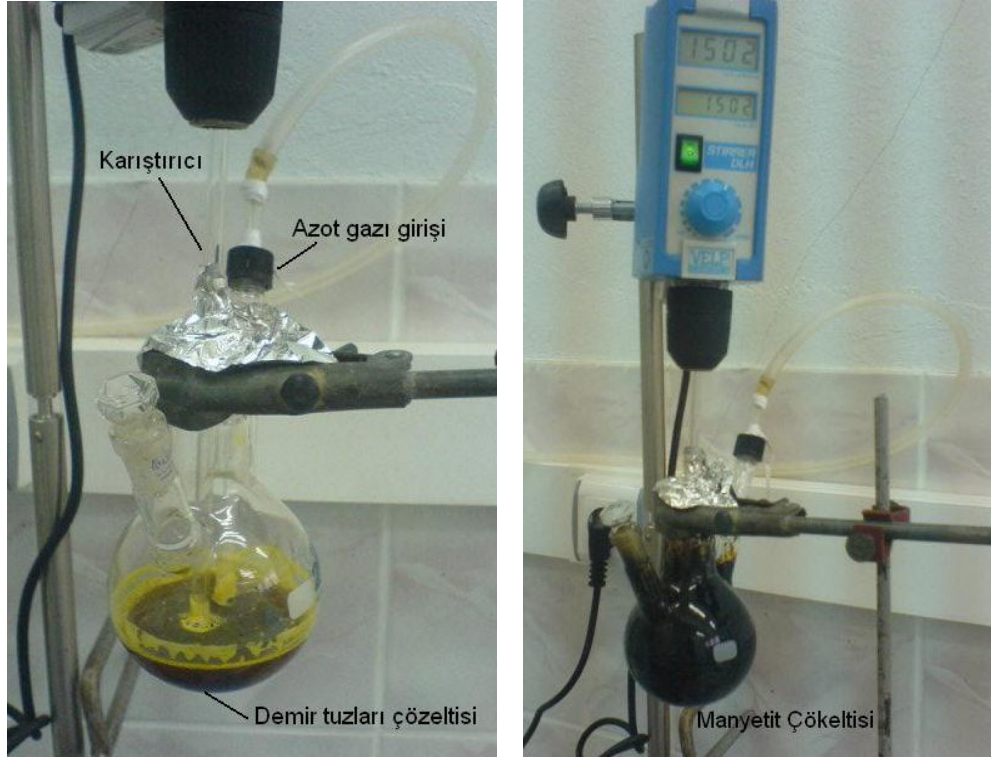
Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM): Manyetik latekslerin yüzey topografı AFM PSIA XE-100E cihazıyla incelenmiştir. Ayrıca manyetik alan kuvveti prensibine göre çalışan AFM Asylum Research MFD-3D model bir mikroskop da kullanılmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC): Polimerlerin ortalama mol ağırlıkları ve dağılımlarının elde edilmesinde kullanılan cihaz Agilent Iso Pump markadır ve bir refraktif indeks dedektörüne sahiptir. Cihazın iki farklı jel kolonundan (5 μ m ve 3 μ m) 1mL dk⁻¹ hızla THF çözügeni geçirilmiş ve poli(metilmetakrilat) standartları kullanılmıştır.

3.3 Deneylerin yapılışı ve elde edilen veriler

3.3.1 Manyetit nanoparçacıklarının sentezi

Belirli oranlarda demir (II) ve demir (III) iyonlarının tuzları 50 ml 'lik kapalı kaptaki suda çözülmüş ve hemen 3 boyunlu cam balona ilave edilmiştir. Bu sırada karıştırma çubuğu monte edilmiş sistem istenen karıştırma hızına getirilmiştir. Oksijenli ortamda yapılan çalışmalarda % 25'lik amonyak çözeltisi bekletilmeden, azotlu ortamda yapılan çalışmalarda ise 30 dk azot gazı geçirildikten sonra birden ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon tamamlanmış ve Şekil 3.1'de görüldüğü gibi siyah-kahverengi süspansiyon oluşmuştur. Bu süspansiyon miknatıs altında bekletilmiş ve çöken manyetit üzerindeki sıvı atılmıştır. Daha sonra %5 'lik amonyak çözeltisi ile bir kaç kez yıkanmış ve oluşan tuz (amonyum klorür) ve reaksiyona girmemiş demir iyonları uzaklaştırılmıştır. Manyetitlerin saf su ile yıkaması tercih edilmemiştir. Çünkü yıkama boyunca yüzeydeki OH⁻ iyonları azalır ve agregatlaşma meydana gelir.



Şekil 3.1 Manyetit nanoparçacığı sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi.

Tablo 3.1 'de yapılan sentezlere ait deneysel şartlar ve çalışma numaraları verilmiştir. 2 nolu çalışma Khalafalla [12] ve çalışma arkadaşlarının kullandığı sentez şartlarıyla, 7 nolu çalışma ise Massart [18] senteziyle uyumludur.

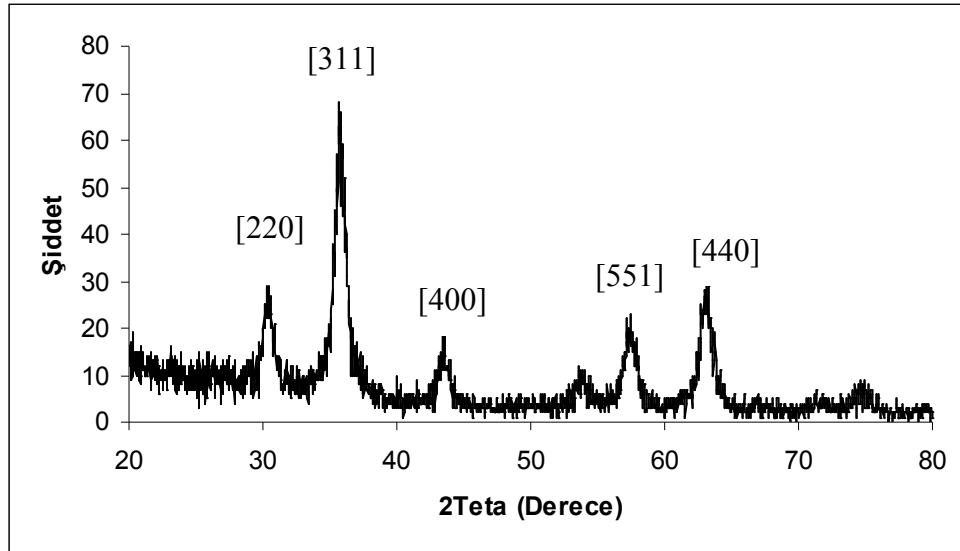
Tablo 3.1 Manyetit sentezlerinde kullanılan deneysel şartlar ve çalışma numaraları

Çalışma No	Fe ⁺² (mol)	Fe ⁺³ (mol)	Su (mL)	NH ₄ OH (%25)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	pH	Ortam
1	0.060	0.09	75	50	Oda	1500	9.68	Hava
2	0.060	0.09	50	50	Oda	1500	9.68	Hava
3	0.060	0.09	40	50	Oda	1500	9.69	Hava
4	0.060	0.09	50	50	80	1500	9.70	Hava
5	0.060	0.09	50	50	Oda	2000	9.70	Hava
6	0.060	0.09	50	50	Oda	1500	9.71	Azot
7*	0.020	0.04	500	38.5	Oda	1800	---	Azot
8	0.060	0.09	50	100	Oda	1500	10.33	Hava
9	0.045	0.09	50	50	Oda	1500	9.69	Azot
10	0.045	0.09	50	50	Oda	2000	9.72	Azot

* Fe⁺² nin çözeltisi 2 M'lık HCl içinde hazırlanmıştır.

3.3.1.1 X ışını kırınım analizi, grafikleri ve boyut hesaplamaları

Bu analiz için kullanılan toz numuneler, bazik manyetik çökeltilerin 80 °C 'de etüvde kurutulmasıyla elde edilmiştir. Toz numune XRD cihazının yayvan dikdörtgen şeklindeki ölçüm küvetine doldurulmuş ve üzeri iyice bastırılarak düzgün bir yüzey elde edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra cihaza yerleştirilen numune 20°-80° 'lik açılarda 0.154 nm dalga boyunda ışık ile taranmış ve örneğin kristal boyutu ve yapısı elde edilen spektrumla incelenmiştir. Şekil 3.2 'de XRD cihazından elde edilen bir spektrum örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 XRD cihazından alınmış 1 nolu örneğe ait x-ışınları kırınım grafiği

Ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen manyetik nanoparçacıkların XRD verileri, ASTM veri kartlarıyla karşılaştırıldığında, numunelerin yüzey merkezli spinel kübik Fe_3O_4 yapısıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Tablo 3.2'de bu yapının cihazdan alınan standart kartı (ASTM) ve numunelerden alınan verilerle karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Manyetit nanoparçacıklarının XRD cihazından alınmış d(A) değerleri

Pos.[°2θ.]	~30	~35	~43	~54	~57	~63
Ç. No	D(A)					
ASTM	2.9694	2.5323	2.0997	1.7144	1.6163	1.4847
1	2.9390	2.5124	2.0816	1.7051	1.6048	1.4718
2	2.9323	2.5057	2.0653	1.6992	1.6059	1.4756
3	2.9387	2.5091	2.0804	1.7030	1.6087	1.4773
4	2.9331	2.5099	2.0847	1.7010	1.6061	1.4757
5	2.9812	2.5399	2.0979	1.7087	1.6198	1.4800
6	2.9552	2.5215	2.0838	1.7054	1.6101	1.4777
7	2.9592	2.5240	2.0929	1.7157	1.6168	1.4765
8	2.9374	2.5146	2.0642	1.7023	1,6051	1.4739

Kristal boyutu hesaplamaları

XRD cihazından alınan verileri kullanarak kristal boyutunu hesaplamak mümkündür. Burada her bir pik için aşağıda gösterilen Scherrer formülü [118] kullanılarak bir parçacık çapı hesaplanabilir.

$$D_{(XRD)} = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (3.3.1)$$

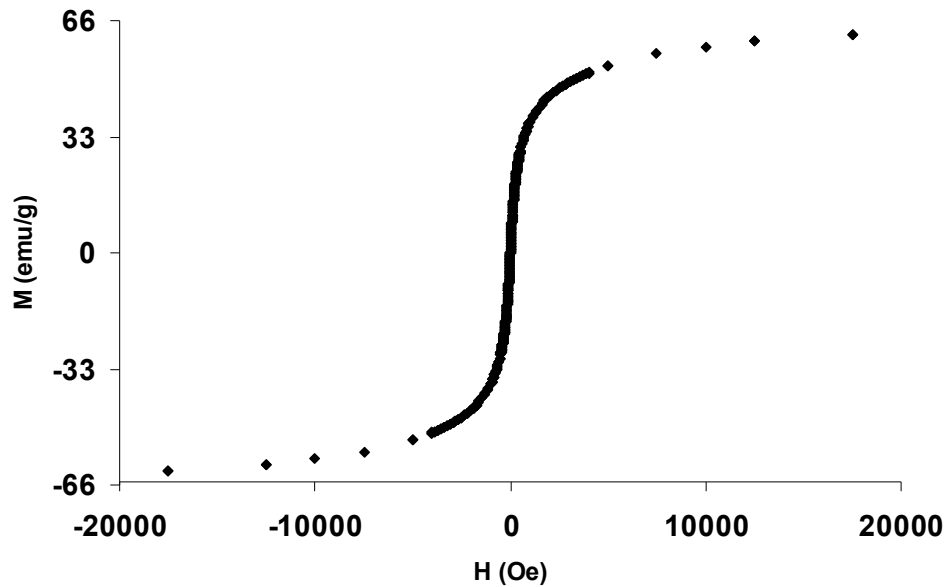
Bu eşitlikteki λ ; X ışınları dalga boyu, $B(2\theta)$; ilgili pikin yarı maksimum genişliği, θ : ilgili pikin açısıdır. Çalışmalarda genellikle en şiddetli pik alınarak parçacık çapı hesaplamaları yapılmıştır [71]. Bu nedenle Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 2θ değeri yaklaşık 35° olan pik en şiddetli olduğundan, bu pik kullanılarak kristal boyutu hesaplanmıştır. Manyetit numunelerinin boyut hesaplamasında kullanılan veriler ve hesaplanan boyutlar Tablo 3.3'de özetlenmiştir.

Tablo 3.3 Parçacık boyutu hesaplamalarında kullanılan veriler ve sonuçlar

Çalışma No	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	B [$^{\circ}2\theta$.]	$D_{(XRD)}$ (nm)
1	35.7391	0.4723	17.67
2	35.8370	0.5510	15.15
3	35.7870	0.5426	15.38
4	35.7760	0.1181	70.68
5	35.3383	0.6266	13.30
6	35.6052	0.4723	17.66
7	35.7153	0.6788	12.29
8	35.7064	0.4723	17.67

3.3.1.2 VSM analizi, verileri ve boyut hesaplamaları

XRD analizinde olduğu gibi VSM analizinde de toz numuneler kullanılmıştır. Toz numuneler, akrilik camdan yapılmış küçük silindirik kaplara doldurulmuş ve alınan miktar tartılarak kaydedilmiştir. Numunelere ± 20 kOe lik bir manyetik alan uygulanarak elde edilen manyetizasyon değerleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Manyetik alan içindeki parçacıkların manyetizasyonları birim kütle başına manyetik moment (emu/g) olarak ifade edilmiştir. VSM cihazından elde edilmiş, örnek bir histerisis eğrisi Şekil 3.3'de gösterilmiştir. 4 nolu numune dışında bütün numunelerden Şekil 3.3'teki gibi bir grafik elde edilerek süperparamanyetik özellik gözlenmiştir.



Şekil 3.3 VSM cihazından alınmış 1 nolu numuneye ait histerisis eğrisi

Sentezlenen bütün manyetit nanoparçacıklarının histeris eğrilerinden elde edilen doyum manyetizasyonu (M_s) ve alınganlık (χ_i) değerleri Tablo 3.4'de özetlenmiştir. 7/2 ve 7/3 kodlu çalışmalar 7 nolu örneğin sentez şartlarının tekrarıdır.

Tablo 3.4 Manyetit numunelerinin VSM den alınmış manyetik verileri

Çalışma No	M_s (emu/g)	χ_i (Alınganlık)
1	63.183	0.137
2	60.449	0.110
3	58.229	0.104
4	65.211	0.124
5	54.813	0.102
6	62.683	0.111
8	56.405	0.115
9	50.291	0.084
10	50.067	0.085
7/1	49.507	0.099
7/2	61.588	0.156
7/3	57.406	0.152

Parçacık boyutu hesaplamaları

Sentezlenen süperparamanyetik nanoparçacıkların histeris eğrileri aşağıdaki Langevin fonksiyonuna fit edilerek, belirli bir sıcaklıkta gerçek manyetik moment (μ) ve parçacık çapı hesaplanabilir [75].

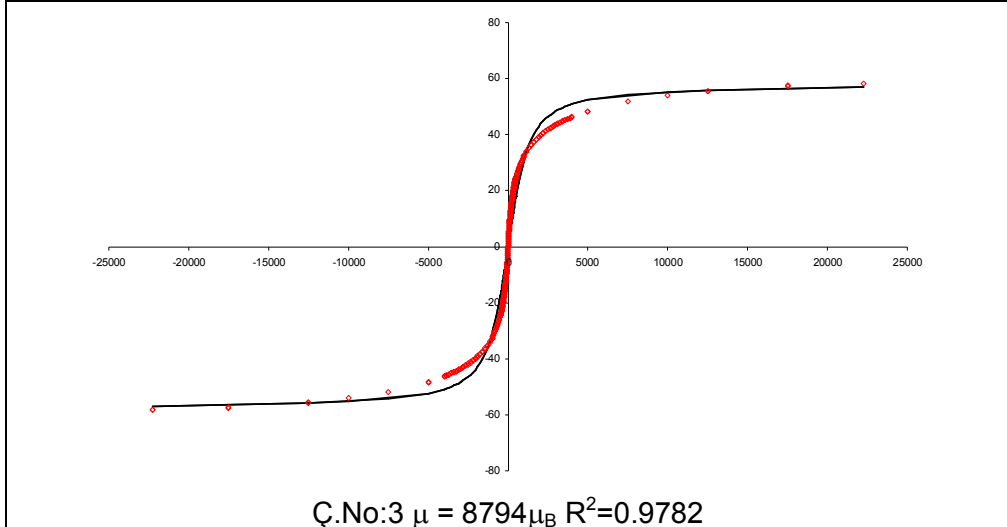
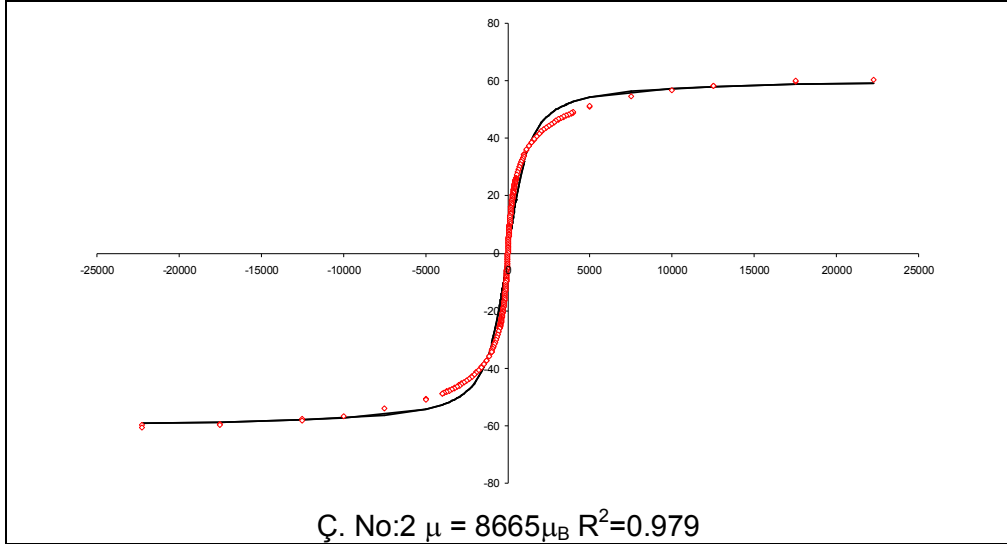
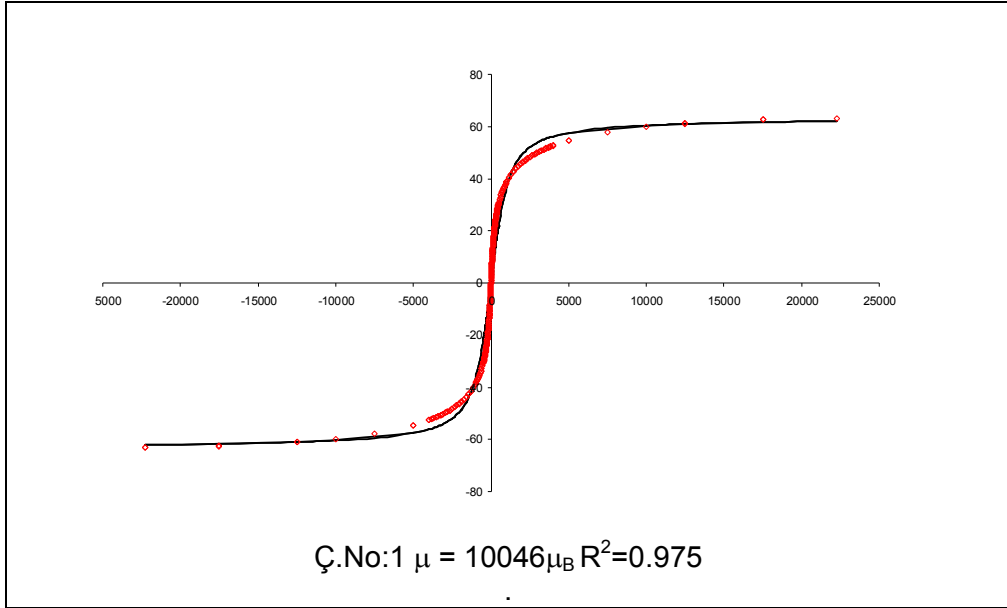
$$M = M_s \left(\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right) \quad (3.3.2)$$

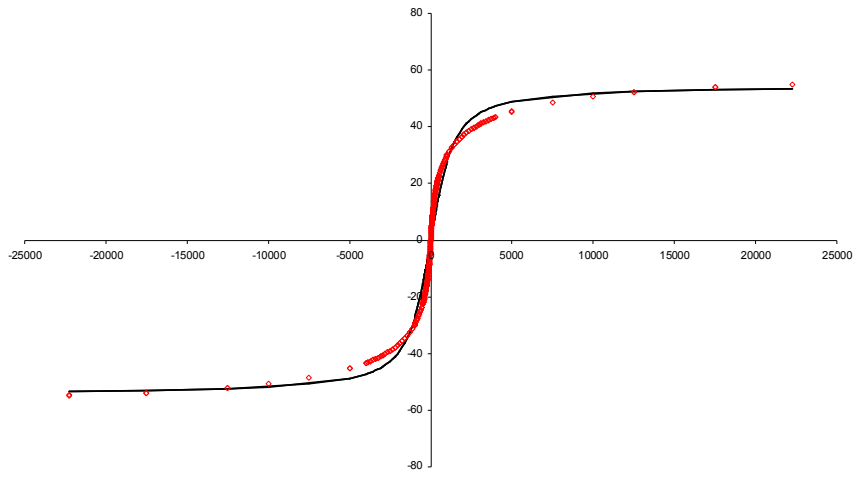
Burada her bir parçacık için gerçek manyetik moment aşağıdaki eşitlikle verildiğinden parçacık çapı (D_M) bulunabilir.

$$\mu = M_s \pi D_M / 6 \quad (3.3.3)$$

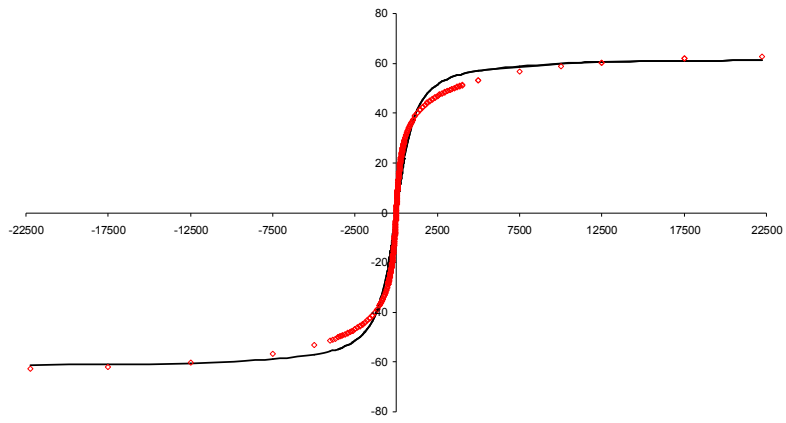
Histeris eğrileri bilgisayarda Microsoft Excel programıyla Langevin fonksiyonuna en iyi şekilde fit edildi. Şekil 3.4'de bütün manyetit

nanoparçacıkların Langevin fonksiyonuna en iyi fit edilmiş grafikleri μ değerleri ve korrelasyon katsayıları (R^2) verilmiştir.

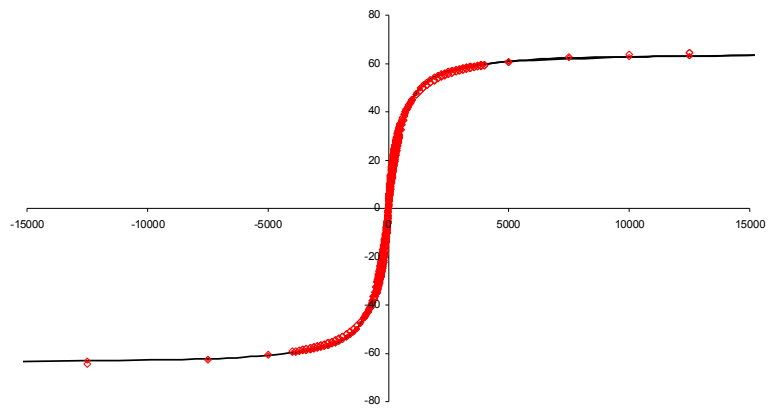




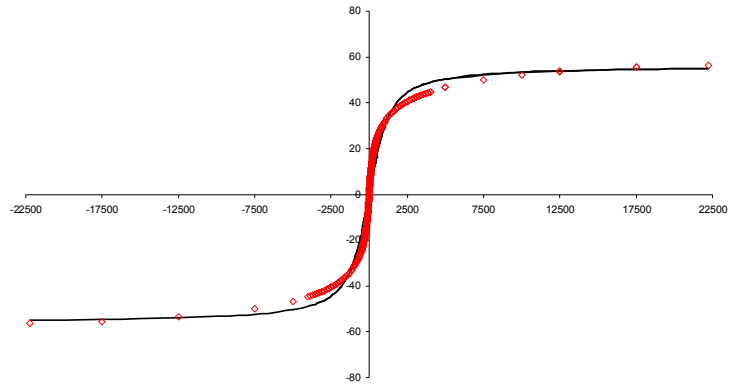
Ç.No:5 $\mu = 8208\mu_B$ $R^2=0.9781$



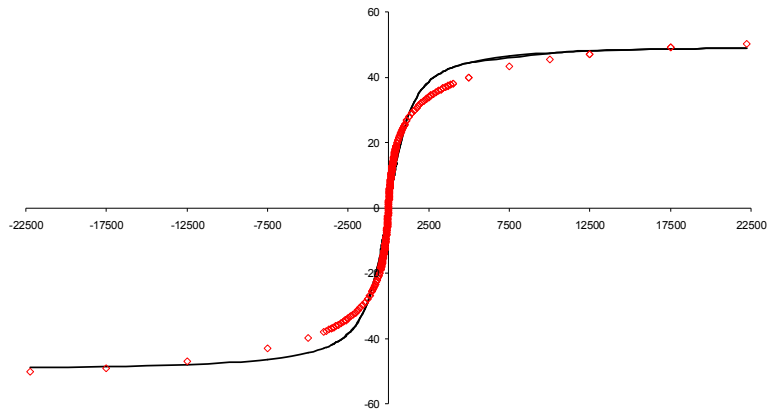
Ç.No:6 $\mu = 9946\mu_B$ $R^2=0.9809$



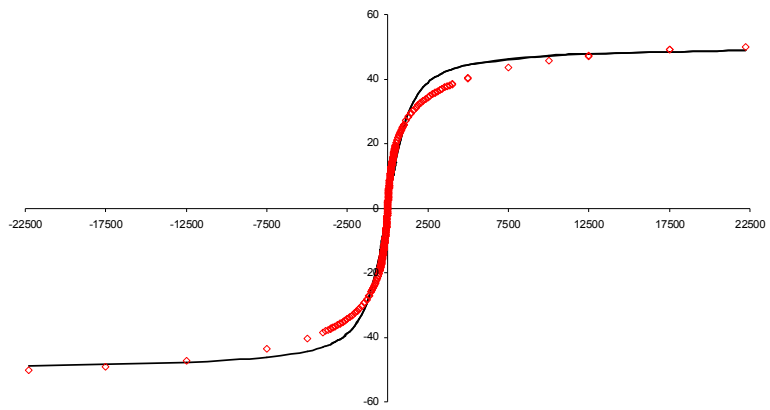
Ç.No:7 $\mu = 13472\mu_B$ $R^2=0.991$



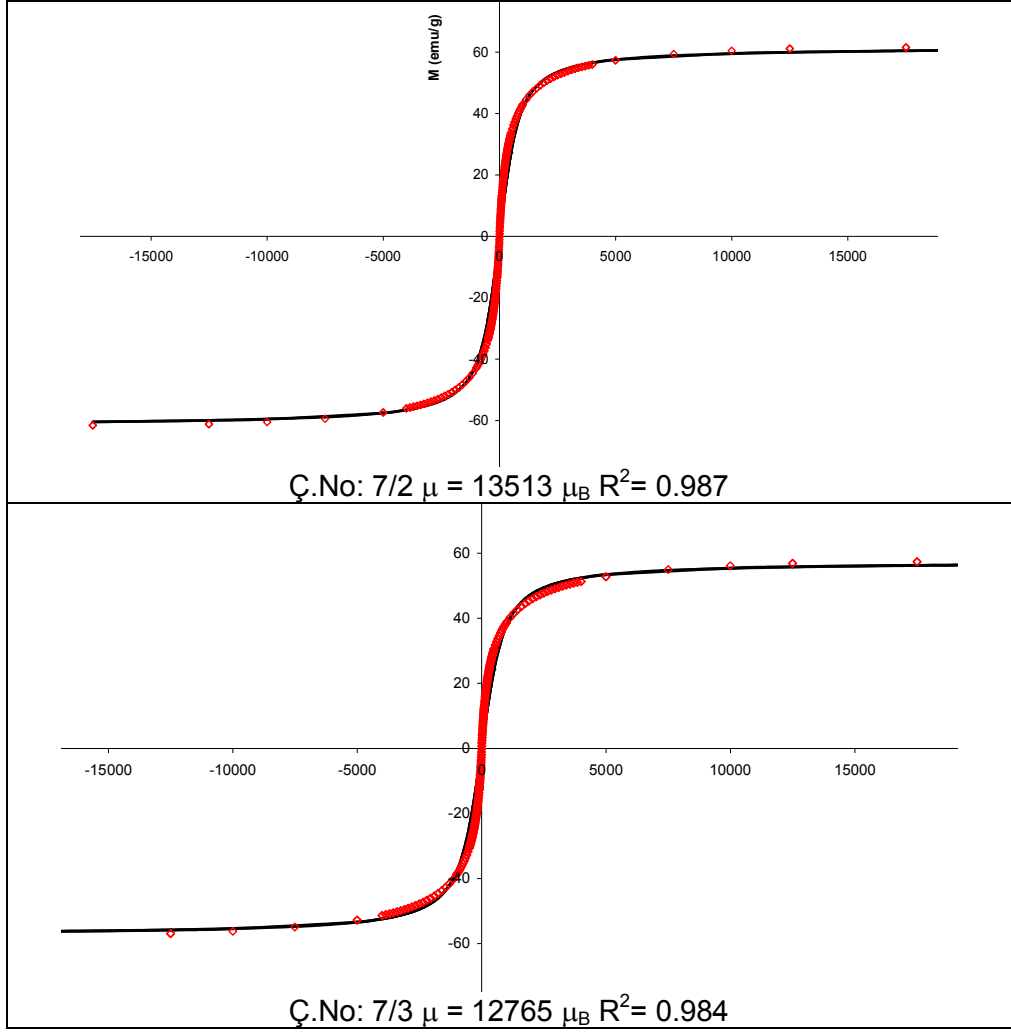
Ç.No: 8 $\mu = 8428\mu_B$ $R^2 = 0.974$



Ç.No: 9 $\mu = 7645\mu_B$ $R^2 = 0.979$



Ç.No:10 $\mu = 7944\mu_B$ $R^2 = 0.980$



Şekil 3.4 Süperparamanyetik nanoparçacıkların histeris eğrilerinin Langevin fonksiyonuna fit edilmesi, (Δ ;deneysel , ___;teorik)

Parçacık çapı monodispers sistemler için uyumlu olan eşitlik (3.3.3) den hesaplanabileceği gibi küçük parçacıklara duyarlı eşitlik (3.3.4) [75] ve polidispers parçacıklar için uygun olan eşitlik (3.3.5)'den [43] hesaplanabilir.

$$D_M = \left(\frac{18kT\chi_i}{\pi\rho M_s} \right)^{1/3} \quad (3.3.4)$$

$$D_M = \left(\frac{18kT}{\pi m_s} \left[\frac{\chi_i}{3M_s H_o} \right]^{1/2} \right)^{1/3} \quad (3.3.5)$$

Bu eşitliklerde k; boltzman sabiti, T; mutlak sıcaklık, χ_i ; başlangıç alınganlığı, ρ ; maddenin yoğunluğu, m_s ; maddenin bulk doyum

manyetizasyonu, ve H_0 ; yüksek manyetik alanda M e karşı 1/H değişiminin doğrusal olduğu bölgede çizilen doğrunun H eksenini kestiği noktadır.

Eşitlik (3.3.3), (3.3.4) ve (3.3.5)'deki denklemler kullanılarak hesaplanan parçacık boyutları Tablo 3.5'de özetlenmiştir. Ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen manyetit nanoparçacıklarının boyut dağılımının geniş olduğu bilinmektedir [71]. Ayrıca tek tip parçacıklar için üretilmiş Langevin fonksiyonuna fit yüzdesi, çalışmamızdaki parçacıklar için düşük olduğundan parçacık çapının eşitlik (3.3.5)'deki denklemden hesaplanması daha doğrudur. Gerçekten de diğer XRD ve DLS'den elde edilen boyut sonuçlarıyla korelasyonu en yüksek olan eşitlik (3.3.5)'tir.

Tablo 3.5 Manyetik verileri kullanarak hesaplanan boyutlar

Ç.No	1.Eşitlik*(nm)	2.Eşitlik*(nm)	3.Eşitlik*(nm)
1	14.1	11.6	13.52
2	13.6	11.1	12.88
3	13.9	11.6	12.70
5	13.8	11.5	12.79
6	14.1	10.8	13.00
8	13.8	11.8	13.17
9	13.9	11.5	12.45
10	14.1	11.5	12.41
7/1	13.1	11.2	11.70
7/2	13.9	11.5	11.97
7/3	13.3	11.3	11.73

*1.Eşitlik (3.3.3), 2.Eşitlik (3.3.4), 3.Eşitlik (3.3.5)

3.3.2 Manyetit nanoparçacıklarının kararlı asidik dispersiyonlarının hazırlanması

Massart [18] karalı solların oluşabilmesi için yük dengesini sağlayan zıt değerli iyonların çözelti ortamında çok önemli olduğunu, asidik sollarde ClO_4^- ve bazik sollarde $N(CH_4)^+$ iyonlarının zayıf koagülasyona neden olduğu için kullanılması gerektiğini belirtmiştir. Bu nedenle manyetit nanoparçacıklarının asidik dispersiyonlarının hazırlanmasında $HClO_4$ kullanılmıştır. Yıkanmış sulu

manyetit çökeltisi 2 M'lık HClO_4 asit çözeltisi ile birkaç kez yıkanıp mıknatıs altında bekletilmiş ve ayrılan en son çökeltiye yavaşça saf su ilave edilerek kararlı asidik dispersiyon hazırlanmıştır (Şekil 3.5). Hazırlanan manyetik dispersiyon mıknatıs altında bile uzun süre (en az 1 gece) çökmeden kalabilmiştir.



Şekil 3.5 Manyetit nanoparçacıkların kararlı dispersiyonu

3.3.2.1 Manyetik dispersiyonlardaki nanoparçacıkların boyut ve dağılımının belirlenmesi

Dispersiyon içerisindeki ortalama parçacık boyutu (hidrodinamik çap) ve dağılımlarını incelemek için, ışık saçılması ölçümleri iki farklı cihazda (Zetasizer NanoZS ve ALV/CGS-3 Kompact Goniometer) yaklaşık 10ml saf su ile dolu ölçüm tüpüne pastör pipetiyle 1-2 damla manyetik dispersiyondan ilave edilerek ölçüm alındı. Ölçümler sırasında dispersiyonun homojen ve berrak olmasına ve hava kabarcığı olmamasına dikkat edildi. Yapılan ölçümlere göre, manyetit numunelerinin asidik dispersiyon içerisinde sahip olduğu boyutlar ve dağılımları (PDI) Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Manyetit numunelerinin sıvı içerisinde ölçülen hidrodinamik çapları.

Çalışma No	$D_{(Nano\ ZS)}(nm)$	PDI	Çalışma No	$D_{(Nano\ ZS)}(nm)$	PDI
1	54.9	0.193	6	92	0.328
2	54.5	0.212	8	61.1	0.203
3	54.6	0.231	9	55.1	0.422
4	165	0.365	10	60.4	0.413
5	44.7	0.211	$D_{(ALV/CGS3)}(nm)$		PDI
7/1	25.4	0.154	16.6		0.234
7/2	32.3	0.179	18.8		0.282
7/3	28.3	0.167	16.8		0.203

3.3.3 Polimerizasyonda kullanılacak manyetik dispersiyonların analizi

Polimerizasyon deneylerinde, en küçük boyutlu elde edilen 7 nolu çalışmanın manyetit nanoparçacıkları kullanılmıştır. Polimerizasyon çalışmaları boyunca 7 nolu sentez iki kez tekrar edilmiştir.

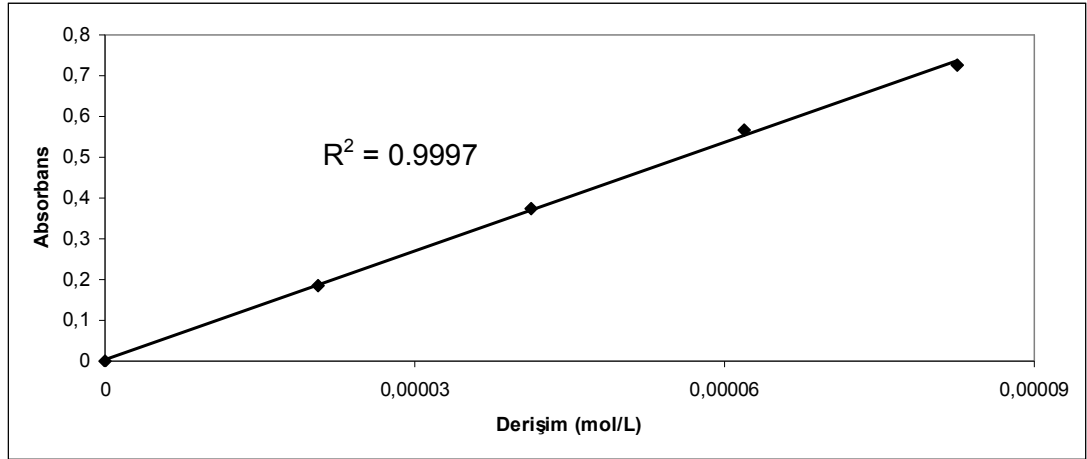
3.3.3.1 Dispersiyon içerisindeki manyetit miktarının bulunması

Polimerizasyonda kullanılan manyetik dispersiyonlardaki manyetit miktarını belirlemek için 1 mL dispersiyon 50 ml 'lik balon jojeye konulduktan sonra üzerine 2 M 'lık HCl ilave edildi. Yaklaşık 48 saat boyunca asit içinde bekletilen siyah manyetit nanoparçacıkları çözünerek sarı renkli bir çözelti meydana getirdi. Çözeltideki bütün Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} 'e dönüştüğünden emin olmak için 1 mL H_2O_2 (%30) ilave edildikten sonra balon jojenin üzeri asitle tamamlandı. Fe^{+3} iyonu asidik ortamda SCN^- iyonuyla kırmızı renkli kompleks oluşturur ve çözeltideki toplam demir (III) iyonları derişimi spektrofotometrik olarak tayin edilir [119]. Bu çözeltiden 0.1 mL alınarak üzerine 5 mL KSCN ve 5 mL HCl ilave edildi ve saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak, çözeltinin absorbansı ölçüldü. Bu işlem 3 kez tekrar edildi.

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

Kalibrasyon eğrisinin oluşturmak için, $10^{-3}M$ $FeCl_3.6H_2O$ standart çözeltisi hazırlandıktan sonra bu çözeltiden 25 mL'lik balon jojelere 0.5, 1, 1.5

ve 2 mL alındı. Üzerine 5 mL KSCN (1.5 M) ve 5 mL HCl (2 M) ilave edildikten sonra saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Derişimi bilinen bu standart çözeltilerin absorpsansları 480 nm dalga boyunda ölçüldü. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6'daki gibidir.



Şekil 3.6 Fe⁺³ iyonun spektrometrik absorpsiyon analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Bu eğrinin denklemi

$$A = 8887.2C[\text{molL}^{-1}] + 0.0046 \quad (3.3.6)$$

eşitliği ile verilebilir. Eşitlikte A: absorpsans, C: derişimdir. Analizde; numunelerin absorpsansları ölçülmüş ve eşitlik (3.3.6) kullanılarak çözeltilerdeki toplam demir iyonları derişimi bulunduğundan sonra manyetit miktarı hesaplanmıştır.

3.3.3.2 Manyetik dispersiyonun yoğunluk, kolloidal kararlılık ve yüzey yükü belirlemesi

Polimerizasyon deneylerinde manyetik dispersiyonun hacmini ölçmede kullanılan aynı pipete belirli hacimde manyetik dispersiyon çekildikten sonra, darası alınmış behere konarak tartılmıştır. Böylece polimerizasyona ilave edilen yaklaşık manyetit miktarı ve manyetik dispersiyonun yoğunluğu belirlenmiştir.

Zetasizer NanoZS cihazıyla, manyetik dispersiyondaki nanoparçacıklarının yüzey yükü belirlendikten sonra saf su ile seyrelme sonucunda yüzey yükündeki değişim incelenmiştir.

Polimerizasyonda kullanılmak üzere hazırlanan 7 nolu manyetik dispersiyon şişesinin üstünden her defasında aynı miktar daldırmak koşuluyla pastör pipeti kullanılarak numune çekilmiş ve %50 seyreltilerek Zetasizer NanoZS cihazında boyut ölçümü yapılmıştır. Bu analiz 3 hafta boyunca belirli zaman aralıklarında tekrarlanmıştır.

3.3.3.3 Manyetit nanoparçacıklarının HRTEM ile analizi

Manyetit nanoparçacıklarının elektron mikroskobu çekimleri için, 100 kattan fazla suyla seyreltilmiş manyetik dispersiyon, karbon kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve oda sıcaklığında tozdan uzak bir köşede kurutulmuştur. Kuruyan nanoparçacıklar 300 kV 'de hızlandırılmış elektronlar kullanılarak görüntülenmiştir. Fotoğraftaki manyetit parçacıklarının boyut ve dağılımları Corel Draw Version 7.0 ile tekrar uygun büyütmelemlerle ölçülmüş, ortalama parçacık çapı ile ortalama sapma hesaplanmıştır.

3.3.4 Manyetik latekslerin sentezi

Manyetik latekslerin sentezinde kullanılan Şekil 3.7'deki sistemde sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır;

1. Deneye başlamadan önce termostat sıcaklığının yaklaşık 75 °C'ye ulaşması beklenmiştir, daha sonra sisteme ilave edilecek su reaktöre konmuştur.

2. Reaktör içindeki suyun sıcaklığı 75 °C'ye ulaşmaya kadar beklenmiştir. Bu işlem sırasında reaktörden azot gazı geçirilmeye başlanmıştır.

3. Sıcaklık 75 °C 'ye ulaşınca gereken miktarda monomer reaktöre ilave edilmiş ve monomer ilave edildikten sonra beher tekrar tartılarak ilave edilen monomer miktarı belirlenmiştir.

4. Su-monomer sisteminin dengeye gelmesi ve termal dengenin tekrar kurulması için yaklaşık olarak 20-30 dk beklenmiştir. Bu sırada da ortamdaki azot gazı geçirilmesine ara verilmemiştir.

5. Daha sonra 40 mL suda çözülmüş potasyum persülfat başlatıcısı reaktöre ilave edildikten sonra, kap 10 mL su ile yıkanarak bu su da reaktör içeriğine katılmıştır. Böylece istenilen miktarlarda suyun reaktöre başlatıcı ile ilave edilmesi ile birlikte reaksiyon başlatılarak kronometreye basılmıştır.

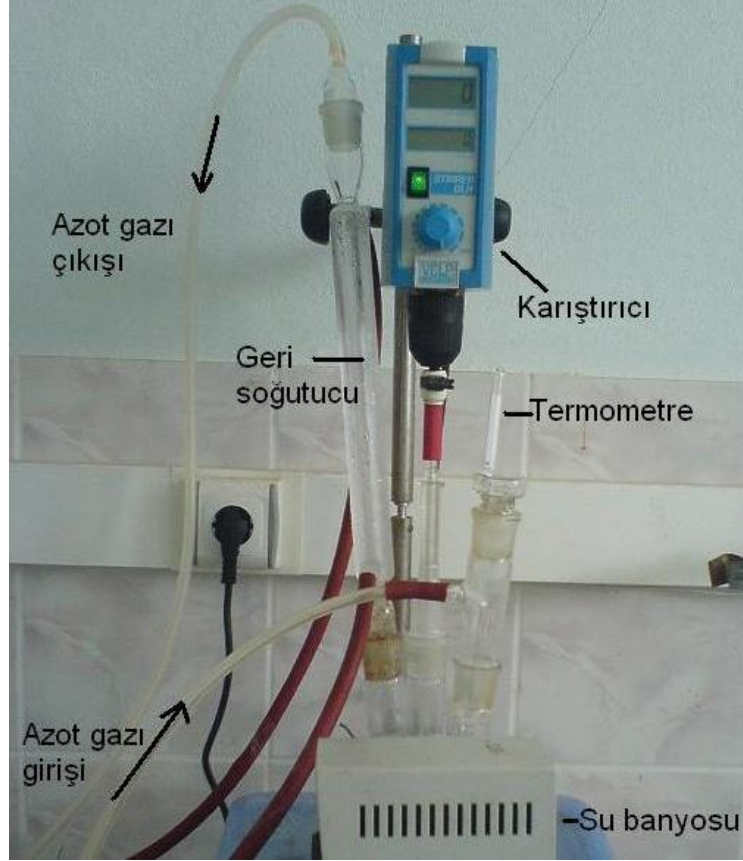
6. Reaksiyon başladıktan sonra belirlenen bir zaman aralığında sisteme belirli miktarda manyetik dispersiyon bir büret yardımıyla ilave edilmiştir.

7. Bazı deneylerde manyetik dispersiyon başlatıcı ilave edilmeden hemen önce konmuştur.

8. Tüm bu işlemler sırasında reaktör içeriği belirli bir hızla karıştırılmış ve karıştırma reaksiyon sonuna kadar sürdürülmüştür.

9. Bazı deneylerde reaksiyon ortamından çeşitli zamanlarda reaksiyon boyunca numuneler alınmıştır. Alınan numuneler içinde az miktarda hidrokinon bulunan tartımı belli beherlere konularak hemen tartılmıştır. Son numune reaksiyon tamamlandıktan sonra alınmış ve diğerlerine yapılan işlemler buna da uygulanmıştır.

Reaksiyon sisteminin kurulmasında Taner Tanrısever'in [120] bildirdikleri tecrübelerden ve polimerizasyon reçetelerinin oluşturulmasında Ping ve çalışma arkadaşlarının [27] yaptığı çalışmalardan faydalanılmıştır.



Şekil 3.7 Manyetik lateks sentezinde kullanılan reaktör sistemi

Sentezlenen manyetik latekslerin sentez şartları ve çalışma numaraları Tablo 3.7’de toplanmıştır.

3.3.4.1 Dönüşüm eğrilerinin ve reaksiyon verimlerinin bulunması

Reaksiyon sırasında ve sonlandırıldıktan sonra, behere alınan lateks numunesinin içindeki sıvı kısım, 70–80 °C ’deki etüvde buharlaştırılmıştır. Beher uygun bir ortamda soğutulduktan sonra tekrar tartılarak katı miktar belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır. Bu hesaplamada kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Reaktörden alınan numune miktarı;

$$m_N = m_{N,B} - m_{B,B}$$

olup burada m_N , alınan numune miktarı; $m_{B,B}$, boş beherin kütlesi; $m_{N,B}$, boş beher ve reaktörden alınan numunenin toplam kütlesidir.

Tablo 3.7 Manyetik lateks sentezinde kullanılan reaktif miktarları ve deneysel şartlar

ÇALIŞMA NO	Ç.ZAMANI (dk)	K.HIZI (devir/dk)	TOPLAM SU (mL)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	MMA (g)	MANYETİT ÇALIŞMA NO	MANYETİT (mL)	EKLENME ZAMANI(dk)	EKLENME HIZI(mL/dk)
1	105	300	950	0.5152	38.205	7/1	10	1-3.30	4
2	93	300	950	0.5153	38.033	7/1	10	2.30-5	4
3	90	300	950	0.5152	38.500	7/1	10	5-7.30	4
4	105	300	950	0.5153	38.488	7/1	5	2.30-5	2
5	98	500	950	0.5153	38.158	7/1	5	2.30-5	2
6	95	500	955	0.5152	38.295	7/1	5	2.30-5	4
7	100	500	955	0.5154	20.442	7/1	5	2.30-5	4
8	91	500	955	0.5154	19.942	7/3	5	2.30-4	7
9	95	500	955	0.5152	20.258	7/3	5	2.30-3.30	10
10	90	500	955	0.5151	20.780	7/3	5	2.30-3	20
11	90	100	955	0.5151	20.101	7/3	5	2.30-5	4
12	95	400	955	0.5151	20.563	7/3	5	2.30-5	4
13	95	300	955	0.5151	20.219	7/3	5	2.30-5	4
14	97	300	955	0.5151	29.169	7/3	5	2.30-5	4
15	90	300	955	0.5151	14.266	7/3	5	2.30-5	4
16	92	300	955	0.2576	20.460	7/3	5	2.30-5	4
17	90	300	955	0.7728	20.214	7/3	5	2.30-5	4
18	98	300	960	0.5152	20.376	7/3	10	2.30-5	8
19	90	300	960	0.5152	20.240	7/3	5	2.30-5	8
20	120	300	970	0.5152	20.203	7/3	20	2.30-5	16
21*	120	300	955	0.5152	20.406	7/3	5	1.30-2	20
22	105	500	960	0.5153	20.100	7/1	10	2.30-7.30	4

Tablo 3.7'nin devamı

ÇALIŞMA NO	Ç.ZAMANI (dk)	K.HIZI (devir/dk)	TOPLAM SU (mL)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	MMA (g)	MANYETİT ÇALIŞMA NO	MANYETİT (mL)	EKLENME ZAMANI(dk)	EKLENME HIZI(mL/dk)
23	95	500	930	0.5151	20.538	7/2	20	----	----
24	107	400	900	0,5150	20.059	7/2	50	----	----
25	90	240	950	0.2576	38.275	7/1	10	4-5	10
26	95	240	950	0.2576	20.072	7/1	10	6-7	10
27	92	400	925	0.5151	20.245	7/2	35	----	----
28	110	300	955	0.5152	20.280	7/3	5	1-3.30	4
29	120	300	955	0.5150	20.150	7/3	5	3.30-5.30	4
30	100	400	955	0.5151	20.543	7/3	5	2.30-2.40	60
31	98	400	955	0.5151	19.942	7/3	5	2.30-3.15	17
32	93	300	950	0.5151	20.535	---	---	---	---
33	93	240	950	0.2576	19.933	---	---	---	---
34	120	240	950	0.2576	38.039	---	---	---	---
35	90	300	950	0.5151	38.113	---	---	---	---

*Sisteme çapraz bağlayıcı olarak 2.1536 g etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ilave edilmiştir.

Monomer-Başlatıcı-Su Sistemi

Oluşan polimer miktarı;

$$m_P = m_{B,B+P} - m_{B,B}$$

olup buradaki P indisi polimeri gösterir.

Alınan numune içinde oluşabilecek polimer miktarı, monomerin kütlesi ve katılan başlatıcı kütlelerinin toplamı kadardır. Bu nedenle beher içinde bulunabilecek maximum polimer miktarı için;

$$m_{MaxP} = \left(\frac{M_M + M_B}{M_M + M_{Su} + M_B} \right) x m_N$$

yazılabilir. Burada M harfi ile gösterilen büyüklükler reaktöre konulan maddelerin toplam kütlelerini gösterir. Örneğin; M_B , reaktöre konulan toplam başlatıcı kütlelerini; M_{Su} reaktöre konulan toplam su kütlelerini göstermektedir.

Bu nedenle yüzde dönüşüm için;

$$\% \text{ Verim} = \left(\frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) x 100$$

yazılabilir.

Monomer-Başlatıcı-Manyetit-Su Sistemi

Ortama manyetit minerali girdiğinde polimerin kimyasal yapısı değişmemekle birlikte numunenin ve beher içindeki polimerin tartımı etkilenir ve yukarıdaki hesaplamaları yeniden düzenlemek gerekir. Bu tip hesaplamalar için beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı için;

$$m_{MaxP} = m_N \left(\frac{M_M + M_B + M_{Manyetit}}{M_M + M_B + M_{Manyetik \text{ sıvı}} + M_{Su}} \right) - m_N \left(\frac{M_{Manyetit}}{M_M + M_B + M_{Manyetik \text{ sıvı}} + M_{Su}} \right)$$

olacaktır. Bu eşitliğin ilk terimi alınan numune içindeki manyetit ve polimerin kütlelerini, ikinci terim ise alınan numunedeki manyetit miktarını gösterir. Alınan numunedeki polimer miktarı ise;

$$m_P = m_{B,B+P} - m_{B,B} - m_N \left(\frac{M_{\text{Manyetit}}}{M_M + M_{\text{Su}} + M_B + M_{\text{Manyetiksızı}}} \right)$$

olacaktır. Böylece yüzde dönüşüm için

$$\% \text{Verim} = \left(\frac{m_P}{m_{\text{MaxP}}} \right) \times 100$$

yazılabilir.

Monomer-Çapraz Bağlayıcı-Başlatıcı-Su Sistemi

Reaktöre monomerin yanısıra çapraz bağlayıcı ($M_{\text{ÇB}}$) da bulunduğundan oluşabilecek polimer miktarı ve % dönüşüm için

$$m_{\text{MaxP}} = m_{M+P+B} = \left(\frac{M_M + M_B + M_{\text{ÇB}}}{M_M + M_{\text{Su}} + M_B + M_{\text{ÇB}}} \right) \times m_N$$

ve

$$\% \text{Verim} = \left(\frac{m_P}{m_{\text{MaxP}}} \right) \times 100$$

yazılabilir.

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilen bazı çalışmalara ait zaman-dönüşüm verileri Tablo 3.8 'de verilmiştir.

Tablo 3.8 Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri

Çalışma No : 3

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B.+P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
4	27.6076	32.2045	27.6139	4.5969	0.0046	0.1808	2.5789
12	36.5522	42.335	36.5903	5.7828	0.0360	0.2274	15.8586
17	28.8598	32.4968	28.8934	3.6370	0.0323	0.1430	22.5821
22	52.9535	59.5077	53.0818	6.5542	0.1259	0.2578	48.8610
27	32.1306	39.1652	32.3502	7.0346	0.2170	0.2767	78.4578
32	33.6192	38.1257	33.7664	4.5065	0.1455	0.1772	82.1359
62	38.2785	42.0039	38.4119	3.7254	0.1320	0.1465	90.1296
90	29.6077	37.7485	29.8992	8.1408	0.2886	0.3202	90.1272

Çalışma No : 26

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B. + P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
4.5	32.2050	43.5121	32.2175	11.3071	0.0084	0.2362	3.5552
10	37.4925	43.4052	37.5573	5.9127	0.0626	0.1235	50.7263
15	28.8686	39.6518	29.0173	10.7832	0.1447	0.2252	64.2756
20	28.8837	38.0923	29.0203	9.2086	0.1332	0.1923	69.2730
70	32.1286	45.0206	32.3244	12.892	0.1911	0.2693	70.9664
95	33.6019	46.7781	33.7999	13.1762	0.1932	0.2752	70.1976

Çalışma No : 32

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B. + P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
3	24.8794	36.3330	24.8990	11.4536	0.0196	0.2377	8.2438
6	24.9251	36.4472	24.9933	11.5221	0.0682	0.2391	28.5147
9	25.2239	36.2146	25.3339	10.9907	0.1100	0.2281	48.2284
12	22.4135	33.2056	22.5710	10.7921	0.1575	0.2240	70.3058
16	24.9879	31.8406	25.1171	6.8527	0.1292	0.1422	90.8276
24	24.7757	36.6517	25.0182	11.8760	0.2425	0.2465	98.3690
93	23.4941	34.503	23.7128	11.0089	0.2187	0.2285	95.7022

Çalışma No : 33

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B. + P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
5	32.1997	38.6621	32.2065	6.4624	0.0068	0.1341	5.0691
10	36.5474	42.8445	36.6179	6.2971	0.0705	0.1307	53.9344
15	28.8578	37.0961	28.9921	8.2383	0.1343	0.1710	78.5336
20	28.8862	36.4415	29.0186	7.5553	0.1324	0.1568	84.4216
36	32.1276	39.9464	32.2688	7.8188	0.1412	0.1623	86.9985
90	36.3921	42.3382	36.4994	5.9461	0.1073	0.1234	86.9330
93	29.4398	35.6500	29.5536	6.2102	0.1138	0.1289	88.2783

Çalışma No : 34

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B. + P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
5	31.9189	38.9701	31.9464	7.0512	0.0275	0.2764	9.9479
10	36.5435	46.1814	36.6309	9.6379	0.0874	0.3778	23.1308
15	28.8544	36.8595	28.9343	8.0051	0.0799	0.3138	25.4591
20	28.8812	36.876	29.0647	7.9948	0.1835	0.3134	58.5452
25	32.1267	40.1296	32.3890	8.0029	0.2623	0.3137	83.6014
30	33.6012	44.3042	33.9702	10.703	0.3690	0.4196	87.9394
35	32.2032	38.8402	32.4362	6.637	0.2330	0.2602	89.5462
120	36.3914	43.8263	36.6541	7.4349	0.2627	0.2914	90.1255

Çalışma No : 35

t/dk	m _{B.B.}	m _{N.B.}	m _{B.B. + P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	%Dönüşüm
3	31.9196	35.6387	31.9659	3.7191	0.0463	0.1458	31.7545
5	36.5503	44.2128	36.5739	7.6625	0.0236	0.3004	7.8560
10	28.8558	34.9336	28.8886	6.0778	0.0328	0.2382	13.7654
15	28.884	38.4873	29.0139	9.6033	0.1299	0.3764	34.5025
20	32.1286	40.2256	32.3466	8.097	0.2180	0.3174	68.6744
25	33.6084	41.9272	33.8872	8.3188	0.2788	0.3261	85.4860
30	35.6986	43.316	35.9635	7.6174	0.2649	0.2986	88.7030
60	32.2100	38.8300	32.4388	6.6200	0.2288	0.2595	88.1578
90	28.8963	35.9738	29.1507	7.0775	0.2544	0.2774	91.6854

3.3.4.2 Manyetit/polimer yüzdesinin eldesi

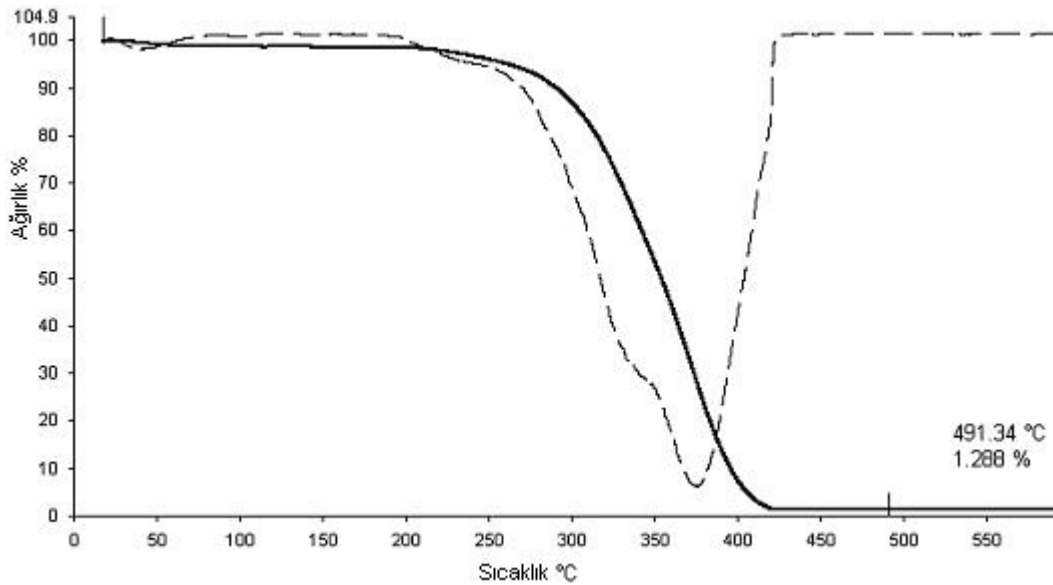
Manyetit /polimer yüzdesinin teorik olarak hesaplanması:

Reaktöre başlangıçta konulan manyetit miktarı (M_{Manyetit}), monomer miktarı(M_M) ve polimerizasyon sonu verimi (Y.Verim) kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$\% \text{Manyetit/Polimer} = \frac{M_{\text{Manyetit}}}{M_M \times \frac{Y.\text{Verim}}{100}} \times 100$$

Manyetit /polimer yüzdesinin TGA cihazı kullanılarak bulunması:

Yaklaşık 10 mg'lık kuru polimer örneği TGA cihazında 20 °C /dk artışlarla 600 °C 'ye kadar açık havada ısıtıldı ve gravimetrik değişim kaydedildi. Şekil 3.8 'de TGA cihazından alınmış bir grafik gösterilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça polimerin bozunması nedeniyle 250 °C civarında başlayan kütle kaybı yaklaşık 490 °C 'de bitmiştir. Bu sıcaklıktan sonra ölçülen kütle (%1.288) manyetit miktarı olduğu kabul edilmektedir [25,29,74].



Şekil 3.8 Manyetit-polimer kompozit örneğinin (Ç. No: 2) TGA eğrisi

Bu yöntemde elde edilen manyetit kütlesi saf manyetite ait olmadığından diğer bir ifadeyle yüksek sıcaklıkta meydana gelen reaksiyon ürünlerini de içerdiğinden yüzde manyetit değerleri beklenenden yüksek çıkabilmektedir.

Agregatların belirlenmesi: Bazı polimerizasyonlarda gözle görülür büyüklüklerde kahverengi iri tanecikler (agregat) meydana gelmiştir. Bunlar adi bir süzgeç kağıdıyla lateksden uzaklaştırılmış, kurutulmuş ve tartılarak kaydedilmiştir. İlk deneylerde bu tartım yapılmamıştır.

Tablo 3.9'da polimerizasyon verimleri, teorik manyetit/polimer yüzdeleri ile TGA cihazından elde edilmiş manyetit/polimer yüzdeleri ve oluşan agregat miktarları gösterilmiştir.

Tablo 3.9 Polimerizasyon verimleri , polimer içinde manyetit yüzdeleri ve agregat miktarları

Ç.No	% Verim	% Manyetit /Polimer Teorik	% Manyetit /Polimer TGA	Agregat (g)
1	94.12	1.007	0.767	0.3038
2	92.19	1.032	1.288	0.1757
3	89.86	1.046	1.184
4	96.91	0.485	0.342	0.3835
5	94.24	0.503	0.638	0.1401
6	91.81	0.515	0.667	0.0222
7	98.62	0.898	1.152	0
8	93.02	0.830	-	0
9	94.30	0.806	-	0
10	95.46	0.776	-	0
11	97.08	0.789	-	0
12	98.57	0.760	-	0
13	96.87	0.786	-	0
14	99.08	0.533	-	0.0045
15	85.17	1.267	-	0
16	99.37	0.757	-	0
17	97.86	0.778	-	0
18	98.56	1.534	-	0
19	98.46	0.773	-	0
20	98.02	3.111	-	0
21	99.46	0.759	-	1.08
22	94.28	1.910	-	0.0151
23	88.23	1.246	-	0
24	96.69	2.913	-	0.3474
25	93.61	1.010	0.822
26	69.26	2.604	2.322
27	96.27	2.030	-	0.1274
28	96.49	0.787	-	0
29	97.69	0.782	-	0
30	96.57	0.776	-	0
31	95.60	0.808	-	0
32	98.36	-	-
33	88.75	-	-
34	90.12	-	-
35	91.68	-	-

3.3.4.3 Polimerik boncuk içine girmemiş manyetit yüzdesinin hesaplanması

Polimerizasyon sonucunda polimerik boncukların içine etkin bir biçimde gömülmemiş, dışarıda yada boncuk yüzeyinde kalmış manyetit nanoparçacıkları derişik asit içinde bekletildiğinde çözünerek iyonlarına

ayırır. Böylece polimerik boncuk içinde olmayan manyetit miktarı, çözünen demir iyonları derişiminin spektrofotometrik absorpsiyon analizi ile bulunmuştur.

Polimerik boncuk içinde olmayan manyetit miktarını bulabilmek için, 10 mL manyetik lateks 30 ml 2 M 'lık HCl asiti içerisinde en az 2 gece bekletilmiştir. Bekletme sonunda çözelti 50 mL olacak şekilde balon jodede saf su ile tamamlanmıştır. Balon jodedeki çözelti santrifüj tüpüne alındıktan sonra 3000 rpm 'de 3 dk santrifüjlenmiştir. Çöken lateksin üzerinden 5 ile 10 mL arasında numune alınmış 25 mL'lik balon jodelere konulmuştur. Daha sonra 5mL KSCN ve 5 mL HCl ilave edildikten sonra saf su ile toplam çözelti 25 mL'ye tamamlanmış ve absorpsiyon 480 nm'de ölçülmüştür. Eşitlik (3.3.6) kullanılarak toplam demir iyonları derişimi hesaplanmıştır. Bulunan derişimler, ilgili çözelti hacimleri kullanılarak mol sayılarına ve gram miktarlarına çevrilmiştir (M_{Analiz}). Başlangıçta reaktöre konan demir iyonları miktarı belli olduğundan, aşağıdaki eşitlik kullanılarak polimerle etkin kaplanmış manyetit yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\text{Boncuk içindeki manyetit (\%)} = \frac{M_{\text{Manyetit}} - M_{\text{Analiz}}}{M_{\text{Manyetit}}} \times 100$$

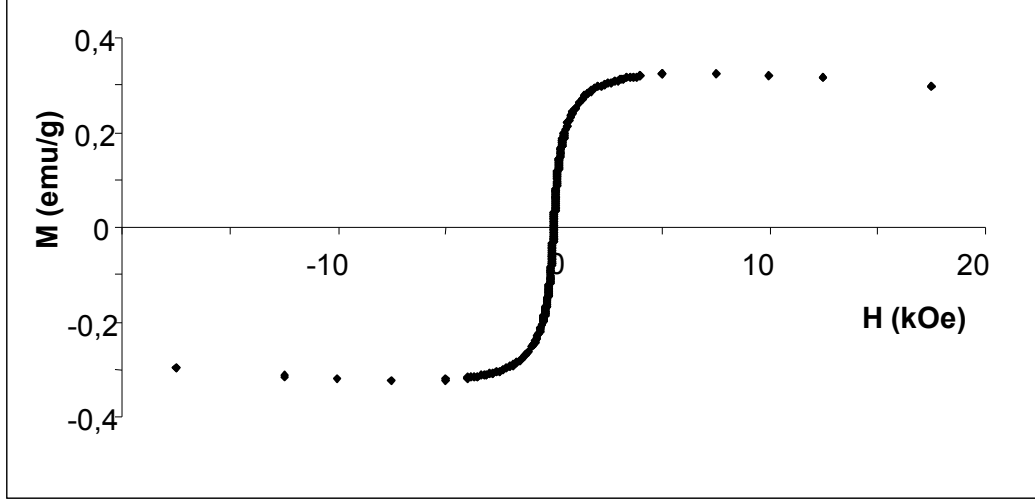
Bu yöntemle elde edilmiş manyetit yüzdeleri Tablo 3.10 'da topluca gösterilmiştir.

Tablo 3.10 Spektrofotometrik analiz yöntemiyle elde edilen polimer içindeki manyetit yüzdeleri

Polimerik boncuk içindeki manyetit (%)			
Ç.No	S.Analiz	Ç.No	S.Analiz
1	89.27	17	98.42
2	95.56	18	99.86
3	95.22	19	99.25
4	85.12	20	99.30
5	93.16	21	87.65
6	96.12	22	93.01
7	100	23	99.59
8	99.18	24	96.84
9	98.72	25	90.25
10	99.22	26	26.12
11	98.99	27	97.95
12	99.57	28	98.34
13	100	29	98.55
14	99.26	30	98.09
15	61.18	31	98.02
16	95.31		

3.3.4.3 Latekslerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi

İçerisine süperparamanyetik nanoparçacık taşıyan latekslerin manyetik özellikleri VSM cihazıyla belirlendi. Numunelere sabit frekansta, 0 ile 2 Tesla arasındaki manyetik alan kuvveti oda sıcaklığında uygulandı. Manyetik alan içindeki parçacıkların manyetik özellikleri birim kütle başına manyetik moment (emu/g) şeklinde ifade edilmiştir. Şekil 3.9 'daki gibi kurutulmuş polimer numunelerinde manyetik analiz yapılmasıyla histerisis eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 3.9 Toz polimer örneğinin VSM cihazından alınan histerisis eğrisi (Ç. No:2).

Sentezlenen bütün latekslerde kalıcı mıknatıslık (koarsivite katsayısı) “sıfır” ’dır ve doyum manyetizasyonuna 5000 Oe gibi az bir manyetik alan kuvveti ile ulaşılmıştır. Bu süperparamanyetik özellik sentezlenen bütün polimerik boncuklar için geçerlidir. Tablo 3.11 ’de manyetik latekslerin VSM cihazı ile belirlenmiş doyum manyetizasyonları verilmiştir.

Tablo 3.11 Manyetik latekslerin doyum manyetizasyonları

Ç.No	M_s (emu/g)	Ç.No	M_s (emu/g)	Ç.No	M_s (emu/g)
1	0.301	12	0.266	23	0.225
2	0.420	13	0.297	24	1.017
3	0.520	14	0.184	25	0.311
4	0.091	15	0.231	26	1.141
5	0.141	16	0.396	27	1.191
6	0.171	17	0.277	28	0.302
7	0.260	18	0.568	29	0.326
8	0.270	19	0.277	30	0.343
9	0.281	20	1.210	31	0.323
10	0.324	21	0.104		
11	0.298	22	0.682		

3.3.4.4 Latekslerdeki boncukların ortalama boyut dağılımlarının belirlenmesi

Lateks içindeki polimerik boncukların ortalama parçacık çapı ve dağılımı için dinamik ışık saçılması ölçümleri Zetasizer NanoZS cihazı kullanılarak belirlendi. Sentezlenen lateksten pastör pipetiyle 2-3 damla 3 ml hacimli polistiren küvete kondu ve saf su ilave edildi. Ölçümler sıcaklık kontrollü bir bölme içerisine yerleştirilen polistiren küvetin içerisindeki çözüldüden 633 nm 'lik kırmızı lazer ışığının geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Numune içerisinden geçirilen lazer ışığından saçılan ışık 90 °C 'ye yerleştirilen dedektör tarafından ölçülmüştür.

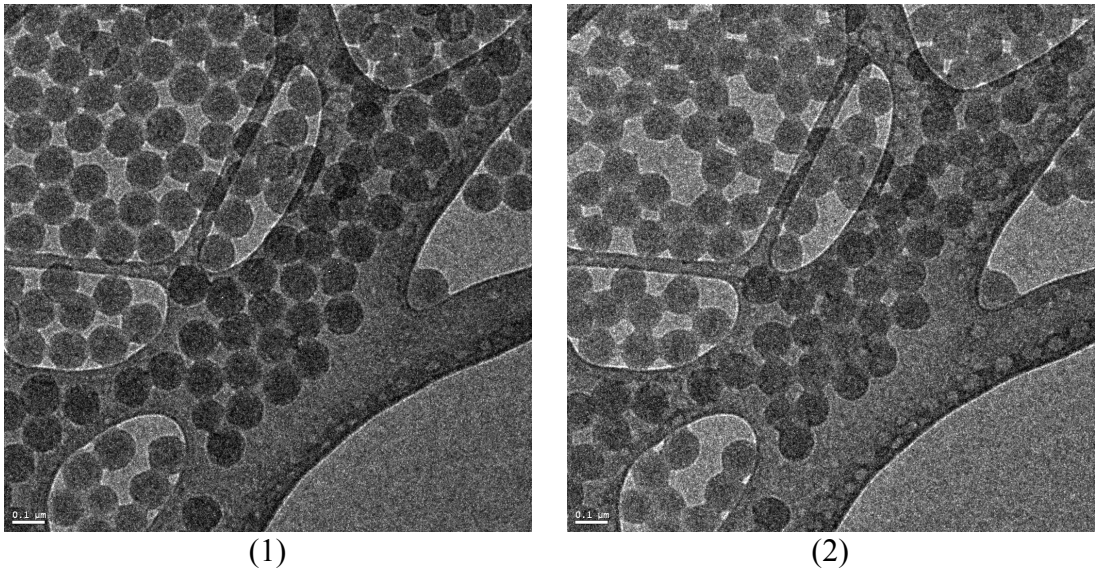
Dinamik ışık saçılması metoduyla belirlenen manyetik latekslerdeki polimerik boncukların Z-ortalama parçacık çapları (D_L) ve dağılımları (PDI) Tablo 3.12 'de özetlenmiştir.

Tablo 3.12 Lateks içindeki parçacıkların Z-ortalama hidrodinamik çapları

Ç.No	D_L (nm)	PDI	Ç.No	D_L (nm)	PDI	Ç.No	D_L (nm)	PDI
1	331	0.026	13	236	0.002	25	316	0.074
2	333	0.055	14	275	0.022	26	3920	0.403
3	411	0.018	15	226	0.098	27	156	0.060
4	376	0.130	16	206	0.010	28	220	0.024
5	265	0.005	17	254	0.017	29	244	0.018
6	296	0.048	18	225	0.050	30	199	0.009
7	203	0.008	19	228	0.002	31	191	0.003
8	192	0.002	20	227	0.037	32	223	0.009
9	205	0.018	21	337	0.136	33	231	0.025
10	155	0.042	22	144	0.075	34	289	0.052
11	219	0.002	23	125	0.006	35	249	0.002
12	218	0.023	24	150	0.065			

3.3.4.5 Elektron mikroskobu analizleri (TEM, HRTEM, SEM, STEM)

Elektron mikroskobu çekimlerinde genel amaç polimerik boncuklardaki manyetit nanoparçacıklarının dağılımını ve yerlerini görebilmektir. Bunun için ilk olarak yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılmıştır. Bu cihazda 300 kV 'da hızlandırılmış elektronlar bakır grid üzerindeki örneğe gönderilmiş ve numuneden geçen elektronların iz düşümü alınarak çeşitli büyütmelerde fotoğraflanmıştır. İlk numunelerde formvar kaplı gridler kullanılmış daha sonra ise daha iyi görüntü elde edilen ağ yapılı bakır gridler tercih edilmiştir. Numuneler 1000 kattan daha fazla seyretmeyle şırıngalara alınmış ve bakır grid üzerine 1 damla damlatılarak tozsuz bir yerde kurutulmuştur. HRTEM cihazında yüksek hızda gönderilen elektronlar boncukların erimesine neden olmuştur. Şekil 3.10'da 23 nolu lateksin elektron bombardımanına az ve daha çok tutulmasıyla meydana gelen erime görülmektedir.

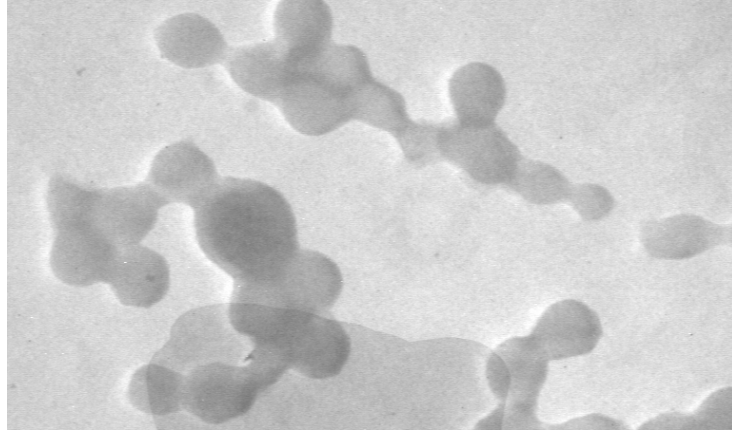


Şekil 3.10 Polimerik boncukların elektron bombardımanıyla erimesi, (1) 5 saniyelik elektron bombardımanı (2) 30 saniyelik elektron bombardımanı

Polimerin erime problemi nedeniyle elektronları daha az hızlandırılmış (10kV) ve elektron yoğunluğu daha az olan (1.5 pikoamper) başka bir elektron mikroskobu olan STEM kullanıldı. STEM cihazı Taramalı Elektron Mikroskobuna (SEM) TEM dedektörü takılmış, hem saçılan hem de geçen

elektronları toplayabilen ve düşük voltaj ve akımda iyi görüntü alabilen bir alettir. HRTEM 'de kullanılan bakır grid üzerindeki numuneler STEM cihazı için de kullanılmıştır.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde de TEM fotoğrafları çekilmiştir. 80 kV gibi düşük bir voltaj kullanılmasına rağmen hem boncukların erimesi devam etmiş hem de boncuk içindeki manyetit parçacıkları görüntülenememiştir (Şekil 3.11). Bu yüzden çekilen fotoğraflardan sadece boyut ve dağılımı hesaplanmıştır.



Şekil 3.11 80 kV'de çekilen 16 nolu çalışmaya ait TEM fotoğrafında boncukların erimesi

Yüzeydeki elektron saçılmalarının görüntülediği SEM, polimerik boncukların yüzeylerinin incelenmesi uygundur. Ayrıca yüzey morfolojisiyle ilgili daha detaylı inceleme AFM ile de yapılmıştır. SEM ile elde edilmiş fotoğraflardan Corel Draw bilgisayar programı ile parçacık çapı ölçülerek ortalama parçacık boyutu ve ortalamadan sapmalar hesaplanmıştır Ayrıca TEM den farklı olarak bazı SEM cihazlarında numunelerin üzeri altınla kaplandıktan sonra fotoğraf çekimi yapılmıştır. Elektron mikroskoplarından elde edilen görüntüler kullanılarak hesaplanan parçacık çapları Tablo 3.13 'te verilmiştir.

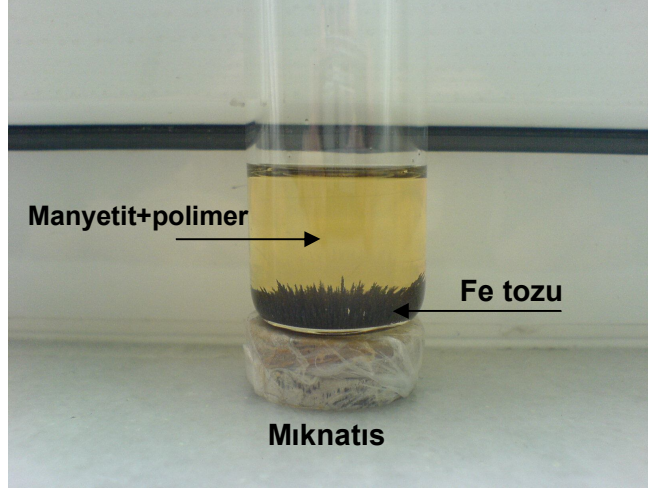
Tablo 3.13 TEM, STEM, HRTEM ve SEM çekimlerinden elde edilen boyutlar

Ç.No	Çap(nm)	Elektron Mikroskobu	Ç.No	Çap(nm)	Elektron Mikroskobu
2	301 ± 59	HRTEM	16	162 ± 20	TEM
3	320 ± 25	STEM	18	192 ± 16	STEM
6	247 ± 44	STEM	21	230	HRTEM
7	167 ± 22	SEM	23	118 ± 03	HRTEM
10	120 ± 07	HRTEM	26	224 ± 22	SEM
13	196 ± 27	STEM	33	238 ± 09	SEM
15	155 ± 10	STEM	35	248 ± 09	SEM

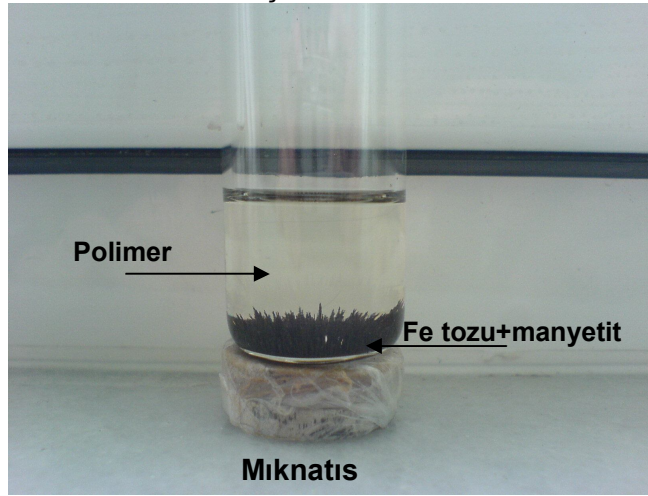
3.3.4.6 Polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi

Polimer molekülleri ile manyetit nanoparçacıklarını birbirinden ayırmak için birkaç işlem uygulanmıştır. Bunlar sırasıyla şu şekildedir;

- 10 ml manyetik lateks alınarak, 70-80 °C 'de kurutuldu.
- Kuru lateks kloroform içinde iyice çözüldü. Berrak sarı bir çözelti elde edildi.
- Bu çözeltiliye spatül ucuyla demir (Fe) tozu ilave edildi ve altına mıknatıs konarak sarı renk gidene kadar bekletildi. Şekil 3.12 'de bekletilme sonucu oluşan berrak renksiz çözelti görülmektedir.
- Renksiz çözelti yavaşça alınarak, kloroformu etüvde uzaklaştırıldı ve polimer film elde edildi.



Yaklaşık 5 saat sonra



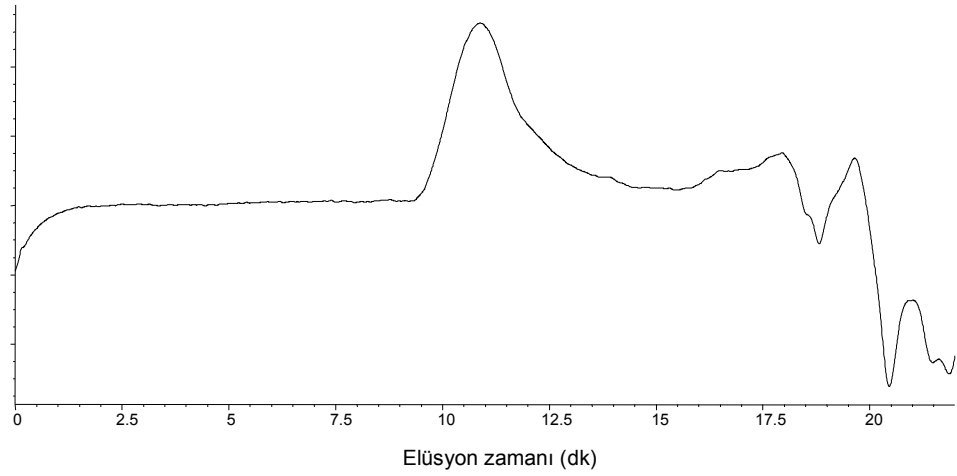
Şekil 3.12 Nanoparçacıkların polimer çözeltisinden mıknatıs yardımıyla ayrılması

Bu polimerler 2 mL tetrahidrofurana çözeltisi (EBT ile stabilize edilmiş) içinde çözüldü ve özel bir filtreden geçirilerek 1.5 mL'lik viallere şırınga edildi. Polimer çözeltileri kolonlardan 1 mL/1dk hızla THF eşliğinde 1.22 mbar basınçta geçirildi. Sonuçlar PMMA standartları ile kalibre edilerek, sayı ortalaması molekül ağırlığı (\overline{M}_n) ve polidisperslik indeksi ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) okundu. Tablo 3.14'de GPC cihazından elde edilen molekül ağırlıkları ve polidisperslik indeksi gösterilmiştir.

Tablo 3.14 Polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlıkları ve polidisperslik indeksi

Ç.No	\overline{M}_n (g mol^{-1})	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Ç.No	\overline{M}_n (g mol^{-1})	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
7	69000	2.81	17	76647	2.72
8	60909	3.14	18	86982	2.29
9	62577	3.06	20	106720	2.27
10	91562	2.38	22	30607	3.94
11	102480	2.27	23	51546	3.20
12	79495	2.78	24	72455	2.60
13	85632	2.67	27	66243	2.75
14	80536	2.89	28	76889	2.78
15	68336	2.91	29	151180	1.75
16	89005	2.78	32	113450	2.84

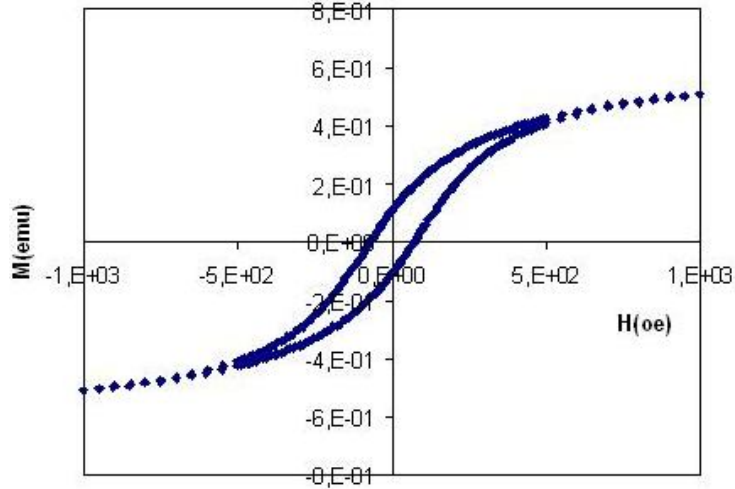
Cihazdan alınan örnek bir GPC diyagramı Şekil 3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Manyetik bir lateksin GPC 'den alınmış molekül ağırlığı diyagramı

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tezin amacına uygun olarak öncelikle süperparamanyetik özelliklere sahip nanoparçacıkların elde edilmesi gereklidir. Bunun için “termal parçalama”, “misel içinde sentez” ve “ortak çöktürme” gibi yöntemlerle biyoyumlu, nispeten daha az oksijene duyarlı, doyum manyetizasyonu yüksek “Fe₃O₄” sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu arada piyasadan manyetit nanoparçacıkları da satın alınmış fakat iki nedenden dolayı kullanılamamıştır. Bunlardan ilki, nanoparçacıklar Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, VSM analizinde histeris döngüsü vermiştir, yani süperparamanyetik değildirler. İkincisi toz halde gelen bu nanoparçacıkları uygun bir dispersiyon ortamda dispers etmek mümkün olamamıştır.



Şekil 4.1 Piyasadan alınan manyetit nanoparçacıklarının VSM den alınmış histeris döngüsü.

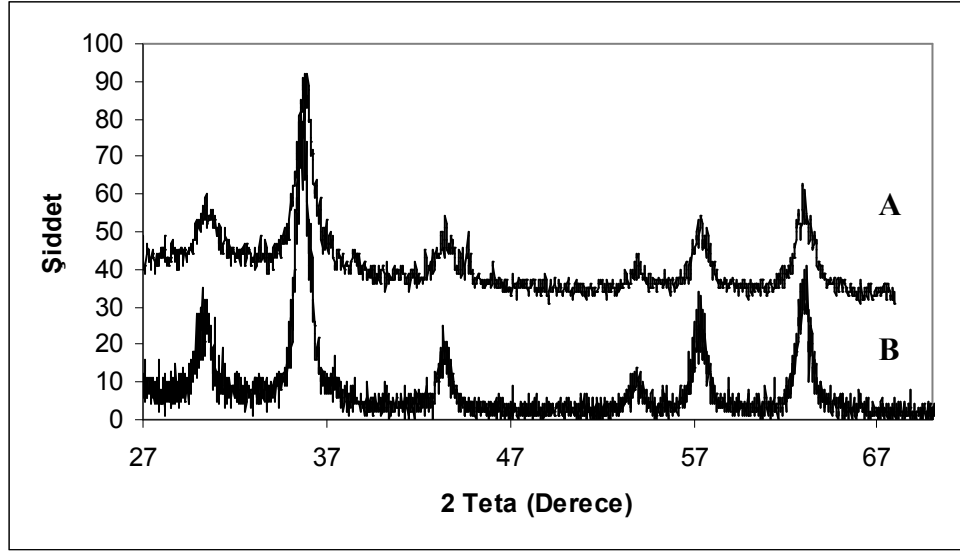
Manyetit senteziyle ilgili ön çalışmalarda polimerizasyon sistemine uygunluk, yüksek verim gibi ölçütlerde en başarılı yöntemin ortak çöktürme olduğu görülmüş ve araştırmanın sonraki bölümlerinde bu yöntemle en küçük boyuta sahip manyetit sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu yöntemle elde edilen en küçük boyutlu manyetit nanoparçacıkların asidik solları hazırlandıktan

sonra emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sistemi kullanılarak manyetik koloidal boncuklar sentezlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda iki bölümde sunulmuştur; ilk bölüm manyetit nanoparçacıklarının özellikleriyle ilgilidir. İkinci bölümde ise manyetik polimerik boncukların özellikleri üzerine manyetik dispersiyonu ilave etme zamanı, monomer ve başlatıcı derişimi, karıştırma ve eklenme hızı ile çapraz bağlayıcı etkisi incelenmiştir.

4.1 Manyetit nanoparçacıkları ve özellikleri

Kristal yapıları

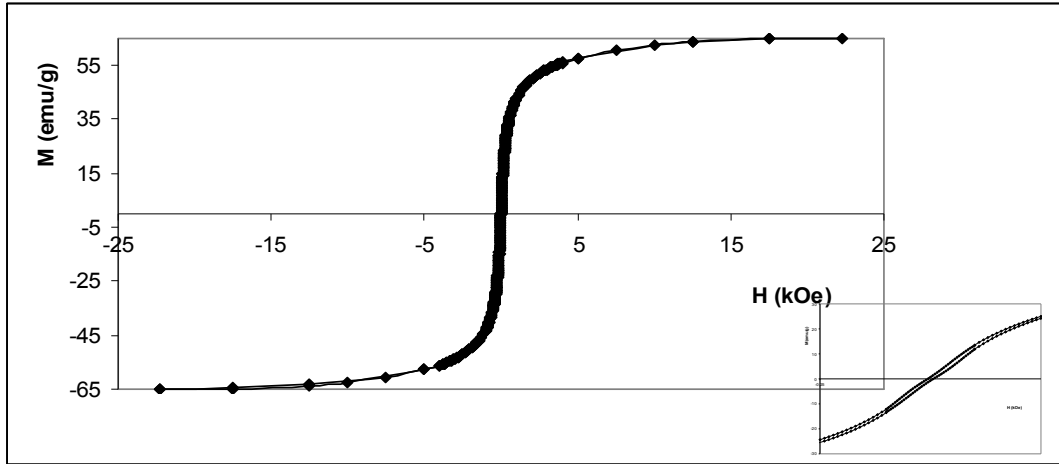
Çalışma boyunca ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenen nanoparçacıkların daha önce bildirildiği [68] gibi yüzey merkezli, ters spinel kübik manyetit (Fe_3O_4) yapısında olduğu Şekil 3.2 ve Tablo 3.2’de gösterilen XRD verileriyle doğrulanmıştır. Bu kristaldeki en şiddetli pikler, [220], [311], [400], [551] ve [440] yönlenmelerine aittir. Kristallenme derecelerine bakıldığında en iyi kristallenmenin daha yüksek sıcaklıkta sentezlenen 4 nolu numunede olduğu görülmüştür. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi oda sıcaklığında sentezlenen 2 nolu numunenin XRD spektrumundaki piklerin şiddeti, yüksek sıcaklıkta sentezlenen 4 nolu numuneye göre daha az ve piklerin genişliği daha büyüktür. Çünkü sıcaklık artışı ile birlikte manyetit fazı baskın hale gelir ve kristallik artar [75], fakat bu aynı zamanda parçacık boyutunun artmasına da neden olur. Böylece parçacık boyutu ile piklerin yarı maksimum genişlikleri [B] ters orantılı olduğundan pik genişlikleri sıcaklıkla azalmış olur. Nitekim Scherrer formülü ile yapılan parçacık boyutu hesaplamalarında 4 nolu numunenin kristal boyutu 70.68 nm iken 2 nolu numunenin kristal boyutu 15.15 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2 Sıcaklığın manyetit kristal yapısına etkisi A: oda sıcaklığı, B: 80 °C

Manyetik özellikleri

Sentezlenen manyetit nanoparçacıklardan 4 nolu numune dışında bütün manyetit nanoparçacıkları süperparamanyetiklik özelliği göstermiştir. Şekil 4.3'de sağ alt köşede görüldüğü gibi 4 nolu çalışmanın histerisis grafiğinde küçük bir "histerisis döngüsü" meydana gelmiştir. Bu durum sentezlenen nanoparçacıkların boyutunun süperparamanyetiklik gösteren kritik boyutun, (~25 nm) üzerinde olduğunu gösterir ki hem XRD hesaplamalarından (70.68 nm) hem de DLS ölçümlerinden (165 nm) alınan boyut değerleri bunu doğrulamıştır.



Şekil 4.3 Süperparamanyetik olmayan 4 nolu çalışmanın histeris eğrisi; küçük resim sıfıra yakın manyetik alan bölgesinde görülen histeris döngüsünü göstermektedir.

Manyetit nanoparçacıklarının manyetik özelliklerini etkileyen iki faktör vardır, birincisi kristal yapısı diğeri parçacık boyutudur. Manyetit kristalinde oksidasyon nedeniyle yük dengesini sağlamak üzere tetrahedral yada oktahedral boşluklarda meydana gelen değişiklikler manyetizasyonu etkilemektedir. Çalışmamızda aynı parçacık boyutlarına sahip numunelerde meydana gelen manyetizasyon farklılıklarını kristal yapısında meydana gelen değişikliklerle açıklayabiliriz, fakat bu değişiklikleri XRD spektrumlarında görmek mümkün değildir [121,122].

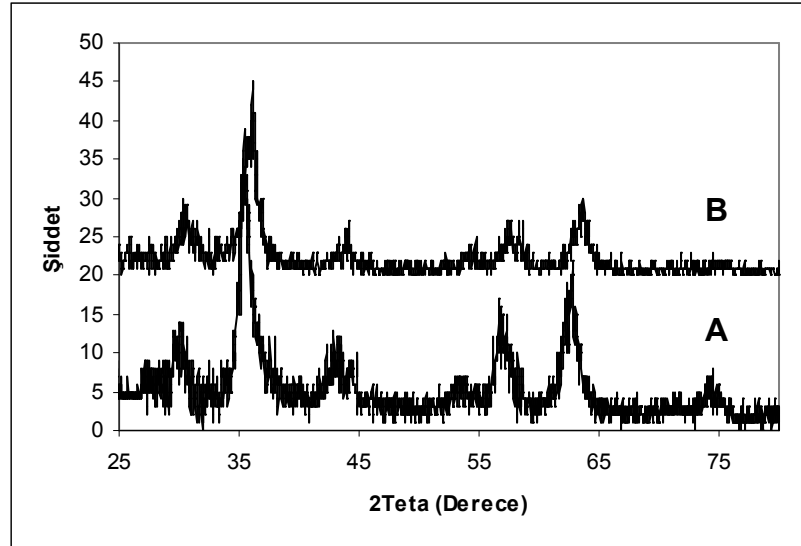
Manyetit nanoparçacıklarının boyut özellikleri

Manyetit nanoparçacıklarının boyutları tezin deneysel kısmında anlatıldığı gibi VSM analizinde Langevin fonksiyonu kullanılarak, 11.7 nm ile 13.5 nm arasında, XRD analizinde Sherrer formülü kullanılarak 10.8 nm ile 70.7 nm arasında hesaplanmıştır. Ayrıca bunların asidik dispersiyonları hazırlandıktan sonra DLS yöntemiyle boyutları 25 nm ile 165 nm arasında ve PDI değerleri ise 0.154 ile 0.422 arasında ölçülmüştür. Bu çeşitli yöntemlerle elde edilen çapların büyüklükleri manyetik çap (D_M) < kristal çapı (D_{XRD}) < dinamik çap (D_{DLS}) şeklindedir. Manyetik verilerle elde edilen boyut sadece manyetik bölgenin olduğu, oksidasyon nedeniyle oluşan ölü tabakanın olmadığı boyut olduğu için küçüktür [75]. DLS yönteminde sıvı içerisindeki manyetit nanoparçacıklarının Brown hareketlerine ek olarak manyetik olmalarından kaynaklanan çekim kuvvetleri [123] nedeniyle sık sık çarpışmaları, agregatlar oluşturmaları büyük parçacık boyutu ölçümlerine neden olmuştur. XRD ölçümlerinde ise hesaplanan kristal boyutuna oksidasyondan kaynaklanan tabakalar da dahil olduğundan VSM'e göre daha büyük parçacık boyutu elde edilmesi beklenir.

Manyetit nanoparçacıklarının oksidasyona karşı duyarlılığı

Saf manyetit siyah renkli bir mineral olmasına karşın, çalışmada elde edilen nanoparçacıkların rengi, kahve-siyahtır. Bu durumda manyetitin bir kısmının oksijen nedeniyle maghemit ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) mineraline dönüştüğü kabul edilir. Bununla birlikte minerallerin XRD spektrumları birbirine çok benzediğinden kristal yapısı içinde ne kadar $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ olduğunu belirlemek

zordur [121]. Oksidasyonun manyetit üzerine etkisini çalışmamızda anlayabilmek için 5 nolu örneğin XRD spektrumu, 100 °C 'de etüvde bekletilerek, rengi tamamen kahverengiye dönüştürüldükten sonra alınmıştır. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi oksidasyondan sonra pik şiddetleri azalmış hatta $2\theta \cong 75^\circ$ gözükken pik kaybolmuştur. Böylece oksidasyonun düzensiz tabakalar oluşturarak kristallenmeyi azalttığı görülmektedir. Ayrıca piklerin genişliklerinin hafifçe arttığı gözlenmiş ve Sherrer formülü ile yapılan hesaplamalarda oksidasyon tabakalarından kaynaklanan kristal büyümesinin 2 nm civarı olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.4 Manyetit nanoparçacıklarının A: oksidasyondan önce, B: oksidasyondan sonra, XRD verileriyle incelenmesi;

Oksidasyon nedeniyle meydana gelen değişimlerin manyetit nanoparçacıklarının manyetik özelliklerini de etkileyeceği bilinmektedir [122]. Çalışmamızda oda sıcaklığında meydana gelen oksidasyonun nanoparçacıkların manyetik özelliklerini ne kadar değiştirebildiğini öğrenmek önemlidir. Çünkü polimerizasyona katılacak bu parçacıkların birkaç ay süre ile depolanmaları gerekmektedir. Bu amaçla önemli derecede oksidasyona maruz bırakılmış kahve renkli 5 nolu örnek ile iki ay laboratuvar şartlarında bekletilmiş 2 nolu örneğin VSM analizleri yapılmıştır. 2 nolu örneğin manyetik verilerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, 5 nolu örneğin M_s değeri 56 emu/g'dan 54 emu/g'a düşmüştür. Böylece manyetitinin tamamının maghemite

dönüştüğünü renginden dolayı varsaysak bile sadece 2 emu/g 'lık bir düşüş gözleendiğinden parçacıkların oksidasyona duyarlılığını az olduğunu ve depolama probleminin olmadığını söyleyebiliriz. Ayrıca polimerizasyon sentezleri boyunca manyetit nanoparçacıklarının asidik sıvı içerisinde bekleyecek olmasının manyetizasyona ve parçacık boyutuna etkisi de incelenmiştir. Yaklaşık 4 ay sonra yeniden M_s ve ortalama parçacık çapı ölçülen 7/1 nolu manyetik nanoparçacıklarının manyetik özelliklerinde ve boyutlarında bir değişim gözlenmemiştir.

Sentez şartlarının manyetit nanoparçacıklarının özellikleri üzerine etkisi

Ortak çöktürme yöntemiyle ilgili rapor edilen çalışmalarda, çoğunlukla azot yada argon kullanılarak, reaksiyon için inert bir ortam sağlanmış ve oksijenin neden olduğu dönüşümlerden kaçınılmıştır [75]. Yüksek karıştırma hızında sağlam ve kapalı bir reaktör temin etmek zaman alıcı ve zor olduğundan ortak çöktürme yöntemi açık havada demir oranları ayarlanarak geliştirilmiştir. Khafalla [12]'in açık havada yaptığı deneysel şartlarını biraz değiştirerek başladığımız sentezler nanoparçacıkların boyutlarını mümkün olduğunca küçültmek hedefi ile Massart [18]'in sentez şartlarına kadar devam etmiştir. Bu sırada değiştirilen deneysel parametrelerin ürünün özellikleri üzerine etkisi de ortaya çıkmıştır. Aşağıda, belirli bir mantık çerçevesinde değiştirilen parametrelerin nanoparçacıkların özelliklerini nasıl etkilediği tartışılmıştır.

Kullanılan su miktarının etkisi

Bu seride deneyler açık havada, oda sıcaklığında ve 1500 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Sentezlerde Fe^{+2}/Fe^{+3} mol oranı 2/3 olarak sabit tutulmuş ve iyonların çözündüğü su miktarları değiştirilerek, derişimin etkisine bakılmıştır. Tablo 4.1'de kullanılan su miktarları ve elde edilen nanoparçacıkların özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan su miktarlarının manyetitinin özelliklerine etkisi

Su (mL)	M _s (emu/g)	D _M (nm)	D _{XRD} (nm)	D _{DLS} (nm)	PDI
75	63.183	13.52	17.67	54.9	0.193
50	60.449	12.88	15.15	54.5	0.212
40	58.229	12.70	15.38	54.6	0.211

Nanoparçacıkların manyetik analizi sonucu elde edilen veriler, iyonlar az miktardaki su içinde çözüldüğünde daha küçük parçacık boyutu ve M_s değerleri elde edildiğini göstermiştir. Kullanılan su miktarı arttıkça ortama giren oksijen miktarı da artacağından, oksijenin boyutları arttırdığı söylenebilir. Çünkü oksijenin parçacık boyutunu arttırdığı yönünde çalışmalar vardır [124]. Parçacık boyutunun artmasını çok daha az etkileyen bir başka faktör seyrelmeyle pH'ın azalmasıdır. DLS analizinde parçacık boyutunun değişmediğini fakat dağılımların iyon derişimi arttıkça büyüdüğü görülmüştür. PDI değerleri oldukça yüksek olan numunelerin ortalama boyut değerlerinin doğruluğundan emin olmak zor olmakla birlikte suyun az kullanılmasıyla artan yoğunluk karıştırma hızının etkinliğini azaltacağından dağılımın genişlemesi beklenebilir.

Bundan sonraki çalışmalarda su miktarı 50 mL olarak alınmış ve suyun içindeki oksijen miktarının sıcaklık arttıkça azalacağı düşünülerek aynı deney yüksek sıcaklıkta yeniden yapılmıştır.

Sıcaklığın etkisi

İnert bir ortamda sentez sıcaklığının manyetitinin optimum kristal gelişimine neden olduğu, sıcaklık arttıkça tanelerin hızlıca geliştiği ve daha büyük parçacıklar meydana geldiği bilinmektedir [75]. Açık sistemimizde 80 °C'de yaptığımız sentez sonuçları da benzer veriler ortaya çıkarmıştır. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi sıcaklığın artmasıyla manyetitinin kristal gelişimi artmış ve parçacık boyutu süperparamanyetiklik gösteren kritik boyutun üzerine yükselmiştir.

Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının artmasıyla parçacık boyutunun azaldığı, ilgili literatürde belirtildiğinden [73,74], parçacık boyutunun azaltmak amacıyla karıştırma hızı 2000 rpm'e çıkarılarak 5 nolu sentez yapılmıştır.

Tablo 4.2 Karıştırma hızının manyetit nanoparçacıklarının özellikleri üzerine etkisi

Karıştırma hızı (rpm)	M _s (emu/g)	D _M (nm)	D _{XRD} (nm)	D _{DLS} (nm)	PDI
1500	60.449	12.88	15.15	54.5	0.212
2000	54.813	12.79	13.30	44.7	0.211

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi beklenen boyut azalması ilgili literatüre göre azdır. Örneğin Sayar [74] 1500 rpm'de 224 nm buldukları parçacık boyutunun 2000 rpm'de 130 nm'ye düştüğünü rapor etmiştir. Açık havada yapılan sentezde karıştırma hızının artması inert ortamdan farklı olarak iki faktörün yarışmasına neden olmalıdır. Birincisi daha hızlı karıştırma ile daha çok oksijenin reaksiyona girmesi parçacık boyutunu arttırmalıdır. İkincisi karıştırma hızı arttıkça nanoparçacıkların yüksek yoğunluklu nükleasyon bölgelerinin üzerindeki kısa uçuş zamanlarının artması ve parçacık boyutunun azalmasıdır [74]. Boyut sonuçları ikinci faktörün daha baskın olduğunu göstermekle birlikte birinci faktörün etkisi M_s değerinde hissedilmektedir. M_s değeri, parçacık boyutu çok fazla azalmamasına rağmen, ortama daha çok giren oksijenin neden olduğu oksidasyon yüzünden daha çok düşmüştür.

pH değerinin etkisi

Literatürde reaksiyon pH'ı 9'dan 13'e çıkarıldığında, elektrostatik itmenin artması nedeniyle parçacık boyutunun azaldığı bildirilmiştir [38]. Çalışmamızda pH'ı arttırmak için daha fazla amonyak (100 mL) reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon bittiğinde ölçülen pH 10.33'tür ve 50 mL amonyak kullanılan senteze göre (pH = 9.68) daha yüksektir. Daha yüksek pH'ta elde ettiğimiz parçacıkların boyut ve manyetik özellikleri Tablo 4.3'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.3 Manyetit nanoparçacıkların özellikleri üzerine pH etkisi.

pH	M_s (emu/g)	D_M (nm)	D_{XRD} (nm)	D_{DLS} (nm)	PDI
9.68	60.449	12.88	15.15	54.5	0.212
10.33	56.405	13.17	17.66	61.1	0.203

Tablodan da görüldüğü gibi beklentilerin aksine parçacık boyutu yüksek pH'da artarken M_s değeri azalmıştır. Bunun nedeni yine ortama fazla amonyakla gelen oksijendir, çünkü parçacık boyutunun artmasına rağmen doyum manyetizasyonun azalması, oksidasyon nedeniyle daha düşük M_s değerine sahip maghemit fazının oluşumuna işaretler.

Azot geçirilerek sentezlenen nanoparçacıklar

Çalışmamızda Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 2/3 olan sentez azot gazı geçirilerek de yapılmıştır. Ancak Tablo 4.4'de görüldüğü gibi parçacık boyutunun yüksek çıkması nedeniyle Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 1/2 ye düşürülmüştür. Bu oranda ve azot gazı geçirilerek, 1500 rpm ve 2000 rpm karıştırma hızında sentezler yapılmış ve oluşan nanoparçacıkların özellikleri Tablo 4.4'te toplanmıştır.

Tablo 4.4 Demir iyonları oranı ve ortamın parçacıkların üzerine etkisi

Ortam	Fe^{+2}/Fe^{+3}	K. Hızı (rpm)	M_s (emu/g)	D_M (nm)	D_{DLS} (nm)	PDI
Hava	2/3	1500	60.449	12.88	54.5	0.212
N_2	2/3	1500	62.683	13.00	92	0.328
N_2	1/2	1500	50.291	12.45	55.1	0.422
N_2	1/2	2000	50.067	12.41	60.4	0.413

Azot gazı ortamı için uygun Fe^{+2}/Fe^{+3} oranının 1/2 olduğu eşitlik (2.2.3)'deki reaksiyonun stokiyometrisinden anlaşılmaktadır. Bu oran azot gazı geçirilen açık sistemimiz için denenmiş fakat tabloda görüldüğü gibi yeterince küçük parçacık boyutu elde edilemediği gibi hem boyut dağılımı genişlemiş, hem de M_s değerleri azalmıştır. Sistemimiz ağız açık olduğundan ortam yeterince inert değildir, ayrıca azot gazı sadece demir iyonlarından geçirilmiş, reaksiyon hacminin yarısını oluşturan amonyak doğrudan ilave edilmiştir. Bu durumda eğer demir iyonları oranı 1/2 olarak kullanılacaksa ortamda oksijenin olmamasına dikkat edilmesi gerekir. Çünkü sistemimize

giren oksijen 1/2 oranını küçülmesine, bunun sonucu olarak fazın maghemite kaymasına ve polidispersliğe neden olmuştur.

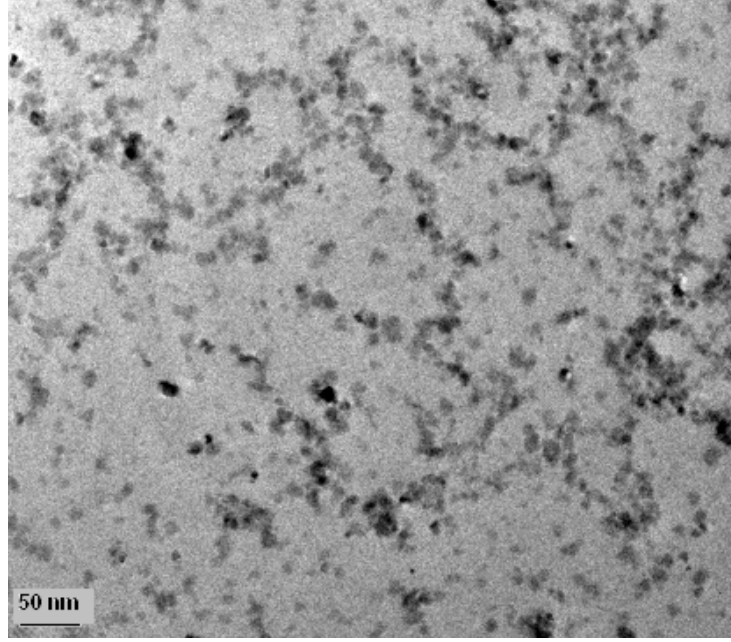
Massart yöntemine geçiş

Sentezlerden elde edilen bütün sonuçlar bazı parametrelerin etkinliğini ortaya çıkarmıştır. Kısaca özetlersek, monodispers bir boyut dağılımı için seyreltik bir ortamda çalışmak gerekli, fakat bu durumda oksijen miktarı arttığından daha büyük boyutlu parçacıklar elde edilmektedir. Oksijen azot gazı geçirilerek uzaklaştırılabilir, bu durumda ise Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı $\frac{1}{2}$ olmalıdır. Böylece ağız açık bir sistemde $\frac{1}{2}$ oranının sabit tutmanın yolları arandı ve yapılan araştırmalar bizi Massart'ın sentezine [18] ulaştırdı. Massart Fe^{+2} iyonunun çözeltisini asit içerisinde hazırlayarak oksijen nedeniyle meydana gelen Fe^{+3} dönüşümünü engellemiştir. Ayrıca reaktördeki 500 mL'lik amonyak çözeltisi üzerine 50 mL'lik demir iyonlarını çözeltisini ilave etmiştir. Böylece reaksiyon hacminin büyük kısmını oluşturan amonyaktan azot gazı geçirildikten sonra, çabucak asitte hazırlanmış demir iyonları çözeltisi ilave edildiğinde, sistemin ağız açık olsa bile iyi sonuç elde edilebileceği düşünülmüştür. Bu düşünceyle sentezlenen 7 nolu numune gerçekten de en monodispers ve küçük parçacık boyutuna sahiptir.

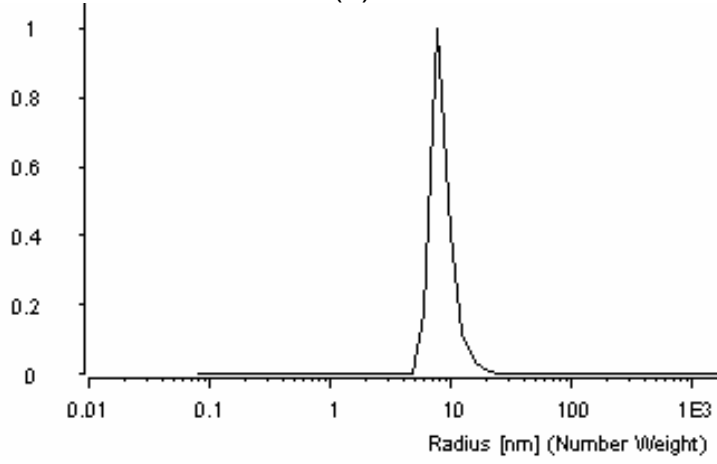
4.1.1 Polimerizasyonda kullanılacak manyetit nanoparçacıkları ve manyetik dispersiyonun özellikleri

Polimerizasyon deneylerinde kullanılmasına karar verilen 7 nolu sentez birkaç kez tekrar edilmiş ve oluşan manyetit nanoparçacıkların asidik kararlı dispersiyonları yapılarak, manyetit nanoparçacıkları polimerizasyon için hazır hale getirilmiştir. Bu sentezlenen nanoparçacıklardan 7/1 nolu numunenin Şekil 4.5(a)'daki HRTEM fotoğrafı, belirli bir şekle sahip olmayan parçacıkların oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca fotoğraftaki 50 adet parçacığın boyutu ölçülmüş ve ortalama parçacık çapı 9.064 ± 2.158 nm olarak hesaplanmıştır. Dispersiyon içerisindeki nanoparçacıkların birbirinden iyice ayrılarak sıvı içinde homojen bir dağılım oluşturdukları hem elektron

mikroskobu fotoğrafı hem de Şekil 4.5 (b)'de bir örneği verilen DLS diyagramlarından görülmüştür.



(a)



(b)

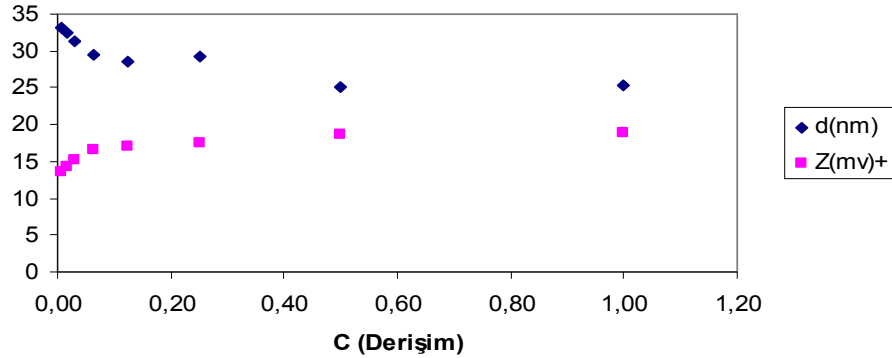
Şekil 4.5 Manyetit nanoparçacıklarının (a) HRTEM kullanılarak çekilmiş fotoğrafı, (b) DLS diyagramı

Hazırlanan nanoparçacıkların ve dispersiyonlarının özellikleri Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Parçacıklar, ortak çöktürme yöntemiyle elde edilmiş çalışmalara göre daha yüksek monodispersliğe sahiptir. Genelde ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen parçacıkların PDI değerleri 0.20-0.25 arasında değişir ve %40'dan fazla standart sapmalar gözlenir [71].

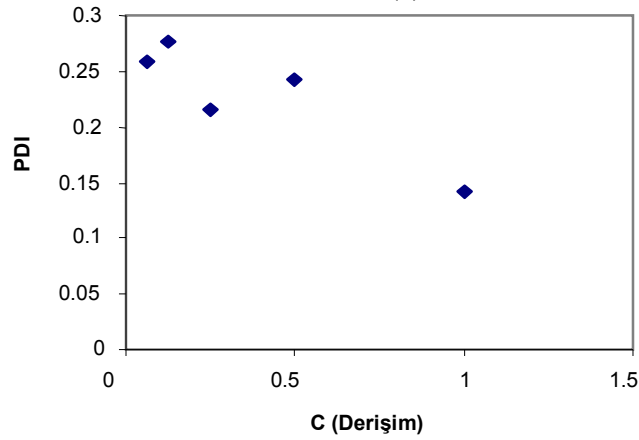
Tablo 4.5 Manyetit nanoparçacıkları ve manyetik dispersiyonlarının özellikleri

Ç.No	Parçacık çapı(nm)					pH	Manyetit/ dispersiyon (g/mL)	M _s (emu/g)
	Nano ZS	PDI	D _M	D _{XRD}	HRTEM			
7/1	25.4	0.154	11.7	12.29	9.064 ± 2.16	1.94	0.0351	49.507
7/2	32.3	0.179	11.9	-	-	2.22	0.0113	61.588
7/3	28.8	0.167	11.7	-	-	1.91	0.0302	57.406

Literatürde belirtildiği gibi [74] nanoparçacıkların asidik ortamda yüzey yükünün pozitif olduğu zetasizer cihazıyla doğrulanmıştır. Örneğin 7/2 nolu numunenin zeta potansiyeli +16.36 mV olarak ölçülmüştür. Ayrıca manyetit dispersiyonsı saf su ile seyreltilip nanoparçacıkların yeniden yüzey yükü ölçüldüğünde, Şekil 4.6 'da görüldüğü gibi yüzey yükleri 100 kat seyrelmeyle +18.9 mV'dan +13.7 mV'a azalmıştır. Yüzey yükü azalan parçacıkların kararlılıklarını koruyamayarak agregasyon geçirmesi beklenir. Numunemizde bu agregasyonlardan kaynaklanan boyut büyümesi hafifçe hissedilirken PDI değerlerinde önemli bir artış göze çarpmıştır.



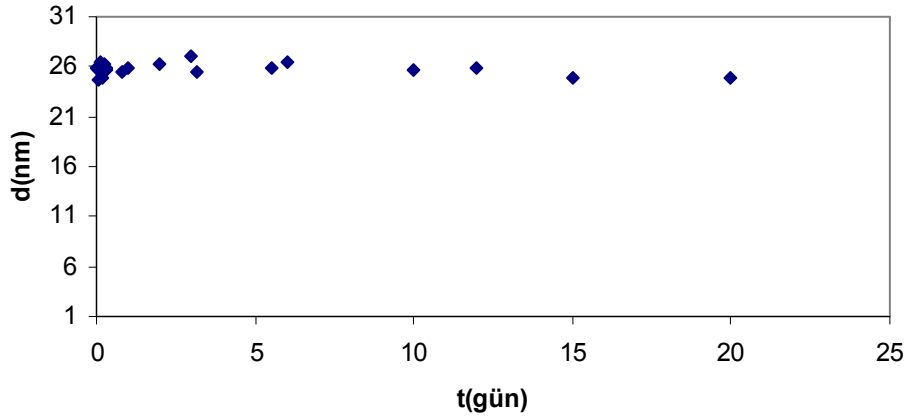
(a)



(b)

Şekil 4.6 Manyetik dispersiyonun saf su ile seyrelmesi sonucu nanoparçacıkların yüzey yükü (a) ve boyut dağılımı (b) değişimi.

7/1 nolu manyetik dispersiyonun koloidal kararlılığını incelemek için 21 gün boyunca dispersiyonun üst kısmından numune alınarak parçacık boyutu DLS ile ölçülmüştür ve Şekil 4.7’de görüldüğü gibi ortalama parçacık çapında bir değişim gözlenmemiştir. Böylece içerisinde homojen ve kararlı bir biçimde manyetit nanoparçacıkları taşıyan manyetik dispersiyonlar polimerizasyon deneylerinde kullanılmıştır.

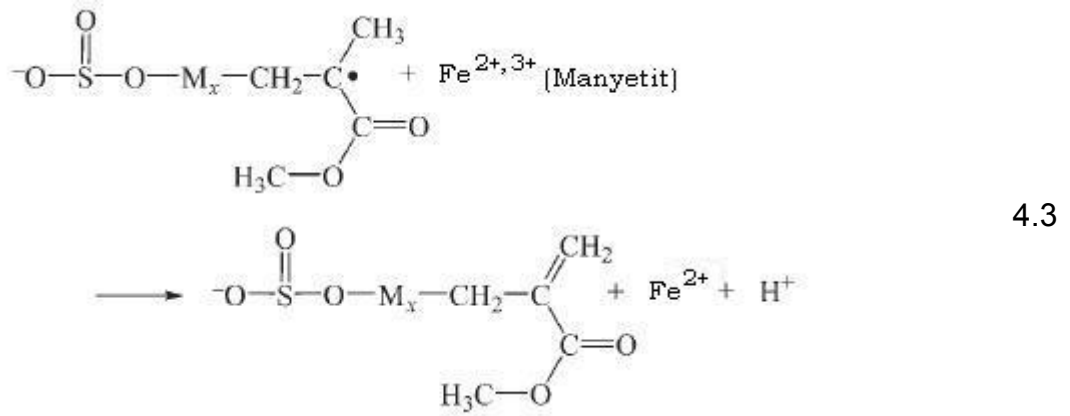
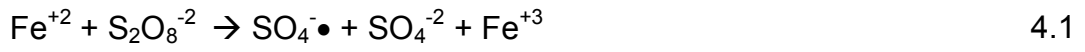


Şekil 4.7 Manyetik dispersiyonun koloidal kararlılığı

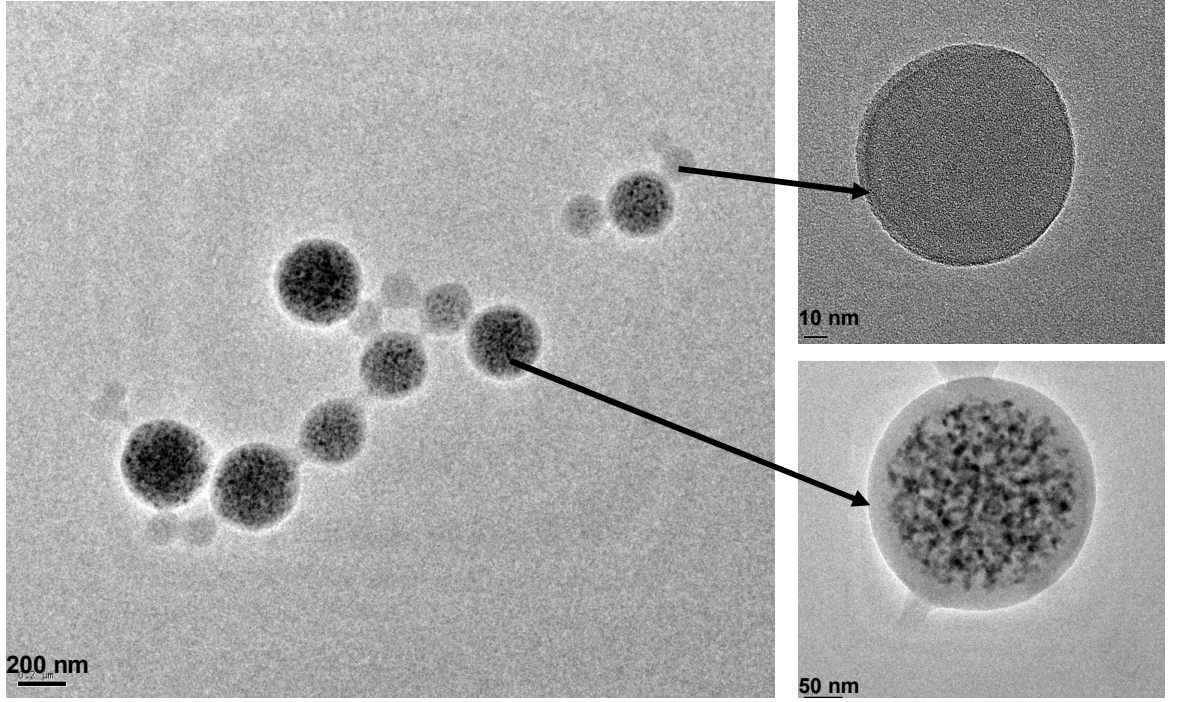
4.2 Manyetik lateksler

Hazırlanan manyetik dispersiyonlar, metil metakrilatin potasyum persülfat eşliğindeki emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon sistemine çeşitli zamanlarda ilave edilmiştir. Sentezlenen latekslerde 2 tip boncuk morfolojisi görülmüştür. Bunlardan birincisi içerisinde manyetit nanoparçacığı taşımayan yaklaşık 100-150 nm’lik boncuklar diğeri de manyetit yüklü yaklaşık 200 - 300 nm’lik boncuklardır. Şekil 4.8’deki HRTEM fotoğrafları bu boncukların iç yapısını göstermektedir. Bütün çalışmalarda içi boş boncukların boyutları manyetit yüklü olanlara göre her zaman küçük çıkmıştır. Bu manyetit içermeyen boncuklar, manyetit ilave edilmeyen ama aynı reçete ile üretilmiş 223 nm’lik polimerik boncuklara göre de küçüktür. Bu durumda manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon sisteminin tamamını etkilediğini söyleyebiliriz.

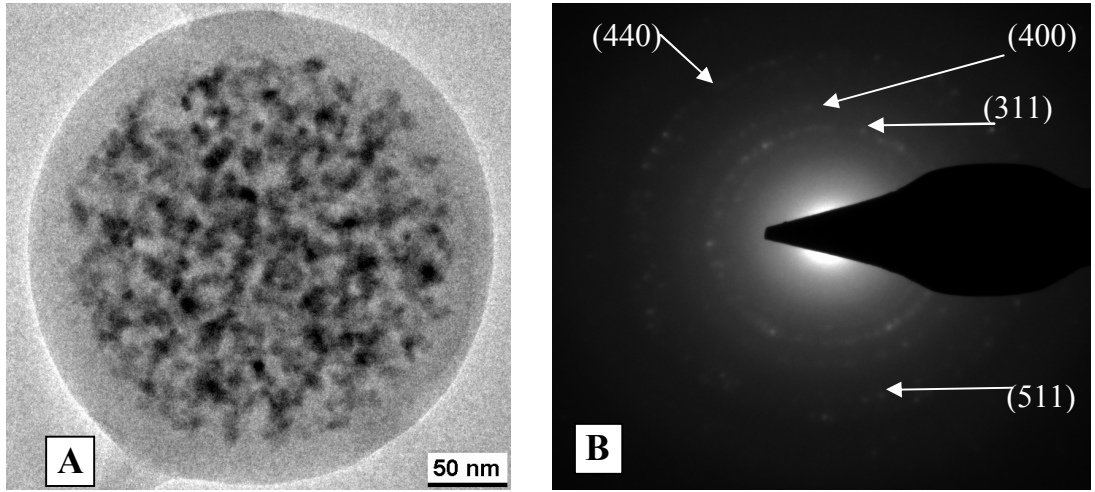
Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon sistemine etkisi manyetit yüzeylerinde bulunan Fe^{+2} iyonunun potasyum persülfat başlatıcısı ile bilinen 4.1 ve 4.2'teki reaksiyonları [125] nedeniyle olabilir. Ayrıca manyetit 4.3'de gösterildiği gibi zincir sonlanması meydana getirebilir [126,127]. Çünkü aynı manyetit miktarı kullanılmasına rağmen, sentez şartlarına göre farklı M_n değerleri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar aynı zamanda polimerizasyon sistemindeki radikal derişimini değiştirdiğinden hem boncuk boyutları hem de molekül ağırlıklarının farklı elde edilmesine neden olmuşlardır.



Şekil 4.9'daki fotoğrafların A bölümünde tek bir boncuğun içindeki manyetit nanoparçacıklarının homojen dağılımı görülmektedir. Bu resimde polimerik boncuk içinde bulunan manyetit nanoparçacıkların boyutları ölçülmüş ve yine parçacık boyutu 9 nm civarında bulunmuştur. Böylece manyetitlerin birbiriyle folüküle olmadan boncuk içine girdikleri ortaya çıkmıştır. Polimerik boncuk içinde görülen siyah alanların manyetit kristalleri olduğunu B bölümündeki elektron difraksiyon modeli doğrulamıştır. XRD grafiklerinde görülen en şiddetli pike ait [311] yönelimi bu modelde de en şiddetli kırınımı vermiştir.

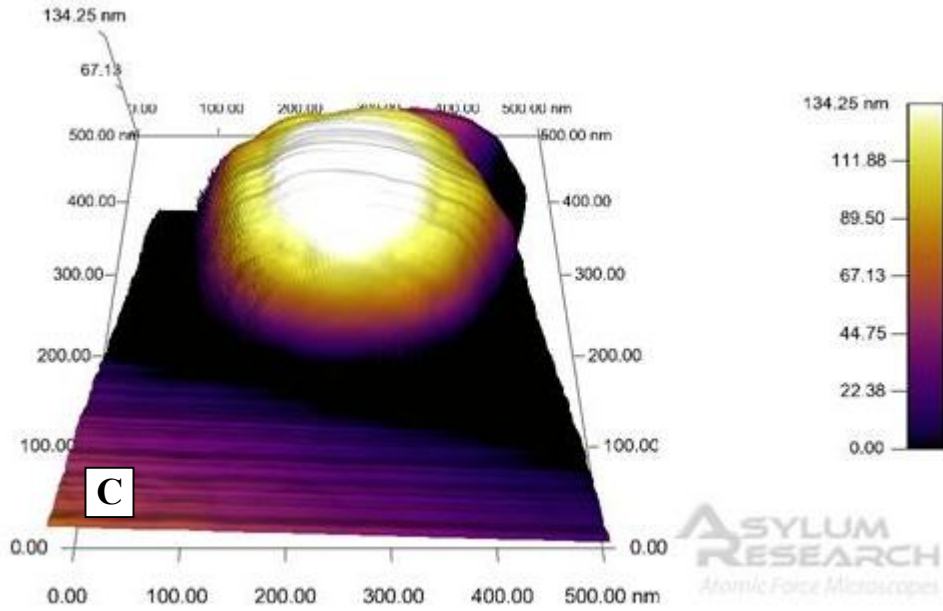
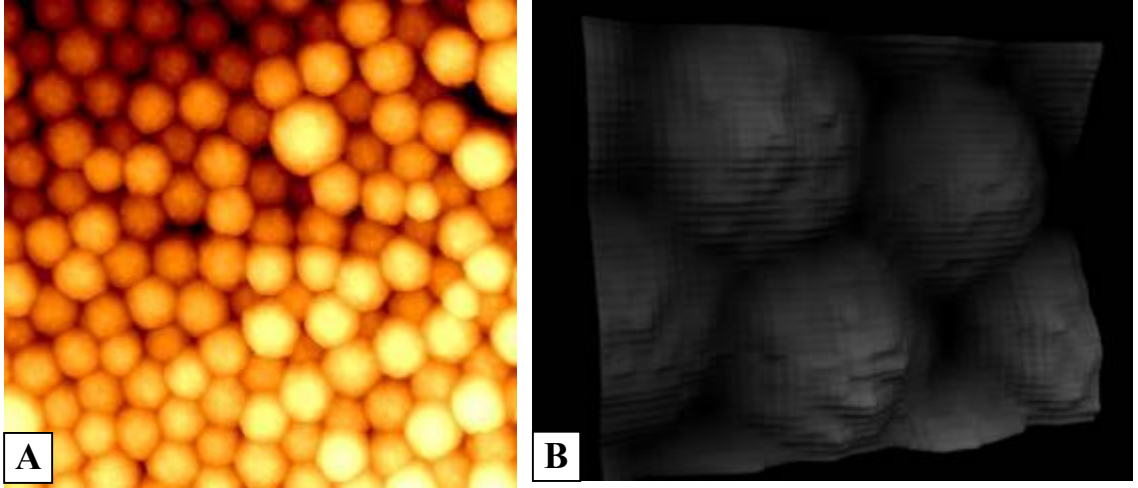


Şekil 4.8 Sentezlenen manyetik lateks içindeki boncuk morfolojileri

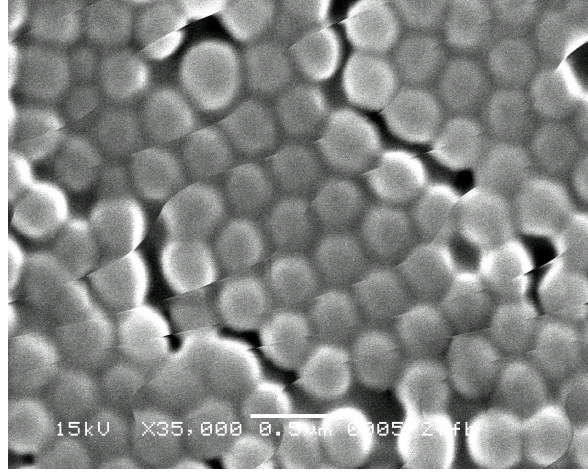


Şekil 4.9 Tek bir boncukta manyetit nanoparçacıklarının homojen dağılımı(A) ve elektron difraksiyon modeli (B) nin gösterilmesi.

Manyetit nanoparçacıkları taşıyan polimerik boncukların AFM tekniği kullanılarak elde edilen resimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Resimlerde görülen girintili yüzeyler iç bölgenin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır. Çünkü polimerik boncukların düzgün küreler olduğu Şekil 4.11 'deki SEM fotoğraflarından ortaya çıkmıştır.

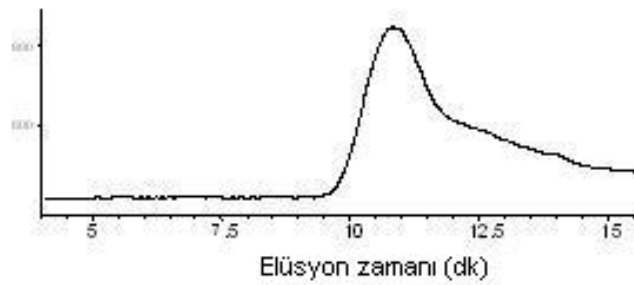


Şekil 4.10 A:Manyetit içeren boncukların AFM cihazıyla “non-contact” modunda çekilen yüzey topografyası, B: Daha fazla büyütmeyle çekilmiş AFM resminin 3ds max 7 programıyla işlenmiş hali C: Tek bir boncuğun AFM ölçeğinde görüntüsü.



Şekil 4.11 Manyetik boncukların SEM görüntüsü

Manyetik latekslerdeki polimerlerin GPC'den alınan diyagramlarından elde edilen molekül ağırlıkları $151.2 - 30.6 \text{ kgmol}^{-1}$ aralığındadır. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması elektron mikroskobu ölçümlerinde görülen erimenin nedenini de açıklamaktadır. Polidisperslik oranları ise 1.75-3.94 arasındadır. Şekil 4.12'de görülen GPC pikinin sağ tarafındaki uzantı, molekül ağırlığı 10000 civarlarında olan oldukça küçük polimerik zincirlerin olduğunu göstermektedir. Çalıştığımız deneysel şartlara göre miktarları değişen bu düşük molekül ağırlıklı polimerler çalışmaların çoğunda yüzey aktif gibi davranıp köpüklenmelere neden olmuştur.



Şekil 4.12 Sentezlenen bir manyetik lateksin GPC'den alınmış molekül ağırlık dağılım grafiği

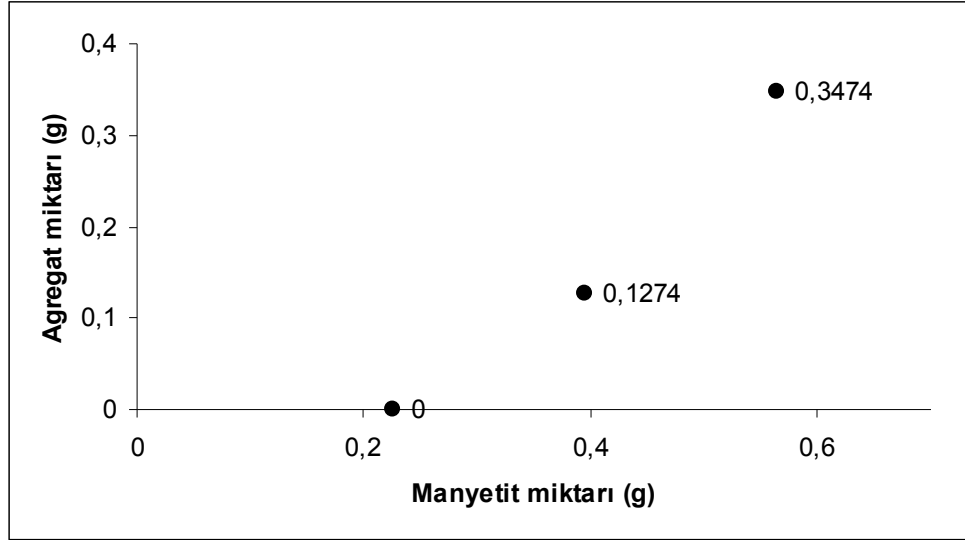
4.2.1 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyona ilave edilme zamanlarının etkisi

Asidik bir sıvı içerisinde kararlı tutulan manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon reaktörüne eklenmesi temel olarak iki şekilde yapılabilir; birincisi polimerizasyon KPS ile başlatılmadan yani polimerizasyonun “sıfırıncı” dakikasında “yığın (batch)” proses şeklinde, ikincisi polimerizasyon başladıktan sonra, belirli dakika aralığında ve polimerizasyon devam ederken “devamlı (continuous)” proses şeklindedir. Bu süreçlerin polimerizasyon ürünlerini nasıl etkilediği aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.

4.2.1.1 Manyetik dispersiyonun polimerizasyonun “sıfırıncı” dakikasındaki ilavesi

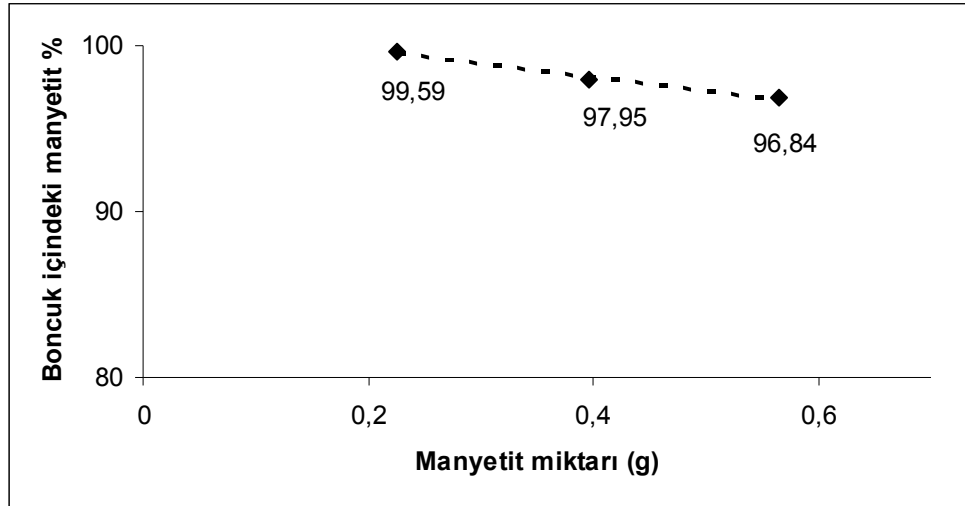
Manyetik dispersiyonun belirlenen miktarının tamamı, polimerizasyon başlatılmadan hemen önce reaktöre eklenmiştir. Yapılan sentezlerde monomer derişimi yaklaşık 0.2M, başlatıcı derişimi 0.002 M ve sıcaklık 75 °C olup, 7/2 kodlu manyetik dispersiyon kullanılmıştır. Bu süreçte aynı zamanda manyetik dispersiyon miktarının polimerizasyon ürünü üzerine etkisini incelemek için 23, 24 ve 27 nolu çalışmalar yapılmıştır.

Bu sistemde gözlenen en temel problem, manyetit miktarı arttıkça meydana gelen iri kahverengi topaklanmalar yani agregatlardır. Ortamda manyetit nanoparçacıklarını kararlı tutabilecek oligomerik türler yoktur ve bunların çoğu polimerik boncuk içlerine gömülmeden büyüüp topaklanmıştır. Şekil 4.13’de manyetit miktarı arttıkça daha da belirgin hala gelen agregat yükselişi görülmektedir.



Şekil 4.13 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetit miktarına bağlı olarak agregat miktarının artışı

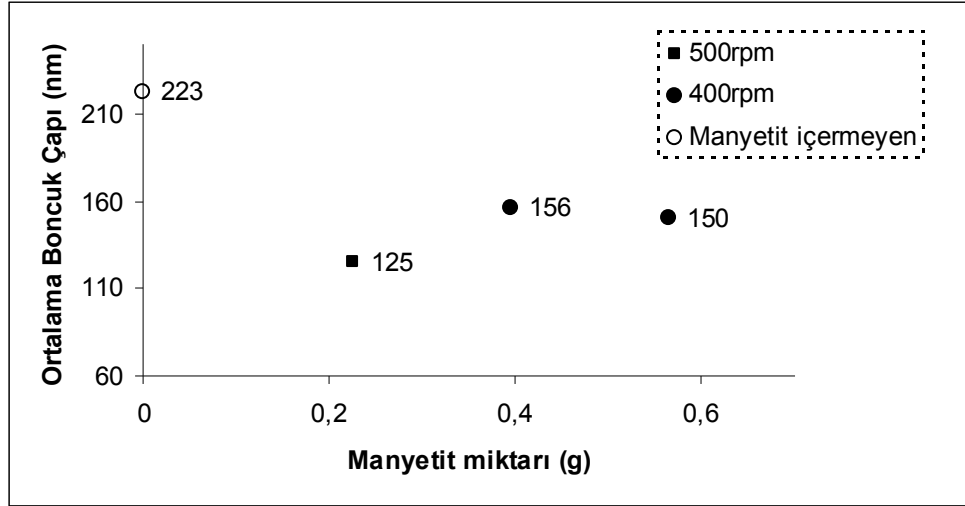
Agregatların artmasıyla manyetit nanoparçacıklarının polimerik boncuklar içerisine girme etkinliğini gösteren yüzdeleri Şekil 4.14'de görüldüğü gibi azalmıştır.



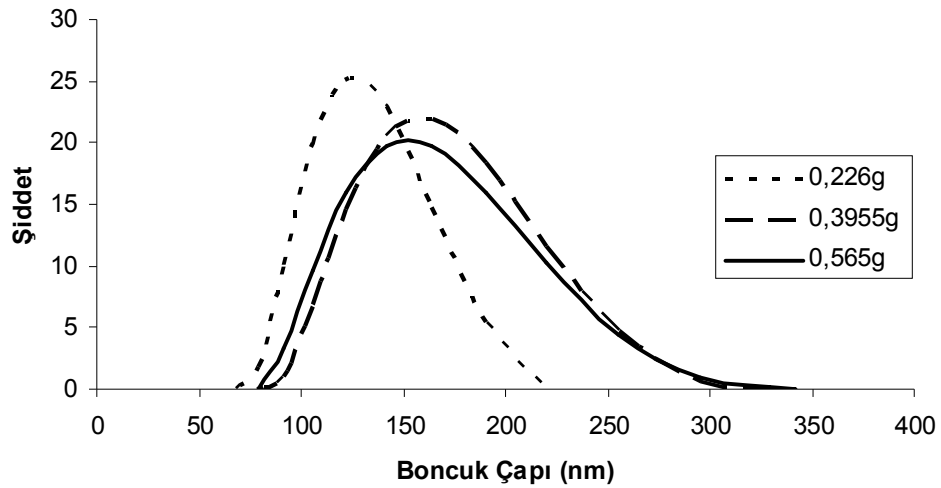
Şekil 4.14 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetit miktarına bağlı olarak polimerik boncuk içindeki manyetit yüzdesinin azalışı

Lateks içindeki polimerik boncukların DLS yöntemiyle elde edilen hidrodinamik çaplarına Şekil 4.15'de bakıldığında, manyetit içermeyen sisteme (233 nm) göre oldukça küçük (125-150 nm) oldukları görülür. Aynı

şeklin B bölümünde manyetit miktarı arttıkça boyut dağılımının genişlediği (PDI: 0.006-0.065) de görülmektedir.



A

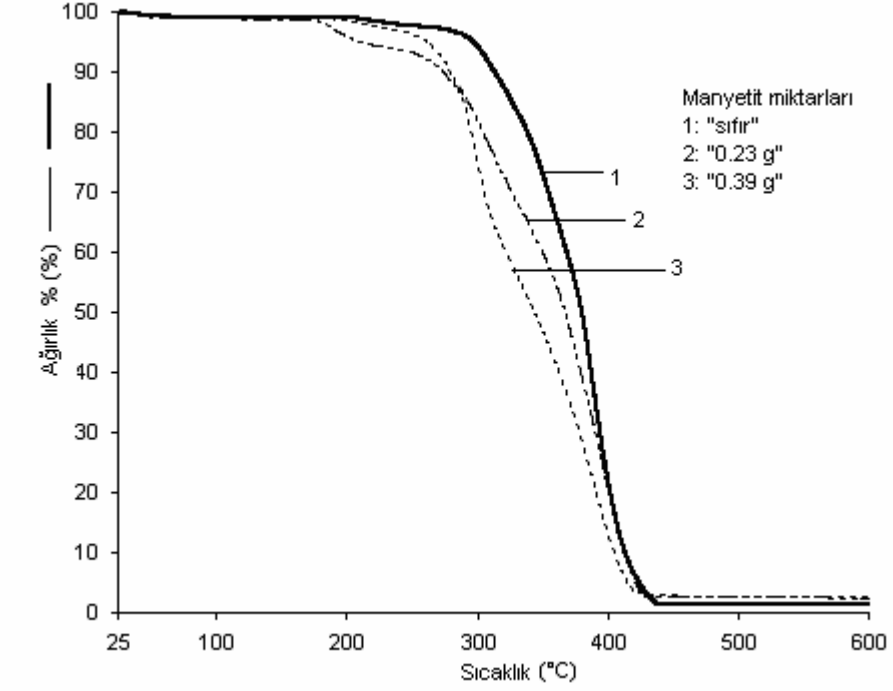


B

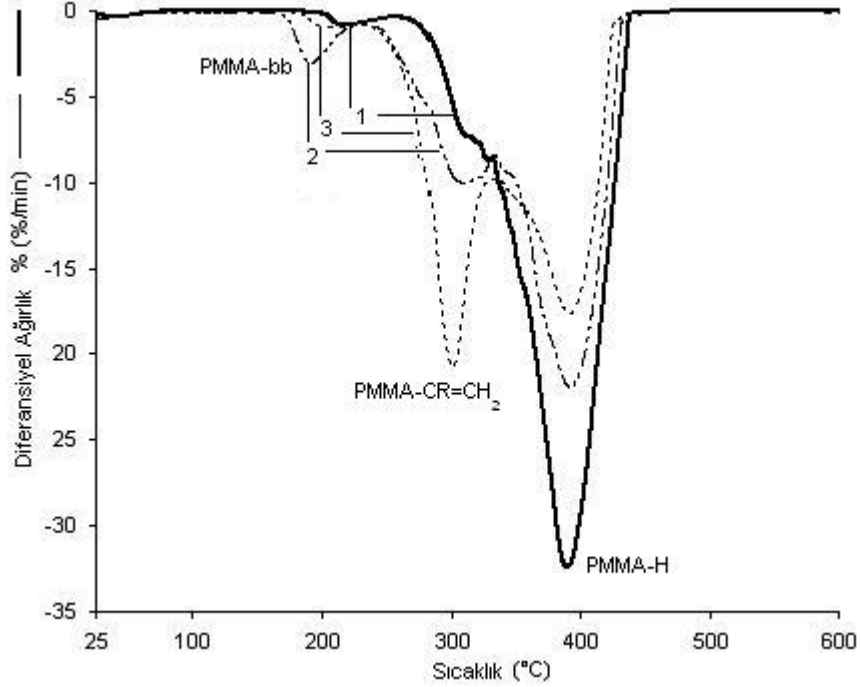
Şekil 4.15 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetitin miktarına bağlı olarak boncuk boyutu (A) ve dağılımındaki (B) değişim.

Polimerik boncukların boyutlarındaki bu azalışın nedenini daha iyi anlayabilmek için numuneler Şekil 4.16'da gösterilen TGA ve türevi alınmış TGA (DTGA) eğrileri ile incelenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonunda farklı sonlanma şekilleri PMMA zincirlerinde farklı son gruplarının oluşmasına neden olur. Örneğin orantısız sonlanma, doymamış bir son grup (PMMA-CR=CH₂) ile doymuş bir son grup (PMMA-H) taşıyan iki polimer molekülü meydana getirir. Diğer sonlanma reaksiyonu olan birleşme ile sonlanma, iki

gelişmiş zincirin tek bir polimer molekülü oluşturması ve baş-baş bağının (PMMA-bb) oluşması ile sonuçlanır. Bu farklı sonlanma gruplarına sahip PMMA zincirleri farklı sıcaklıklarda parçalanırlar. PMMA-bb en az termal kararlılığa sahiptir ve 190 °C civarında parçalanır. PMMA-CR=CH₂ daha



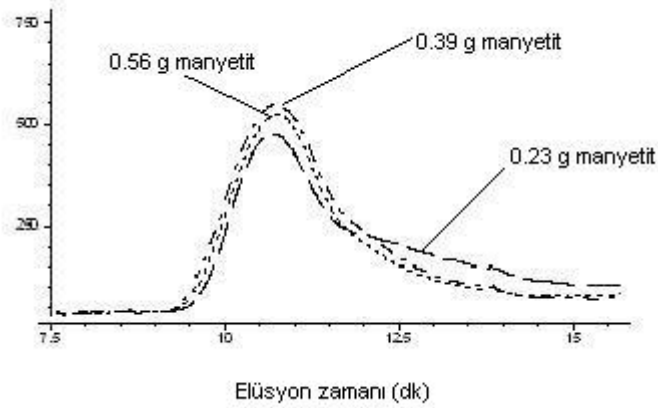
(A)



(B)

Şekil 4.16 Manyetit miktarlarına bağlı olarak TGA eğrileri (A) ile DTGA (B) eğrilerinin değişiminin gösterilmesi.

kararlı olup 255 °C civarında parçalanırken en yüksek termal kararlılığa sahip olan PMMA-H 'ın parçalanabilmesi için sıcaklığın 300 °C 'nin üzerinde olması gerekir [127]. Şekil 4.16'daki DTGA eğrilerinde bu üç farklı gurubun parçalandığı sıcaklıklar ve bu son gruplara sahip zincir miktarları görülebilir. Manyetit miktarı arttıkça PMMA-CR=CH₂ zincirlerinin sayısı artarken PMMA-H azalmıştır. PMMA-CR=CH₂ yapısındaki zincirlerin artışı eşitlik 4.3'deki manyetit ile polimer zinciri arasında meydana gelen zincir transfer reaksiyonlarının olduğunu gösterir. PMMA-bb zincirlerinin miktarı ise önce artmış daha sonra azalmıştır. PMMA-bb zincirlerinin sayısının artması için ortamda çok miktarda radikalik türler olmalıdır. 4.1'deki reaksiyon nedeniyle Fe⁺² iyonun persülfat başlatıcısının etkinliğini arttırdığı fakat daha fazla Fe⁺² miktarının ise radikal derişimini düşürdüğü ilgili literatürde belirtilmiştir [128]. Radikal derişiminin artması Şekil 4.17'de görüldüğü gibi en az manyetit içeren 23 nolu çalışmanın molekül ağırlığı dağılımında diğerlerine (24 ve 27) göre daha uzun kuyruk oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 4.17 Manyetit miktarının polimerin molekül ağırlığına etkisi

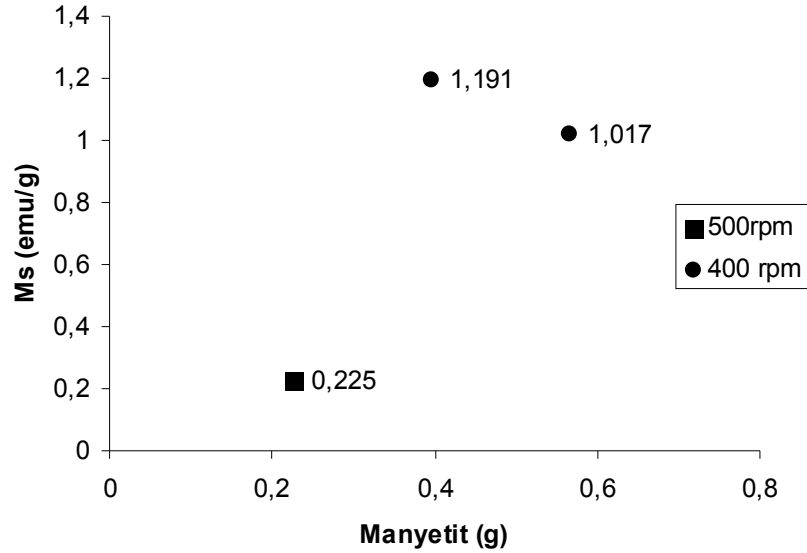
Böylece manyetit, önce başlatıcının parçalanmasını 4.1'deki reaksiyon gereği hızlandırmış, daha sonra miktarının artmasıyla daha etkin hale gelen 4.2'deki reaksiyon yüzünden yavaşlatmıştır. Çünkü 4.1'deki reaksiyonun 22 °C deki k sabiti $2.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ iken 4.2'deki reaksiyonun aynı sıcaklıktaki k sabiti çok daha büyük olup $4.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ dir [129]. Bu durumda manyetit

miktarının artışıyla düşen radikal derişimi Tablo 4.6'da görüldüğü gibi daha büyük molekül ağırlıklarının oluşmasına neden olmuştur.

Tablo 4.6 Polimerizasyon başlamadan eklenen manyetit miktarına bağı olarak sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımı.

Ç.No	Manyetit miktarı (M)	\bar{M}_n (g/mol ¹)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
32	0	113450	2.84
23	0.226	51546	3.20
27	0.395	66243	2.75
24	0.565	72455	2.60

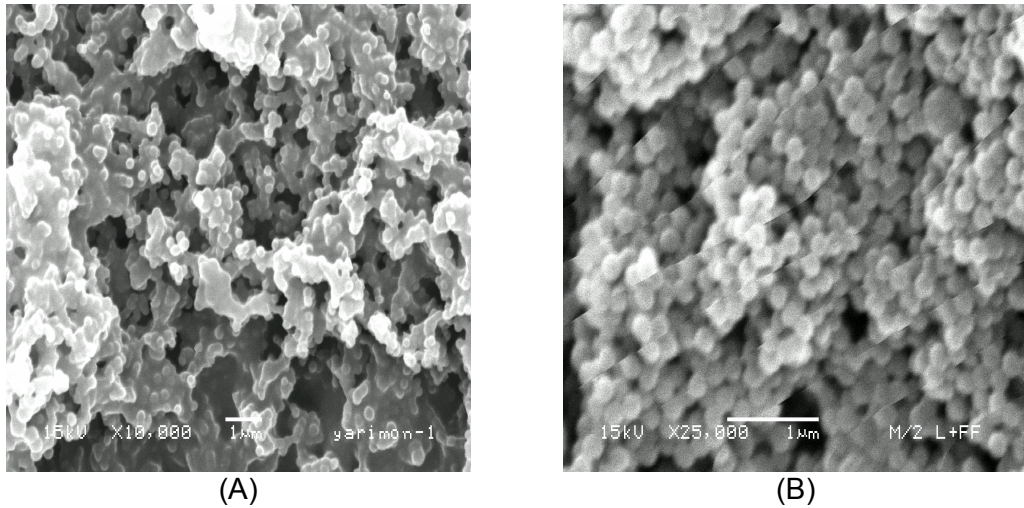
Sentezlenen manyetik latekslerin doyum manyetizasyonları Şekil 4.18'de grafik edilmiştir. Manyetit miktarı arttıkça beklendiği gibi manyetik latekslerin M_s değerleri artmıştır, fakat en yüksek manyetit miktarında elde edilen doyum manyetizasyonu yoğun agregatlar nedeniyle daha az ölçülmüştür. Ayrıca karıştırma hızının azalması boncuk boyutlarını ve doyum manyetizasyonlarını artırmıştır. Bu etki daha sonra karıştırma hızı parametresinde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.



Şekil 4.18 Manyetit miktarına bağı olarak doyum manyetizasyonun değişimi

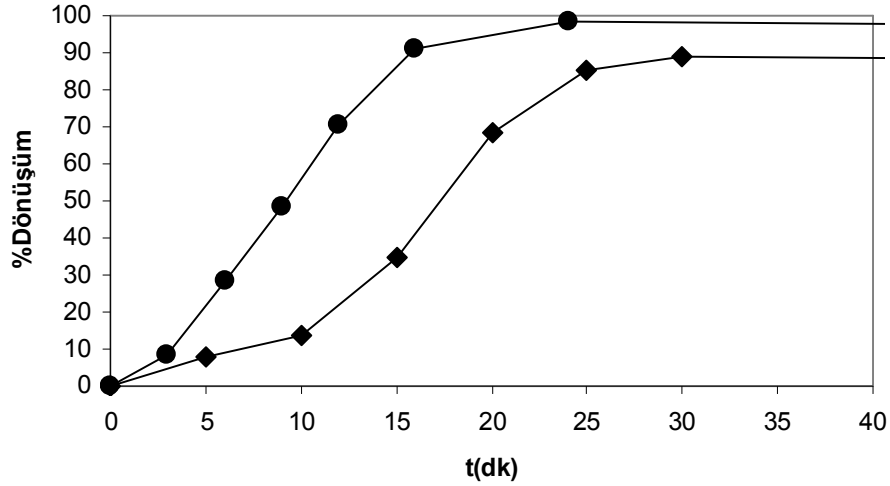
4.2.1.2 Manyetik dispersiyonun polimerizasyon başladıktan sonra ilavesi

Manyetit nanoparçacıkları, polimerizasyon başlayıp ilk parçacıkların oluşmasından hemen sonra polimerizasyon sistemine ilave edilmiştir. Böylece manyetit miktarı arttırılsa bile agregat oluşumu gözlenmemiş ve bütün manyetitlerin polimerik boncuk içerisinde kalması sağlanmıştır. Bu yeni yolun önemli bir parametresi manyetitlerin polimerizasyona ilave edilme zamanlarıdır. Manyetitlerin, birincil (primer) parçacık oluşumu tamamlanmadan, diğer bir ifadeyle polimerizasyonun birinci ilerleme basamağı (1.bölge) içerisinde ortama ilave edilmesi gerekir. Yapılan 15 ve 26 nolu çalışmalarda manyetit dispersiyonu bu bölgenin dışında ilave edilmiş ve manyetit nanoparçacıklarının sırasıyla %40 ve %70 i polimerik boncuk dışında kalmıştır. 26 nolu çalışmada, manyetit nanoparçacıklarının polimerik boncukların yüzeylerinde kaldığı Şekil 4.19'daki SEM resimlerinden (A) bölümünde görülebilir. Aynı şeklin (B) bölümündeki resim boncukların asitte bekletildikten sonra, boncuk yüzeylerinin manyetit nanoparçacıklarından temizlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.19 Polimerik boncuk içine girmeyen manyetit nanoparçacıklarının SEM resimleriyle gösterilmesi, 26 nolu lateksin asitte bekletilmeden (A), bekletildikten sonra (B) SEM resimleri.

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, 1. bölgeyi oluşturan zaman aralığı, monomer türü ve miktarı, başlatıcı türü ve miktarı, sıcaklık ve iyonik şiddet faktörlerinden etkilenir [130]. Dolayısıyla, çalıştığımız iki farklı monomer derişiminde birinci bölgenin zaman aralığı farklı olacaktır. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi monomer miktarı yarıya düşürüldüğünde 1. bölge oldukça dar bir zaman aralığına kaymış yani primer parçacıkların oluşumu hızlanmıştır. Bu nedenle 0.2 M'lık monomer derişiminde manyetik disper siyunun ilave işlemi en çok 5.5 'uncu dakikada bitirilmiştir. 0.4 M'lık monomer derişimde ise bu süre 7.5 'uncu dakikaya kadar uzatılmıştır.



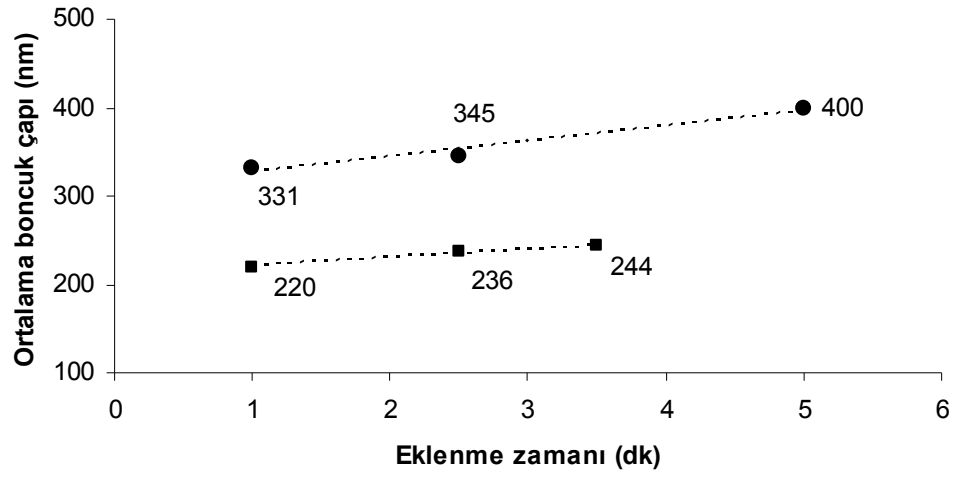
Şekil 4.20 Monomer derişimleri sırasıyla 0.2M ve 0.4M olan, 32 (●) ve 35 (◆) Nolu çalışmaların % dönüşüm-zaman grafikleri

Manyetik dispersiyonun eklenme zamanı etkisi, 0.4 M ve 0.2 M monomer derişimi içeren iki farklı polimerizasyon sisteminde çalışılmıştır. 0.4 M'lık monomer derişimi içeren polimerizasyon sistemi için 1, 2 ve 3 nolu çalışmalarda sırasıyla polimerizasyonun 1-3.5, 2.5-5 ve 5-7.5 dakikalarında manyetik dispersiyon ilave edilmiştir. Diğer 0.2 M'lık monomer derişimi içeren sistem için 28, 13 ve 29 nolu çalışmalar yapılarak eklenme zamanı parametresi incelenmiştir. Bu çalışmalarda eklenme zamanları sırasıyla 1-3.30, 2.30-5 ve 3.30-5.30 dir. Sistemde yine başlatıcı derişimi 0.002 M, sıcaklık 75 °C ve karıştırma hızı 300 rpm olarak alınmıştır.

Farklı monomer derişimlerinde incelenen eklenme zamanı parametresinin boncuk boyutuna etkisi Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Daha

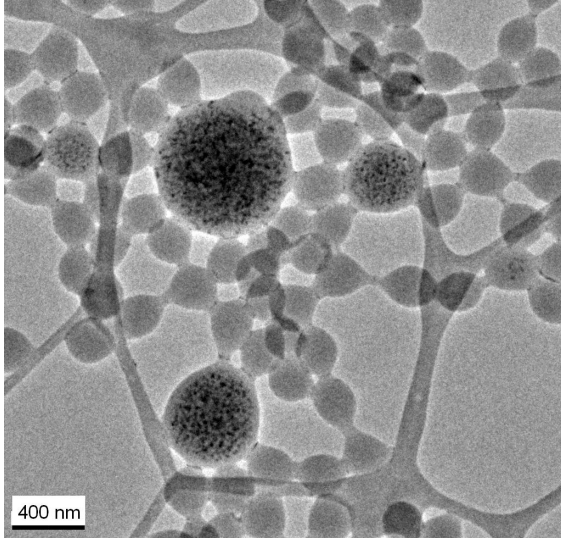
yüksek monomer derişimine sahip polimerizasyon sisteminden daha büyük boncuklar elde edilmiştir. Her iki monomer derişimi için de boncuk boyutları manyetit nanoparçacıkları daha geç ilave edildikçe büyümüşür. Özellikle bu artış 0.4 M'lık monomer derişiminde daha fazladır, bunun nedeni bu sistemde iki kat daha fazla manyetik dispersiyonun kullanılması olabilir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda boncukların boyutlarını etkileyen en önemli faktör parçacık başına düşen radikal miktarıdır. Çünkü bu radikaller aynı zamanda boncukları kararlı tutan yüzey yükünün de kaynağıdır. Çalışmamızda manyetit nanoparçacıkları polimerizasyon sistemine erken ilave edildiğinde sulu fazdaki 4.1 ve .4.2 reaksiyonları etkin hale gelmektedir. Bu reaksiyonların uygun miktarda manyetit kullanıldığında persülfatın parçalanmasını hızlandırdığını ve radikal derişimini arttırdığı daha önce belirtilmişti. Böylece manyetitin polimerizasyonun erken dakikalarında ilave edildiğinde boncuk boyutlarını küçültmesi sürpriz değildir.

Monomer derişiminin artışıyla parçacık başına düşen radikal miktarı azaldığından boncukların kararlılıkları azalır. 0.4 M'lık monomer derişiminde bu kararsızlık sistemde oluşan iri kahverengi tanecikler (agregatlar) ile daha belirgin hale gelmiştir. Kolloidal kararlılığı 0.2 M'lık monomer derişimine göre daha düşük olan 1, 2 ve 3 nolu örneklerin DLS ölçümlerinde tekrarlanabilirlik oldukça zayıftı. Örneğin 2 nolu numunenin boncuk boyutları numunenin ölçüm küveti cihazdan hiç alınmadan 3 kez ölçülmüş ve Z-ortalama ve PDI değerleri sırasıyla 333;0.055, 380;0.173 ve 321;0.003 olarak bulunmuştur. Bu yüzden tüm ölçümler en az 3 kez tekrarlanmış ve genel ortalama grafik edilmek zorunda kalınmıştır.

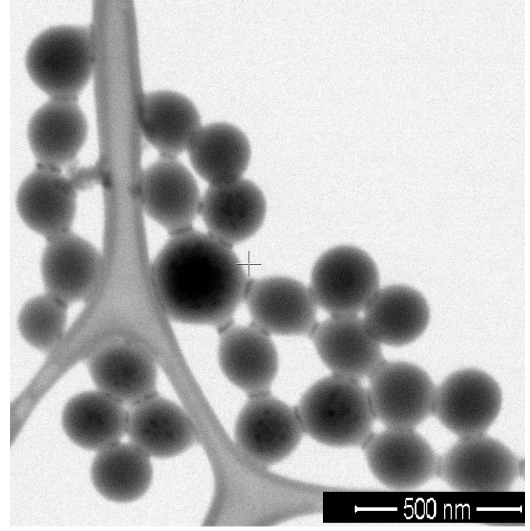


Şekil 4.21 Manyetit dispersiyonun eklenme zamanının 0.2 M (■) ve 0.4M (●) monomer derişimi içeren latekslerdeki boncuk boyutuna etkisi.

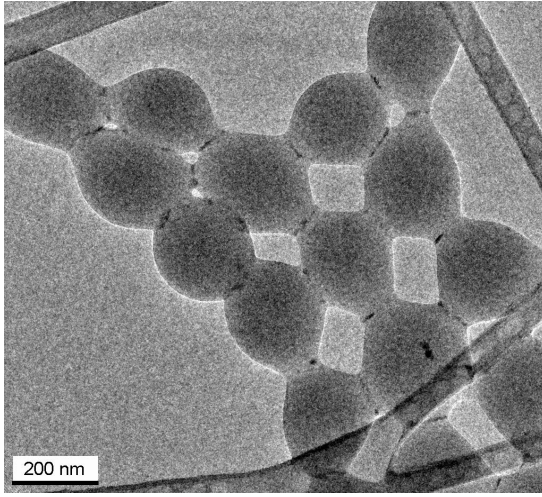
0.4 M'lık monomer derişimi içeren latekslerdeki boncuk dağılımını tam olarak anlayabilmek ve morfolojisini incelemek için 2 ve 3 nolu örneğin elektron mikroskobu fotoğraflarına bakılmıştır.Şekil 4.22'de görüldüğü gibi 2 nolu çalışmada, manyetit yüklü boncukların boyutları ile içi boş boncukların



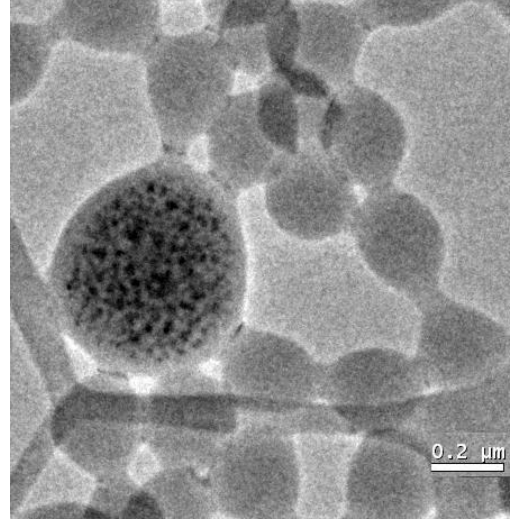
Ç.No:2



Ç.No:3



(A)



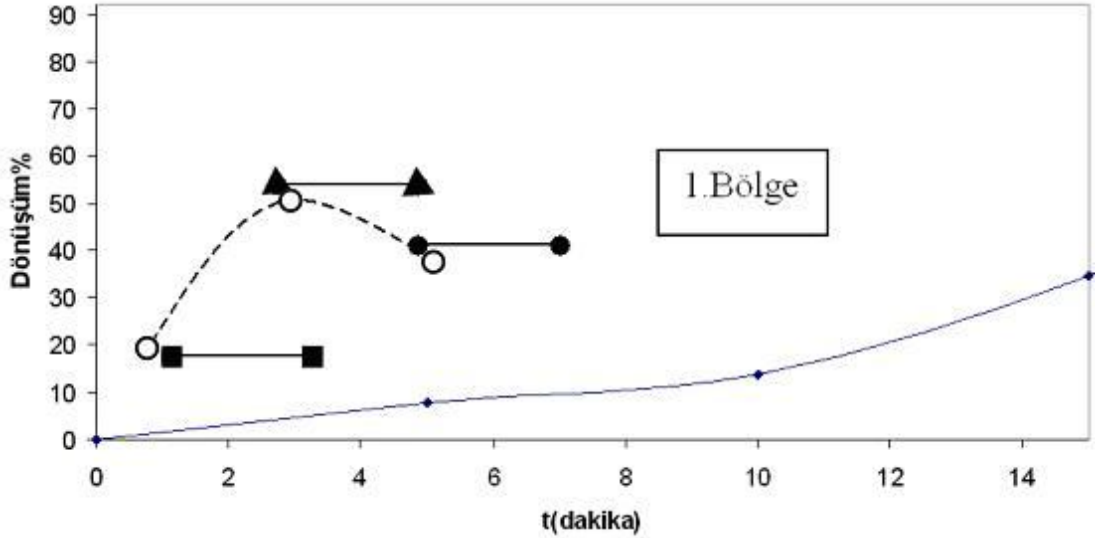
(B)

Şekil 4.22 Agregasyon gözlenen 2 ve 3 nolu çalışmalara ait elektron mikroskobu fotoğrafları, 2 nolu çalışmada, aralarında ve yüzeylerinde manyetitler olan boncuklar (A) resminde, olmayan boncuklar (B) resminde gösterilmiştir.

boyutları arasında daha fazla boyut farkı olduğundan boyut dağılımı daha geniştir. 2 nolu çalışmanın boncuk boyutu 301 ± 59 nm hesaplanırken 3 nolu çalışmadaki boncuk boyutları 320 ± 25 nm bulunmuştur. Bu resimlerden çıkarılabilecek önemli bir sonuç manyetit nanoparçacıklarının daha erken ilave edildiğinde bazı boncuklarda toplanması ve bu yüzden polidispers bir boyut dağılımının oluşmasıdır. Bunun nedeni sulu fazda gerçekleşen reaksiyonlar veya ilk dakikalardaki küçük zincirli polimerik parçacıkların manyetit nanoparçacıklarını kararlı tutamamasıdır. Her iki çalışmanın elektron mikroskobu resimlerinde, bazı boncukların aralarında ve

yüzeylerinde manyetit nanoparçacıklarının olduğu görülmüştür. Ayrıca UV analizi ile yapılan ölçümlerde polimer içindeki manyetit yüzdelерinin %90-95 civarında olduğu ve manyetitlerin tamamının polimer içinde olmadığı bulunmuştur.

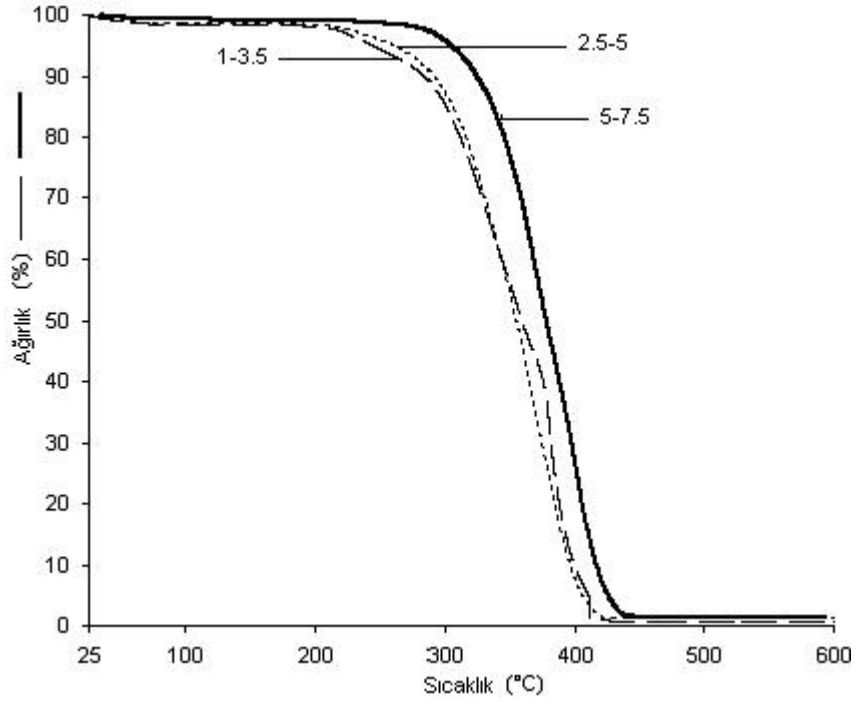
Şekil 4.23'de görüldüğü gibi farklı eklenme zamanlarında farklı agregat miktarları meydana geldiği için TGA'dan farklı manyetit-polimer yüzdeleri elde edilmiştir. Manyetik dispersiyon polimerizasyonun ilk dakikalarında konduğunda yüksek agregasyon nedeniyle düşük manyetit-polimer yüzdesi elde edilmiştir. Daha sonraki dakikalarda ilave edilen manyetik dispersiyon daha az agregasyona neden olmuş ve manyetit-polimer yüzdesi artmıştır. Bunun nedeni polimerizasyon sistemi içerisinde manyetik nanoparçacıkların koagülasyonuna engel olabilecek yeterli sayıda oligomerik türlerin yada primer parçacığın reaksiyon ilerledikçe oluşmasıdır.



Şekil 4.23 Farklı zamanlarda ilave edilen manyetik dispersiyonun manyetit-polimer yüzdesine etkisi (■—■,1-3.5 dk; %0.767 manyetit/polimer),(▲—▲,2.5-5 dk; %1.288 manyetit/polimer), (●—●,5-7.5 dk; % 1.184 manyetit/polimer), (○--- Polimerizasyon sonundaki manyetit/polimer yüzdesi)

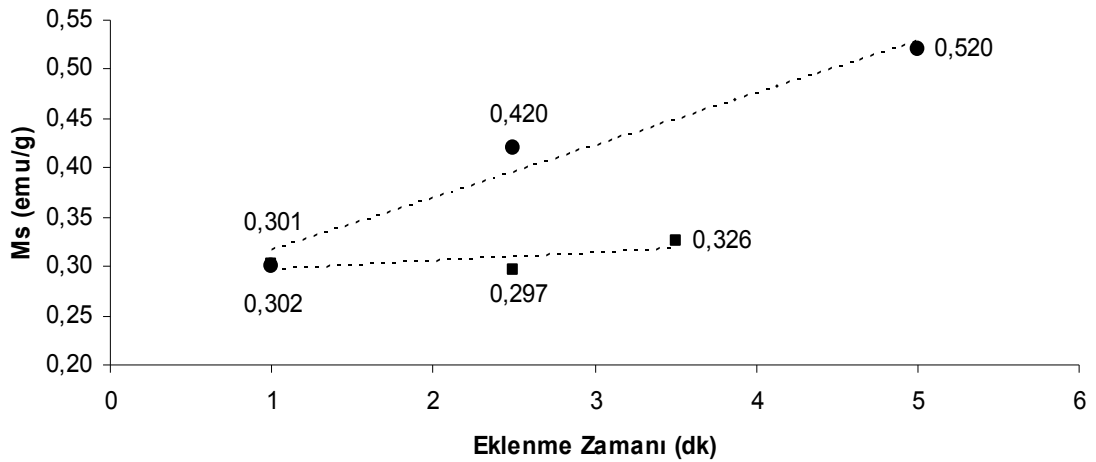
Manyetik dispersiyon 2.bölgeye yakın zamanda (5-7.5 dk) ilave edildiğinde ise manyetit-polimer yüzdesi artan agregat nedeniyle hafifçe azalmıştır. Agregasyonun hafifçe artmasının nedeni zamanla biraz daha

büyüyen parçacıkların yüzey yükünün manyetitler nedeniyle düşmesidir. 1, 2 ve 3 nolu çalışmalara ait Şekil 4.24'deki TGA eğrilerinde de manyetit nanoparçacıkları daha geç ilave edildikçe PMMA-CR=CH₂ zincir sonlanmalarının azaldığı ve bunun sonucu olarak termal kararlılığının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.24 Manyetit nanoparçacıklarının farklı eklenme zamanlarında TGA eğrileri.

Manyetit nanoparçacıklarının sisteme daha geç ilave edildikçe Şekil 4.25 'de görüldüğü gibi doyum manyetizasyonlarında bir artış kaydedilmiştir. Polimerizasyonun başlangıcında sulu fazda gerçekleşen eşitlik 4.1 ve 4.2'teki reaksiyonların etkinliği 4.3'e göre daha fazladır. Bu dakikalarda ilave edilen manyetitin doyum manyetizasyonu daha çok düşer. Polimerizasyon ilerledikçe bu reaksiyonların etkinliği azalırken 4.3'deki zincir sonlanma reaksiyonu daha etkili hale gelir. Hatta daha geç ilave edilen manyetitler oligomerik zincirler iyice büyüdüğünden çok daha az zincir sonlanma tepkimesi verir. Böylece doyum manyetizasyondaki düşüş azalır ve daha yüksek değerler elde edilmeye başlar.



Şekil 4.25 Manyetik dispersiyonun eklenme zamanının 0.2M (■) ve 0.4M (●) monomer derişimi içeren latekslerin doyum manyetizasyonlarına etkisi.

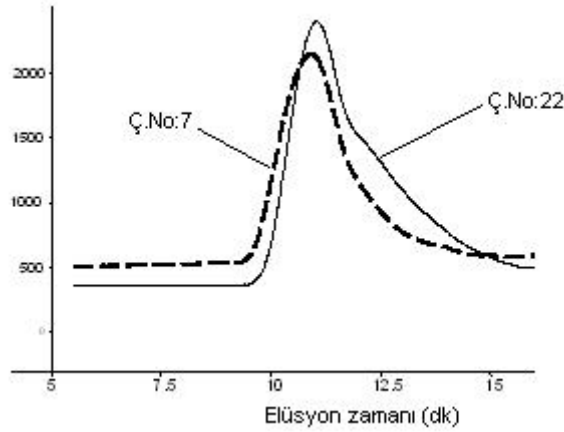
Ayrıca 0.2 M'lık monomer derişimi kullanılan sistem için yapılan ve Tablo 4.7'de görülen molekül ağırlığı analizlerinde manyetit ilave edilme zamanı arttıkça molekül ağırlığının artması bu konuda yapılan açıklamaları doğrulamaktadır. Böylece manyetit nanoparçacıkları sulu fazdaki radikalik türlerin miktarından ve etkinliğinden önemli derecede etkilenmekte ve aynı zamanda polimerlerin zincir yapısı ile molekül ağırlıklarını etkilemektedir. Polimerlerin moleküler ağırlık dağılımlarının manyetit daha geç ilave edildikçe monodispersliğe kayması manyetitlerin birinci bölgenin sonunda daha az zincir transferci gibi davrandığını ve radikal derişimini çok az etkilediğini gösteren bir başka bulgudur.

Tablo 4.7 Manyetitin polimerizasyon sistemine ilave edilme zamanlarına bağlı olarak sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımı.

Ç.No	Eklenme zamanı (dk)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
28	1-3.5	76889	2.78
13	2.5-5	85632	2.67
29	3.5-5.5	151180	1.75

Monomer derişimi 0.2 M olan 22 nolu çalışmada manyetik dispersiyon polimerizasyon sistemine 2.5-7.5 arasında 500 rpm karıştırma hızında ilave edilmiştir. Diğer bir ifadeyle manyetit ilavesi birinci bölgede başlayıp ikinci bölgede bitirilmiştir. Bu çalışmada iki kat daha fazla manyetit iki kat uzun süre

ile polimerizasyona dahil edilmiştir ve 2. bölgeye geçildiği için manyetitlerin yaklaşık %90'ı polimer içine girebilmiştir. DLS ile ölçülen ortalama parçacık boyutu 144 nm ve PDI 0.075 dir. 7 nolu çalışmaya göre (203 nm) parçacık boyutu çok daha düşük ve boyut dağılımı (PDI 0.008) daha geniştir. Bu çalışmanın sayı ortalaması molekül ağırlığı 30607 g mol^{-1} olarak bulunmuştur ki bu da 7 nolu çalışmanın molekül ağırlığına (69000 g mol^{-1}) göre oldukça çok düşüktür. \bar{M}_w / \bar{M}_n oranı ise 3.94 tür ve tüm sentezlerde elde edilen en yüksek değerdir. Bu sonuçlara göre manyetit nanoparçacıklarının neden olduğu reaksiyonlar oldukça fazla sayıda gerçekleşmiş ve Şekil 4.26'da görüldüğü gibi molekül ağırlık dağılımı genişlemiştir.

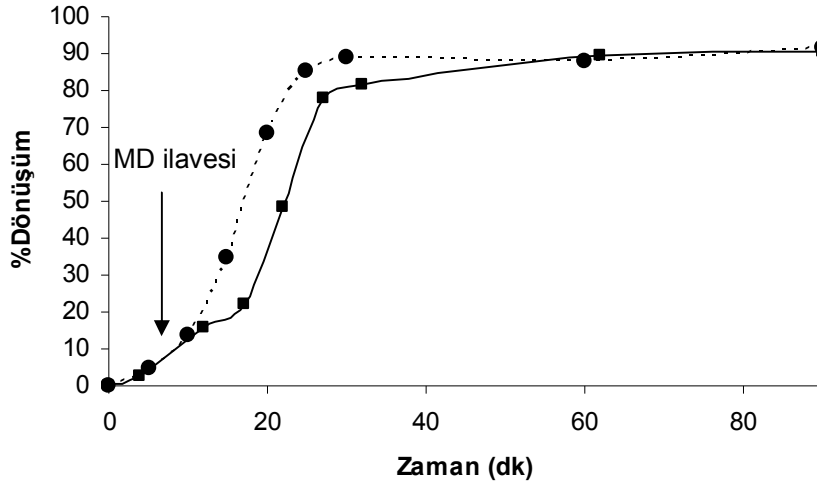


Şekil 4.26 Manyetit nanoparçacıklarının verdiği reaksiyonlar sonucu molekül ağırlık dağılımının genişlemesi.

Sisteme ilave edilen manyetitler bir yandan polimerik boncuklar içine gömüldükleri için su fazındaki miktarları artmadığından, persülfat etkinliğini düşürmemiş aksine 4.1'deki reaksiyon nedeniyle ortama radikal sağlayarak boncukların 7 nolu çalışmaya göre küçülmesine neden olmuşlardır. Boncuk dışında kalan manyetitler (yaklaşık %10) ise boncukların yüzeylerinde bulunurlar ve bu bölgede 4.1'deki reaksiyonuyla boncuk içine daha çok radikalin girmesine neden olurlar. Böylece oldukça düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Bu sistemde hem boncuk boyut dağılımlarının hem de molekül ağırlık dağılımlarının genişlemesi manyetitin ortamdaki radikal miktarını değiştirdiğini doğrulamaktadır.

4.2.2 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi

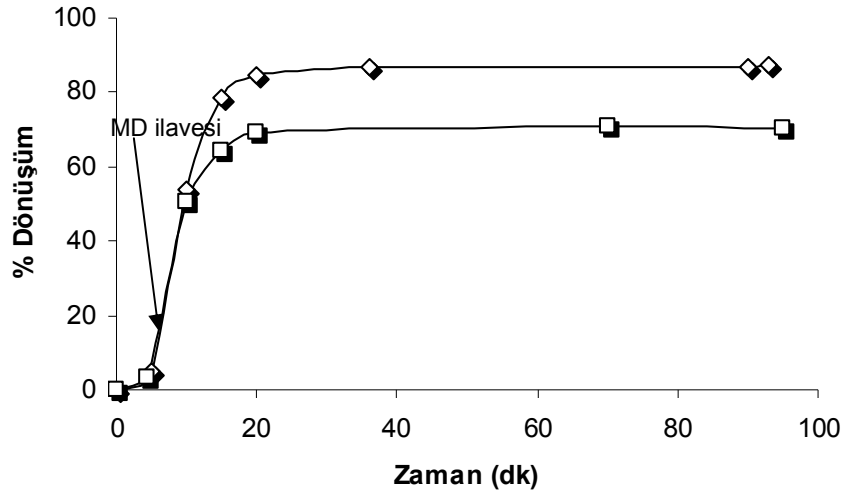
Manyetit nanoparçacıkları monomer derişimi yaklaşık 0.4M ve başlatıcı derişimi 0.002 M olan bir sisteme 5-7.5 dakikalari arasında ilave edilmiştir. Şekil 4.27'deki dönüşüm eğrilerinde görüldüğü gibi manyetit ilavesi ile polimerizasyon önce yavaşlamış daha sonra jel etkisiyle tekrar hızlanarak yüksek dönüşümlere ulaşmıştır. Manyetit nanoparçacıkları polimerizasyon sistemine ilk girdiği anda k sabiti 4.1'e göre büyük olan 4.2'deki reaksiyon nedeniyle radikalleri sonlandırılmış ve polimerizasyonu yavaşlatmıştır. Bataille ve arkadaşları da, stirenin KPS eşliğindeki emülsiyon polimerizasyonuna Fe^{+2} 'nin etkisini incelemiş ve aynı sonuçları bulmuştur [126]. Daha sonraki dakikalarda ise manyetit polimerik boncuk içinde kaldığı için bu reaksiyon etkinliğini kaybetmiş ve daha fazla radikalik tür sonlanmadan polimerizasyon yüksek verimlerde tamamlanmıştır.



Şekil 4.27 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi
Ç.No: 35(●)-manyetit yok, Ç.No: 3 (■)-0.35 g manyetit , MD: Manyetik Dispersiyon

Yaklaşık 0.2 M monomer ve 0.01 M başlatıcı içeren başka bir sisteme ise 6-7 dakikalari arası manyetit nanoparçacıkları ilave edilmiştir. Bu sistem çok daha hızlı bir polimerizasyon kinetiği gösterdiğinden manyetit nanoparçacıkları eklendiğinde polimerik boncuk oluşumu tamamlanmış ve manyetitler boncuk dışında kalmıştır. Bu sistemin (Ç.No:26) SEM fotoğrafları Şekil 4.19'da daha önce gösterilmişti. Dışarıda kalan manyetit

nanoparçacıkları Şekil 4.28'deki dönüşüm eğrisinde de görüldüğü gibi polimerizasyon verimini (yaklaşık %69) düşürmüştür. Polimerizasyon veriminin düşük olduğunu gösteren bir başka bulgu polimerizasyon sonlandırıldığında lateksten duyulan yoğun miktardaki monomer kokusudur. Daha az miktarda boncuk dışında manyetit kalan 15 nolu numunede de manyetitler polimerizasyon verimini % 85'e azaltmıştır. Böylece dışarıda kalan manyetitlerin ortamdaki radikalik türleri öldürdüğü ve başlatıcı etkinliğini azalttığı görülmektedir. Benzer sonuç Bataille'nin çalışmasında da vardır ve Fe^{+2} 'nin polimerizasyon verimini %75 'lere düşürdüğü rapor edilmiştir. [126]. Ayrıca manyetit nanoparçacıklarının aglomerasyona neden olduğu, lateksi çöktürdüğü ve sistemde çok miktarda köpük meydana getirdiği görülmüştür. Tanrısever [120] 'in bildirdiği gibi lateksin çökmesiyle iki faz meydana gelmiştir ve üst fazda daha az miktarda bulunan monomerler radikalik türlerle kısa zincirli yüzey aktif maddeleri oluşturarak köpük meydana getirmişlerdir. Zaten manyetit nanoparçacıkların dışarıda kaldığı çalışmalarda (15, 22 ve 26) kalan manyetitin miktarına bağlı olarak artan miktarlarda köpük gözlenmiş ve bunların (15 ve 22) molekül ağırlık dağılımlarının oldukça geniş ve M_s değerlerinin düşük olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.28 Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon kinetiğine etkisi; Ç.No:33 (◇) – manyetitsiz, Ç.No:26 (□)-0.35 g manyetit.

4.2.3 Monomer derişiminin etkisi

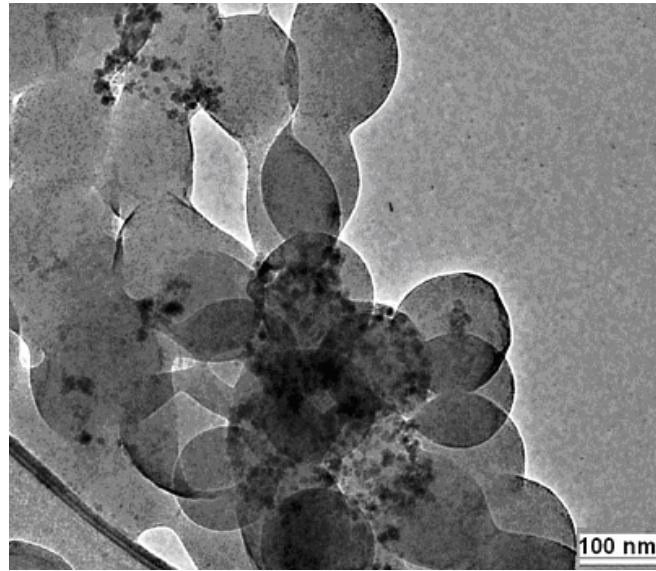
Monomer derişiminin etkisini incelemek üzere 6, 13, 14 ve 15 nolu sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerde monomer derişimleri sırasıyla 0.4, 0.3, 0.2 ve 0.15 M dır. Sentezler 0.002 M KPS derişiminde, 75 °C ve 300 rpm'de gerçekleştirilmiştir. 5 mL manyetik dispersiyon 5mL saf su ile karıştırılıp, polimerizasyon başladıktan sonra 2.30 - 5.00 dk arasında sisteme ilave edilmiştir.

Manyetit ilavesiyle gerçekleştirilen emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; monomer derişiminin arttırılması, gözle görülür boyutta kahverengi iri tanelerin (agregatların) ortaya çıkmasına neden olmuştur. Monomer miktarı arttırıldığında sulu fazda çözünmüş monomer derişimi değişmez, fakat başlatıcı başına düşen monomer miktarı artar. Diğer bir ifadeyle primer parçacık başına düşen başlatıcı radikali ve yüzey yükü azalır ve kararlı koloidal polimerik boncukların oluşabilmesi için primer parçacıklar daha çok koagülasyona maruz kalırlar. Manyetit ilavesiyle daha çok yüzey yükü düşen primer parçacıklar o kadar çok koagülasyon geçirirler ki bir süre sonra gözle görülür büyüklükte iri taneler yani agregatları oluştururlar. Koagülasyonların hemen sonrasında parçacık içi vizkozite artar ve radikal sonlanmaları azalır, böylece polimerizasyonun hızlanmasıyla bir sıcaklık artışı meydana gelir. Bu sıcaklık artışı da sistemde agregatların görülmeye başladığı dakikalarda gözlenmiştir. Tablo 4.8'de gösterildiği gibi agregasyon manyetitlerin boncuk içinde bulunma yüzdesini düşürmektedir.

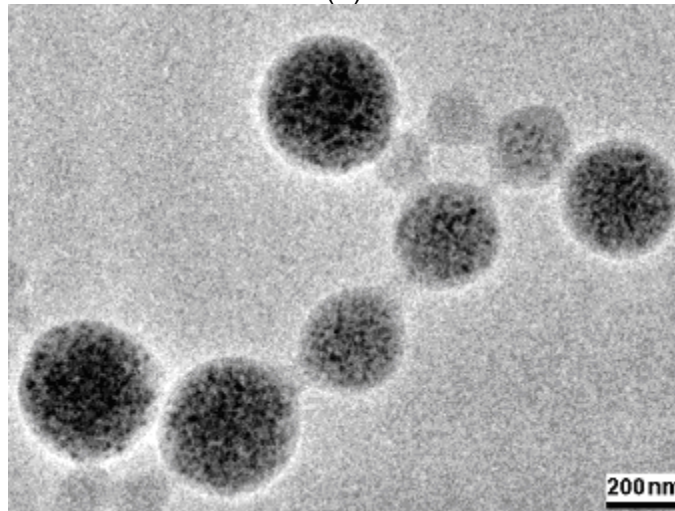
Tablo 4.8 Monomer derişimi, agregasyon ve boncuk içindeki manyetit yüzdesi

Çalışma No	Monomer (M)	Agregat (g)	Boncuk içindeki manyetit %
1	0.40	0.3038	89.27
2	0.40	0.1757	95.56
4	0.40	0.3835	85.12
5	0.40	0.1401	93.16
6	0.40	0.0222	96.12
14	0.30	0.0045	99.26
13	0.20	0	100.00
15	0.15	0	61.18

Ayrıca monomer konsantrasyonu, yaklaşık olarak monomerin sudaki çözünürlüğü (318 K 'de 0.159 mol L^{-1} [102]) seviyesine doğru çekildiğinde (ç. no:15) parçacık oluşumunun çoğu daha reaksiyonun başlarında manyetit ilave etmeden tamamlanmıştır. Bu olay da manyetit nanoparçacıklarının polimerik boncuklar içine girebilme yüzdesini düşürmüştür. Manyetik latekslerin spektrofotometrik analizle elde edilen etkin kaplama yüzdeleri, çekilen elektron mikroskobu fotoğraflarıyla da doğrulanmıştır. Şekil 4.29 'da en iyi kaplamanın olduğu 13 nolu çalışmanın HRTEM fotoğrafı ile manyetitlerin dışarıda kaldığı 15 nolu çalışmanın HRTEM fotoğrafı gösterilmiştir.



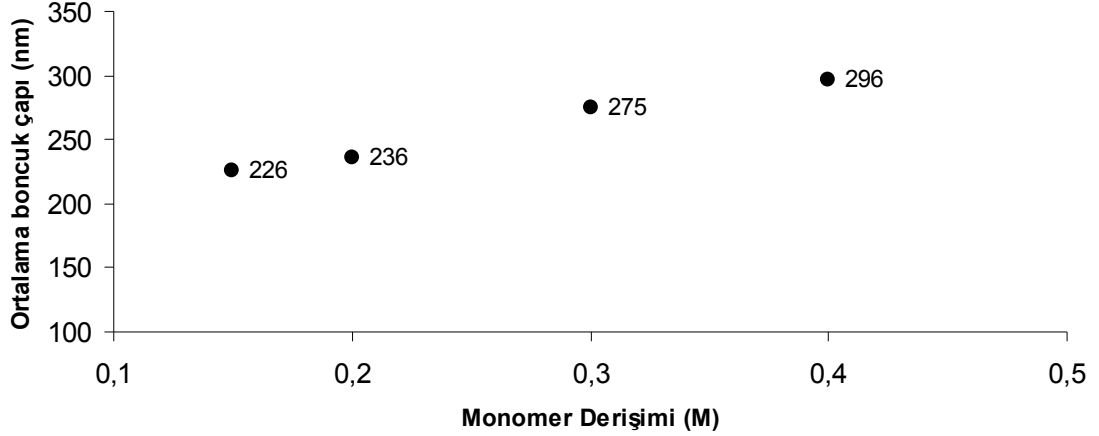
(A)



(B)

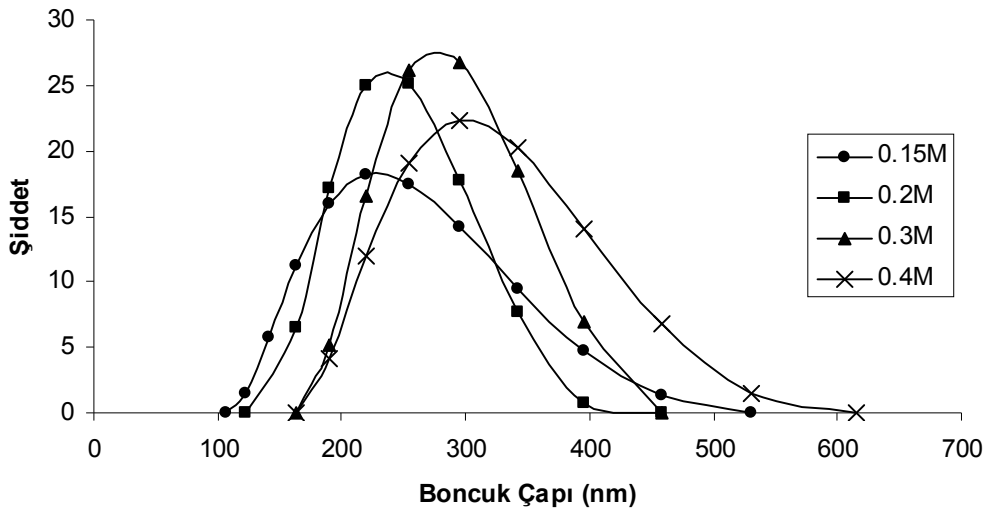
Şekil 4.29 Monomer derişiminin boncuk morfolojisine etkisi, (A);Ç.No:15 - 0.15 mol MMA/L su, (B);Ç.No:13 - 0.20 mol MMA/ L su

Şekil 4.30 'da görüldüğü gibi monomer miktarı arttıkça lateks içindeki polimerik boncuk boyutu artmıştır. Bunun nedeni yukarıda da bahsedildiği gibi monomer derişiminin artması ile parçacık başına düşen başlatıcı konsantrasyonunun azalması ve polimer taneciklerinin kararlılıklarını koruyamayarak daha büyük çaplı parçacıklar oluşturmalarıdır [130].



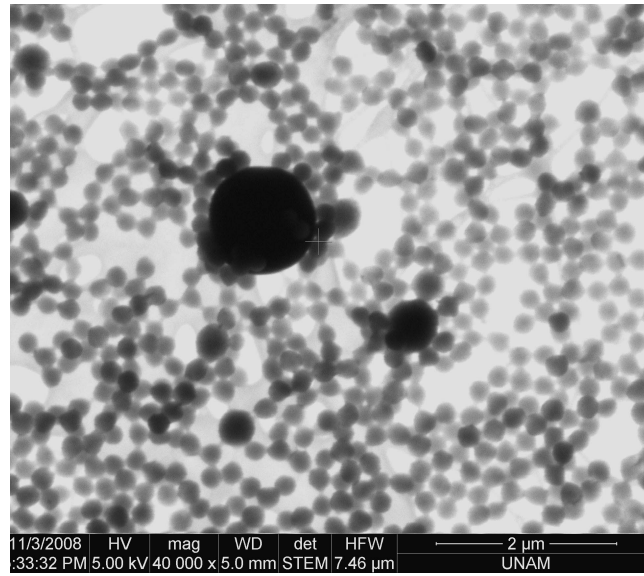
Şekil 4.30 Monomer derişimi ile parçacık boyutu arasındaki ilişki

Şekil 4.31 'deki ışık saçılması metoduyla elde edilen polimerik boncuk boyut dağılımlarına bakıldığında monomer derişimi en yüksek olan ve agregasyon görülen 6 nolu çalışmada oldukça geniş bir dağılım görülmektedir. Benzer geniş dağılım 15 nolu çalışma için de geçerlidir.

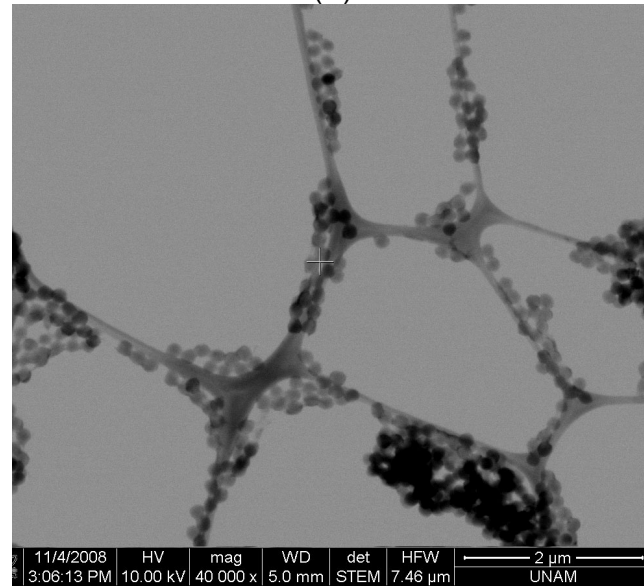


Şekil 4.31 Monomer derişimi ile parçacık boyut dağılımı arasındaki ilişki,(ç.no: 6×, 14▲, 13■, 15◆)

6 nolu çalışmada görülen geniş boyut dağılımı sistemdeki agregatlardan kaynaklanmaktadır. 15 nolu çalışmada ise UV analizine göre manyetit nanoparçacıklarının yaklaşık %40 'ı polimerik boncuk içinde değildir. Pozitif yüklü bu parçacıklar boncuk yüzeylerinde bulunarak yüzey yükünün düşmesine ve polimerik boncukların lateks içinde koagüle olmasına neden olurlar, böylece DLS analizinde boyut dağılımının yüksek çıkması beklenen bir bulgudur. Zaten bu örneklerin Şekil 4.32 'deki STEM resimleri açıklamaları doğrulamaktadır.



(A)

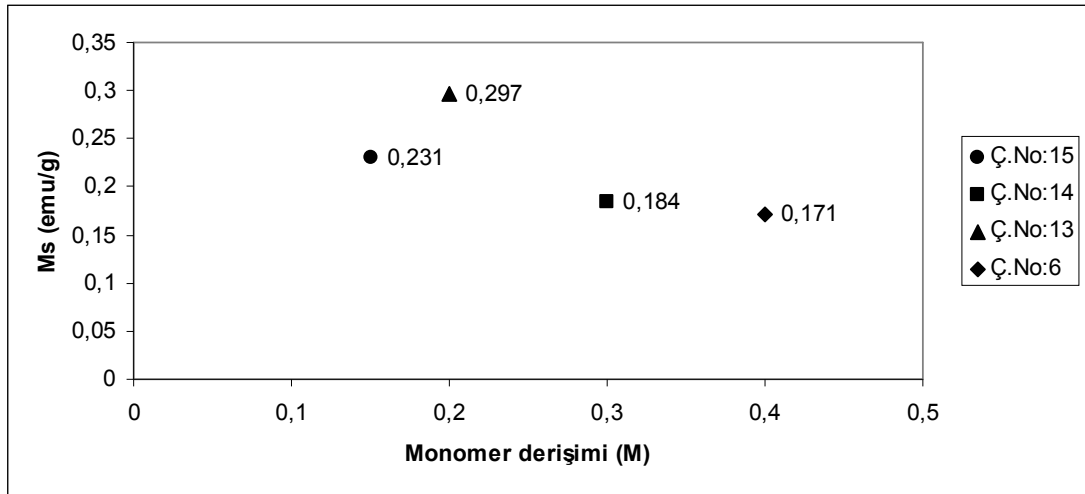


(B)

Şekil 4.32 Monomer derişiminin boyut dağılımına etkisi; (A);Ç.No:6 - 0.4 mol MMA /L su, (B);Ç.No:15 - 0.15 mol MMA /L su

6, 13 ve 15 nolu örneklerin STEM fotoğraflarından elde edilen parçacık çapları sırayla 247 ± 44 , 196 ± 27 ve 155 ± 10 nm 'dir. Bu verilere göre yine en yüksek standart sapma agregasyon nedeniyle 6 nolu çalışmaya aittir. Bununla birlikte 15 nolu çalışmanın STEM den elde edilen boyut dağılımı, ışık saçılması metoduyla elde edilen verilerin aksine çok dardır. Bunun nedeni daha önce de açıklandığı gibi, ışık saçılması yönteminde kullanılan hidrodinamik çap eşitliğindeki difüzyon katsayısının parçacıkların yüzey özelliklerinden önemli derece etkilenmesidir.

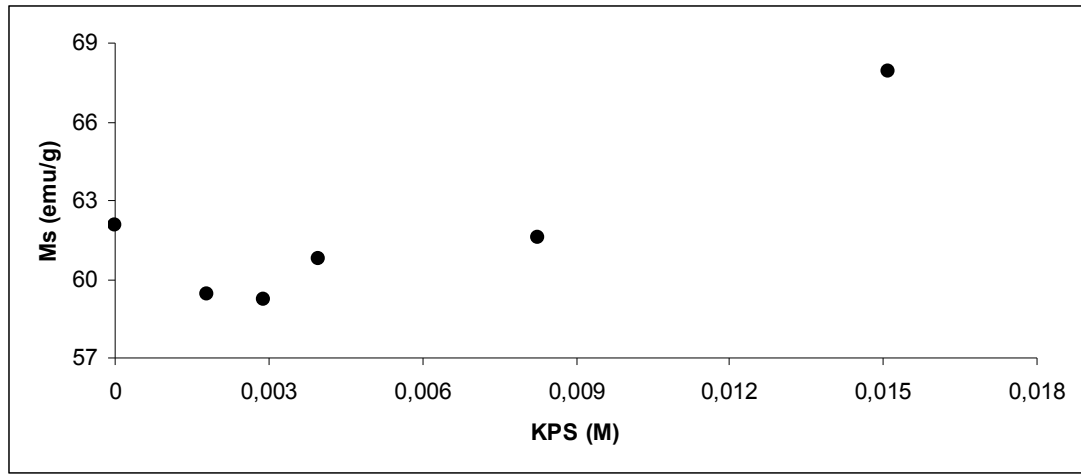
Latekslerin VSM cihazından alınan doyum manyetizasyonları monomer derişimine bağılı olarak Şekil 4.33 'de grafik edilmiştir. Bu grafiğe göre monomer derişimi arttıkça birim kütle başına manyetit miktarı azaldığından latekslerin doyum manyetizasyonları azalmıştır.



Şekil 4.33 Monomer derişimine bağılı olarak doyum manyetizasyonlarının gösterilmesi

Fakat 15 nolu çalışma bu ilişkiden sapma göstermiştir. Bunun nedeni daha önce de belirtildiği gibi polimerle kaplanmamış çıplak manyetit nanoparçacıklarının sulu fazdaki radikalik türlerden etkilenerek manyetikliğini kaybetmesidir. Manyetit nanoparçacıklarına başlatıcının etkisini daha iyi anlayabilmek için manyetik dispersiyon belirli miktarlarda KPS ile karıştırıldıktan sonra 70-80 °C 'ye kadar ısıtılmış, yıkanıp kurutulduktan sonra VSM ile doyum manyetizasyonları ölçülmüştür. Şekil 4.34 'de görüldüğü gibi

manyetit nanoparçacıklarının doyum manyetizasyonu polimerizasyonda kullanılan 0.001 - 0.003 M 'lık KPS derişimi civarlarında azalmış daha yüksek derişimlerde ise artmıştır. KPS 'nin yüksek derişimlerinde elde edilen yüksek M_s değerleri için VSM eğrisinden daha büyük parçacık boyutları hesaplanmıştır. Parçacık boyutu 11.97 nm den 14.22 nm'ye yükselmiştir. KPS nin derişiminin artışıyla oluşan koagülasyonlar manyetitlerin birleşerek büyümesine neden olmuştur [131].



Şekil 4.34 KPS başlatıcısının manyetik nanoparçacıklarının M_s değerlerine etkisi

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sisteminde monomer derişiminin artmasıyla polimerlerin molekül ağırlıkları sınır bir değere doğru artar ve molekül ağırlığı dağılım oranları azalır [120]. Tablo 4.9 'da görüldüğü gibi beklenen şekilde monomer derişimi arttıkça polimerlerin molekül ağırlığı önce çok artmış daha sonra bu artış etkinliğini kaybetmiştir.

Tablo 4.9 Monomer derişiminin polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.

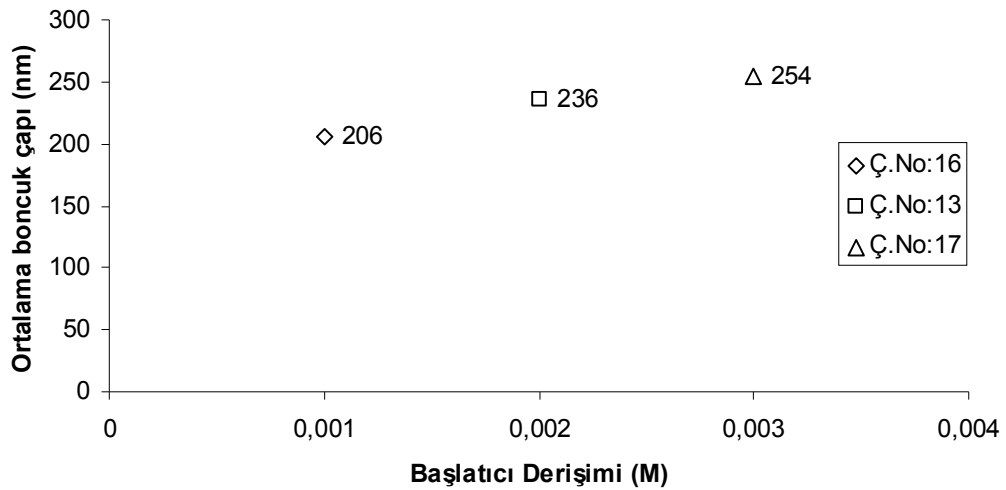
Ç.No	Monomer Derişimi (M)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
15	0.15	68336	2.91
13	0.2	85632	2.67
14	0.3	80536	2.89

4.2.4 Başlatıcı derişiminin etkisi

Bu etkiyi incelemek için 16, 13 ve 17 nolu çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde başlatıcı derişimleri sırasıyla 0.001, 0.002 ve 0.003 M dır. Polimerizasyon sisteminde metil metakrilatın molaritesi yaklaşık 0.2 M olup, sentezler 75 °C ve 300 rpm 'de yapılmıştır. 5 mL manyetik dispersiyon 5mL saf su ile karıştırılıp, polimerizasyon başladıktan sonra 2.30 - 5.00 dk arasında sisteme ilave edilmiştir.

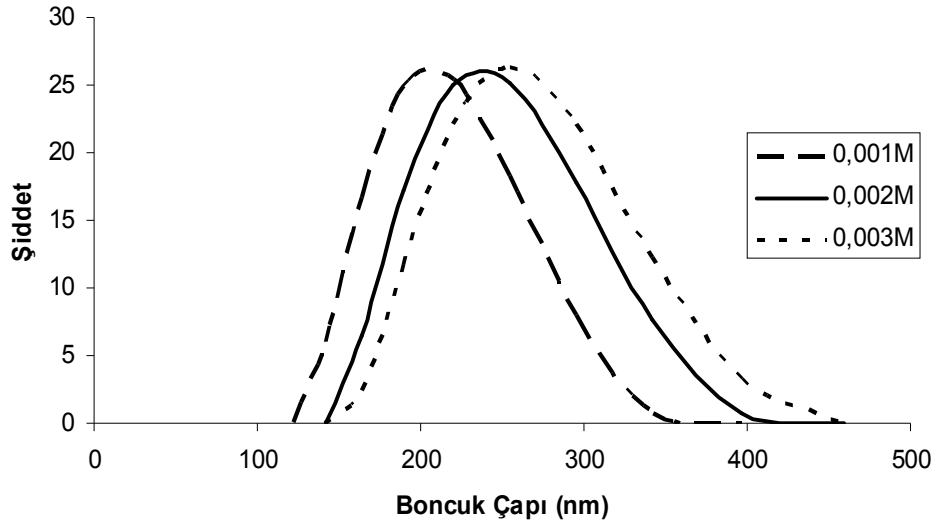
Başlatıcı derişiminin etkisini daha iyi görebilmek için agregasyon gözlenmeyen bir monomer derişimi seçilmiştir. Monomerin aksine başlatıcı derişiminin değişimi agregasyona neden olmadığı gibi boncuk içindeki manyetit yüzdelerini de çok etkilememiştir.

Başlatıcı derişiminin artışı ile radikal derişimi arttığından, polimerik parçacıkların yüzeyi başına düşecek başlatıcı miktarının artması nedeniyle daha küçük çaplı parçacıkların oluşumu beklenir [130]. Ancak Şekil 4.35 'deki grafiğe bakılacak olursa, polimerik boncuk boyut dağılımlarının başlatıcı derişimi ile beklendiğinin tersine, arttığı göze çarpmaktadır.



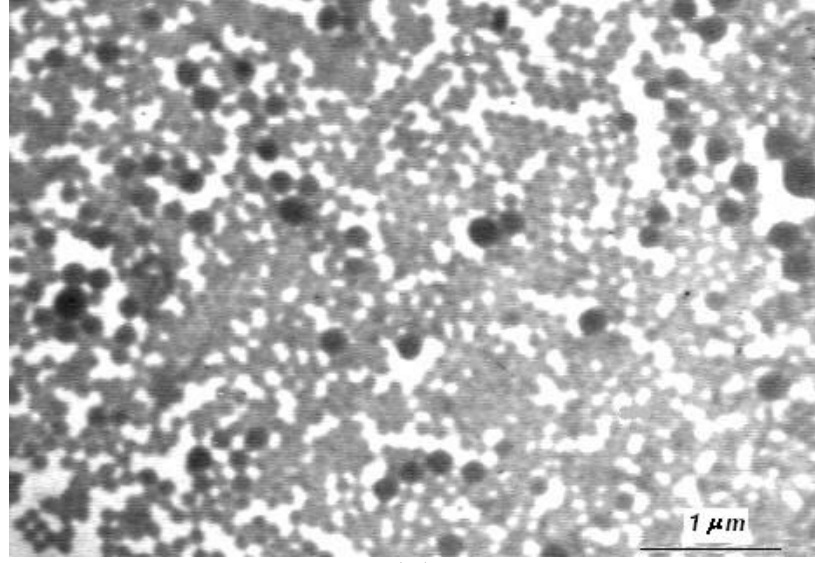
Şekil 4.35 Başlatıcı derişimine bağlı olarak lateksteki boncuk çaplarının gösterilmesi

Sisteme başlatıcı ilavesinin bir diğer sonucu ise ortamdaki iyonik şiddetin değişmesidir. İyonik şiddetin artması nedeni ile de kolloidal boncuklar kararlı kalamayarak agglomera olmaktadır [132]. Çalışmalarda da görüldüğü gibi polimerik boncuk boyutunu asıl belirleyen faktör yüksek başlatıcı derişimlerinde başlatıcının tuz etkisidir [130,132]. Bir başka deyişle, boncuk çaplarını belirlemede çok düşük başlatıcı derişimlerinde başlatıcının başlatıcı etkisi önemli rol oynarken, artan başlatıcı derişimlerinde ise başlatıcının tuz etkisi belirlemektedir. Başlatıcı derişiminin arttırılması ile boyut dağılımının hafifçe genişlediği hem Şekil 4.36 'dan hem de Şekil 4.37'den görülebilir.

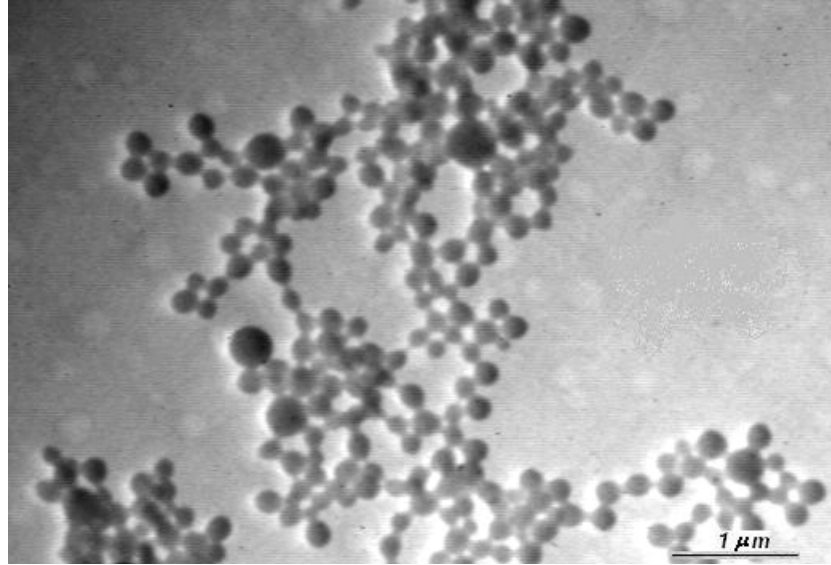


Şekil 4.36 Başlatıcı derişimi ile boncuk boyut dağılımı ilişkisi, Ç.No:16 (— —), Ç.No:13 (—), Ç.No:17(---)

Şekil 4.37'deki TEM fotoğraflarında da başlatıcı derişimi arttıkça polimerik boncuk boyutunun arttığı ve dağılımın genişlediği görülmektedir. 13 nolu çalışmanın TEM fotoğraflarından elde edilen ortalama boncuk çapı 196 ± 27 nm iken daha az başlatıcı kullanılmış 16 nolu çalışmanın ortalama boncuk çapı 162 ± 20 nm 'dir.



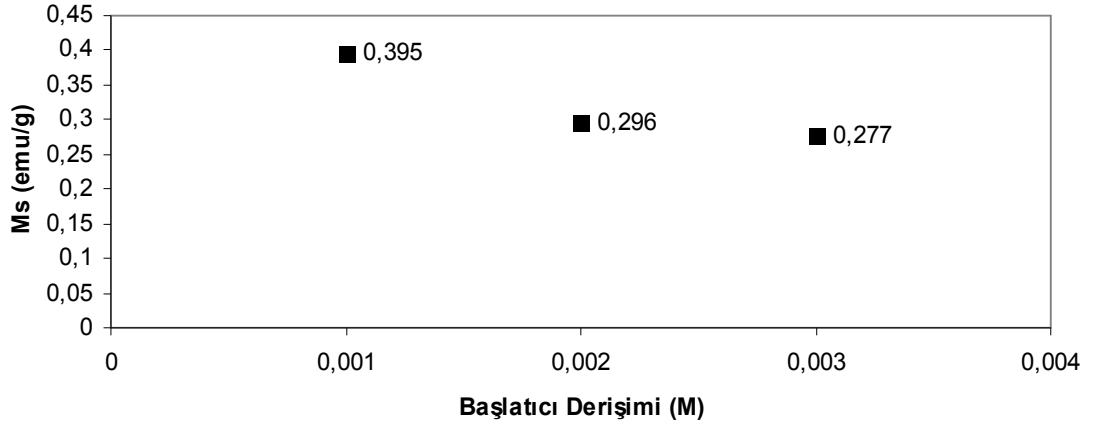
(A)



(B)

Şekil 4.37 Başlatıcı derişimine bağılı olarak boyut dağılımlarının TEM ile gösterimi , (A); 0.002M KPS, (B);0.001M KPS

Şekil 4.38, polimerizasyon sisteminde başlatıcı derişiminin artmasıyla latekslerin doyum manyetizasyonlarında meydana gelen azalmayı göstermektedir. Bunun nedeni daha önce açıklandığı gibi başlatıcı parçalarıyla manyetit nanoparçacığı arasında meydana gelebilecek reaksiyonlardır. Özellikle başlatıcı miktarı arttıkça manyetizasyonun daha çok düşmesi bu reaksiyonların varlığını kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.38 Başlatıcı derişiminin artmasıyla doyum manyetizasyonlarındaki değişim.

Tablo 4.10'daki polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlıklarına bakıldığında beklendiği gibi başlatıcı miktarının artmasıyla radikal başına düşen monomer sayısı azalmış yani polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları azalmıştır.

Tablo 4.10 Başlatıcı derişiminin polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.

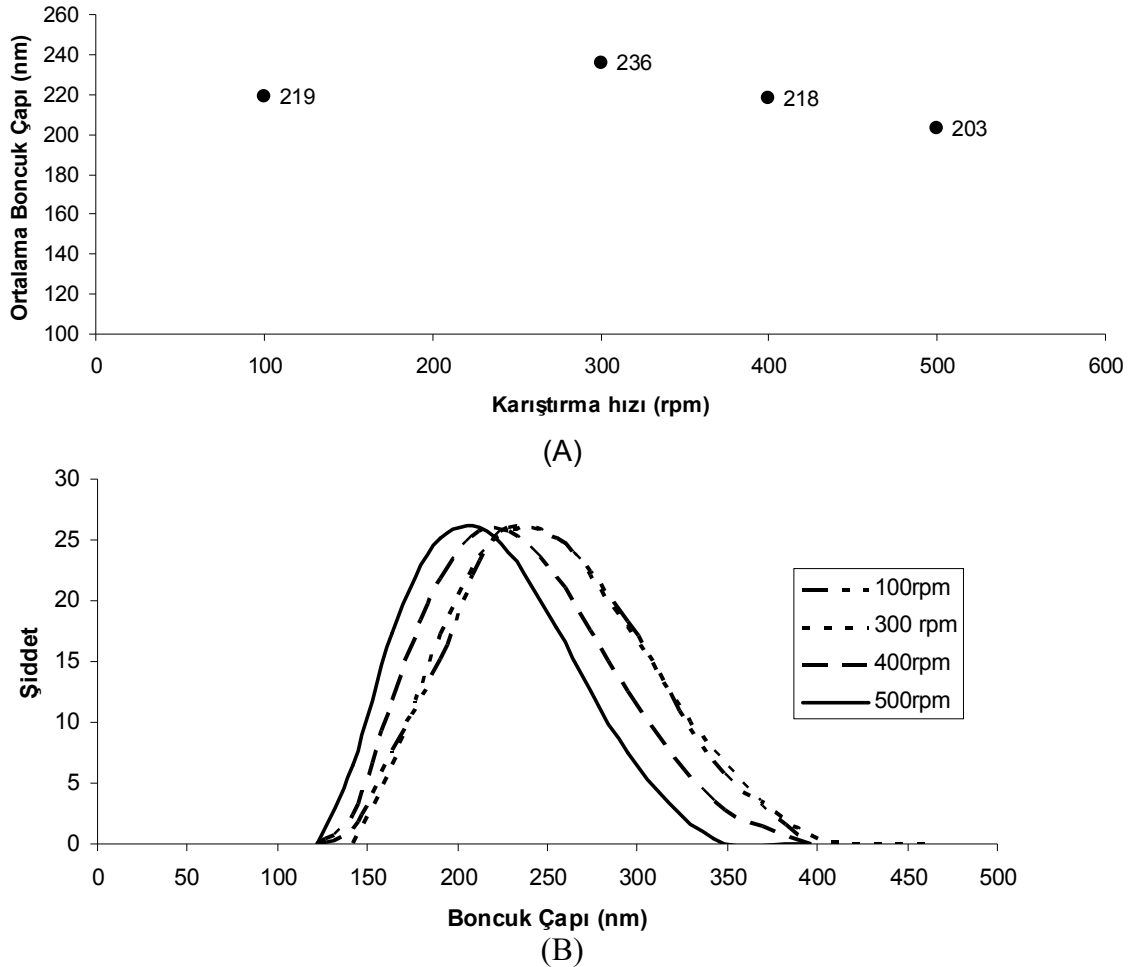
Ç.No	Başlatıcı Derişimi (M)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
16	0.001	89005	2.78
13	0.002	85632	2.67
17	0.003	76647	2.72

4.2.5 Karıştırma hızının etkisi

Bu etki 0.4 M ve 0.2 M 'lık iki farklı monomer derişiminde çalışılmıştır. 0.2 M monomer derişimi içeren sistemde karıştırma hızının polimerizasyon sistemine etkisini incelemek için de 11, 13, 12 ve 7 nolu çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde karıştırma hızları sırasıyla 100, 300, 400 ve 500 rpm 'dir. Sistemde başlatıcı derişimi 0.002 M olup, sentezler 75 °C yapılmıştır. 5 mL manyetik dispersiyon 5mL saf su ile karıştırılıp,

polimerizasyon başladıktan sonra 2.30-5.00 dk arasında sisteme ilave edilmiştir.

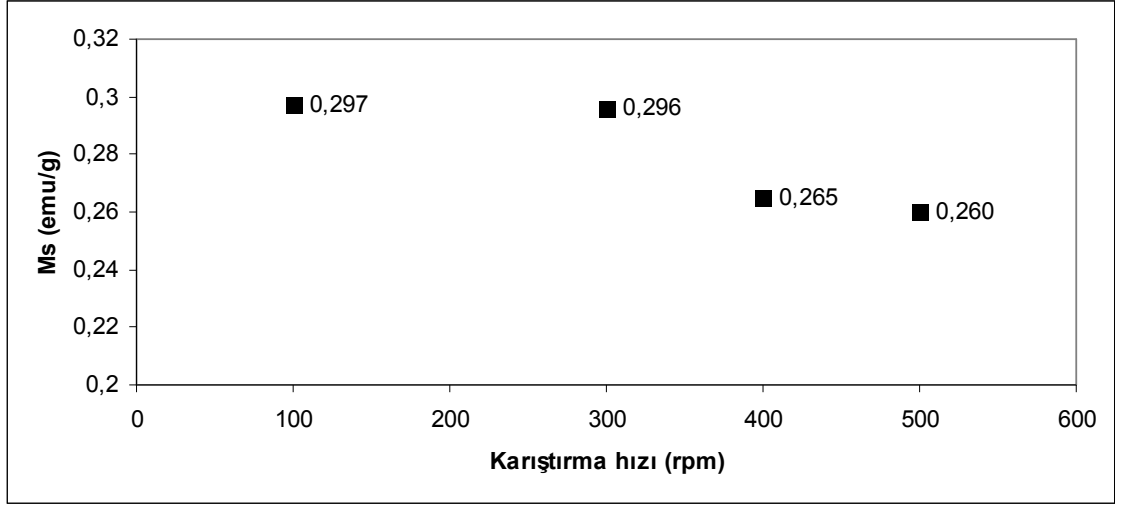
Karıştırma hızının değişmesi manyetitlerin polimer içindeki yüzdesini değiştirmezken lateks içindeki ortalama boncuk boyutlarını ve doyum manyetizasyonlarını etkilemiştir. Şekil 4.39 'daki A grafiğinde görüldüğü gibi karıştırma hızını arttırmak, düşük hızlarda parçacık boyutlarını etkilememiş fakat daha yüksek karıştırma hızlarında parçacık boyutlarında azalmaya neden olmuştur. Aynı şeklin B bölümünde gösterilen parçacık boyut dağılımlarında karıştırma hızının bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 4.39 Karıştırma hızına bağlı olarak ortalama boncuk çapının (A) ve boyut dağılımının (B) değişimi

Nomura [133] emülsiyon polimerizasyonuna karıştırma hızının 3 önemli etkisi olacağını bildirmiştir, birincisi karıştırma mükemmel olmayan

azot atmosferinde reaksiyon ortamını etkiler. Dolayısıyla üretilen polimer parçacıklarının sayısı ve parçacık başına düşen polimerizasyon hızı etkilenecektir. İkincisi yüksek karıştırma hızında polimer parçacıkları daha çok çarpışır, düşük karıştırma hızlarında ise reaksiyon hızı monomer damlalarından sulu faza monomer geçişiyle kontrol edilir. Üçüncüsü karıştırma misel sayısını azaltır, çünkü emülgatör molekülleri monomer damlaları daha iyi dispers olduğu için bu damlaların yüzeylerine adsorbe olur. Özellikle bu etki kritik misel konsantrasyonuna yakın düşük emülgatör derişimlerinde ihmal edilemez. Bu açıklamalar çerçevesinde parçacık boyutlarını değerlendirirsek, düşük hızda önemli hale gelen monomer difüzyonu manyetit nanoparçacıkları nedeniyle yavaşdır ve parçacık boyutu küçüktür. Karıştırma hızının artışıyla polimerizasyon ortamındaki çarpışmaların artması polimerizasyonu bir miktar hızlandırır ve boyut hafifçe büyür. Daha yüksek hızlarda ise manyetit nanoparçacıklarının 4.1'deki reaksiyonun etkisiyle boncuk boyutları azalmaya başlar. Karıştırma hızı arttıkça polimerik boncuk boyutlarının azaldığı çekilen elektron mikroskobu fotoğraflarıyla da doğrulanmıştır. 300 rpm'de çalışılan örneğin ortalama parçacık boyutu 196 ± 27 nm iken 500 rpm'deki çalışmadan elde edilen boyut 167 ± 22 nm'dir 4.1, 4.2 ve 4.3'teki reaksiyonların hepsi manyetit nanoparçacıklarının manyetizasyonunu azalttığından, karıştırma hızının doyum manyetizasyonuna etkisi Şekil 4.40'da görüldüğü gibi parçacık boyutuna göre daha belirgindir



Şekil 4.40 Karıştırma hızına bağlı olarak doyum manyetizasyonundaki değişim.

Tablo 4.11’de görüldüğü gibi polimerlerin molekül ağırlıkları da karıştırma hızından etkilenmiş, karıştırma hızının artmasıyla polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı azalmıştır. Manyetitle olan reaksiyonların karıştırma hızıyla etkin hale geldiğini gösteren bir başka bulgu da molekül ağırlık dağılımlarının genişlemesidir. Zincir sonlanmaları karıştırma hızıyla çok artmış ve farklı molekül ağırlıklı polimer molekülleri elde edilmiştir.

Tablo 4.11 Karıştırma hızının polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.

Ç.No	Karıştırma hızı (rpm)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
11	100	102480	2.27
13	300	85632	2.67
12	400	79495	2.78
7	500	69000	2.81

Agregat gözlemlediğimiz 0.4 M’lık monomer derişiminde yapılan polimerizasyonlarda karıştırma hızının polimerik ürünün özellikleri üzerine aynı etkiyi yaptığı gözlenmiştir.

Tablo 4.12 Karıştırma hızının manyetik lateksin özellikleri üzerine etkisi

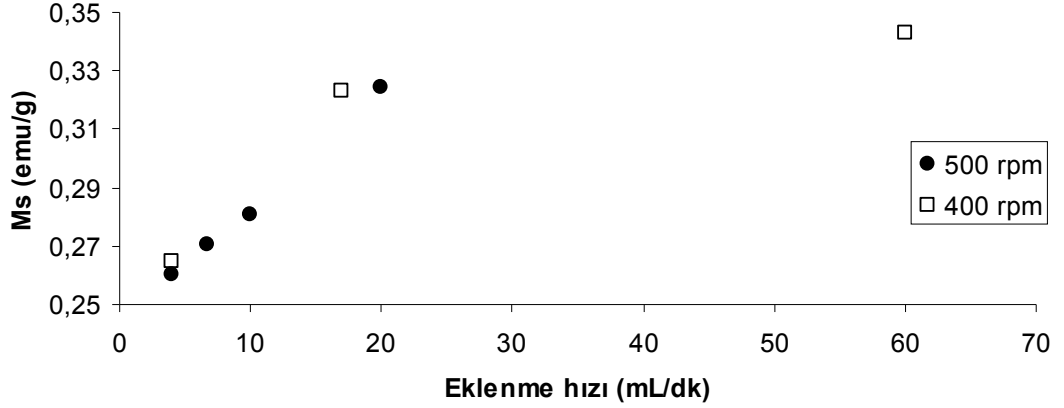
Ç.No	Karıştırma hızı (rpm)	Agregat (g)	TGA Manyetit/polimer (%)	Parçacık çapı (nm)	PDI	M _s (emu/g)
4	300	0.3835	0.342	376	0.130	0.19
5	500	0.1401	0.638	265	0.005	0.24

Tablo 4.12’de gösterildiği gibi karıştırma hızı artınca, elde edilen agregat miktarı yaklaşık %70 azalmıştır. Agregasyon azaldığı için M_s değerleri artmış, ve daha monodispers bir boncuk dağılımı elde edilmiştir. Böylece karıştırma hızının artışıyla parçacık başına düşen radikal miktarının arttığı ve kararlı boncuklar için daha az koagülasyon meydana geldiği görülmektedir.

4.2.6 Manyetitin eklenme hızının etkisi

Manyetik dispersiyonun polimerizasyon ortamına ne şekilde ilave edilmesi gerektiği önceden bazı denemelerle incelenmiştir. Manyetik dispersiyon birden beherle ilave edilmiş veya süreyi uzun tutarak, 8-10 dk boyunca damla damla ilave edilmiştir. Fakat her iki durumda da sistemde çok sayıda agregat görülmüştür. Bu yüzden süreyi daha kısa tutarak fakat daha hızlı damlatarak denemeler yapılmıştır ve daha iyi sonuçlar alınmıştır. Deneylerde manyetik dispersiyonun ilave edilmesi en fazla 150 sn, en az 10 sn sürmüştür. Çeşitli hızlarda sisteme konan manyetik dispersiyonun polimerizasyon ürününe etkileri, 7, 8, 9, 10, 12, 30 ve 31 nolu çalışmalar yapılarak incelenmiştir. Agregasyon gözlenmeyen 0.2 M’lık monomer derişimi ve 0.002 M’lık başlatıcı derişimi seçilmiş ve sentezler 500 rpm ve 400 rpm’de yapılmıştır. Manyetik dispersiyon, 500 rpm’de 4 ml/dk, 7 ml/dk, 10 ml/dk, 20 ml/dk eklenme hızlarında, 400 rpm’de ise 4 ml/dk, 13 ml/dk, ve 60 ml/dk hızlarında polimerizasyon sistemine ilave edilmiştir. Böylece farklı karıştırma hızlarında manyetitin sisteme eklenme hızının etkisi de incelenmiştir.

Manyetik dispersiyon hızlı bir şekilde polimerizasyon sistemine ilave edilirse, sentezlenen lateksin doyum manyetizasyonu artmaktadır. Bu ilişki, Şekil 4.41’de görüldüğü gibi her iki karıştırma hızı için de geçerlidir.



Şekil 4.41 Manyetitin eklenme hızına bağlı olarak doyum manyetizasyonunun değişimi

Manyetizasyonun artması 4.1, 4.2 ve 4.3’teki reaksiyonların etkinliğinin azaldığının bir işaretidir. Bu yorumu Tablo 4.13’de görülen polimerlerin molekül ağırlığındaki artış ve polidisperslikteki azalış doğrulamaktadır.

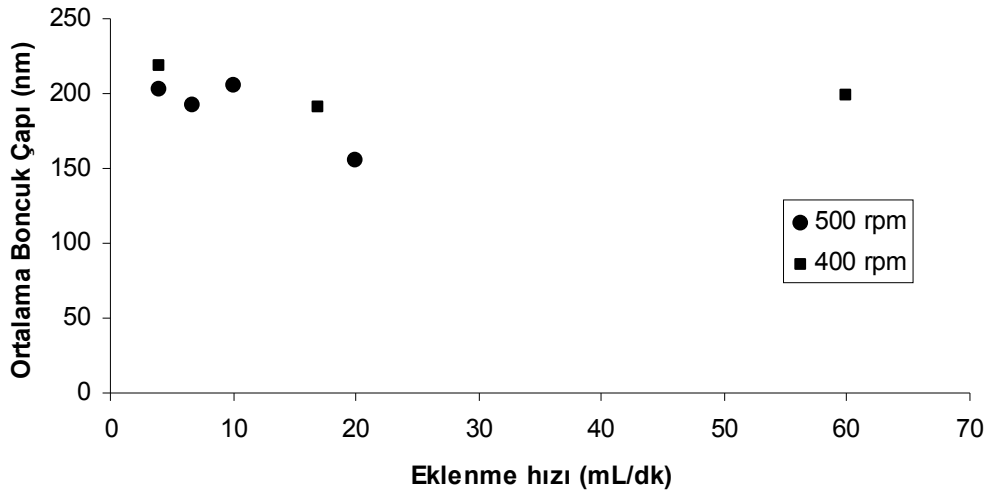
Tablo 4.13 Manyetitin eklenme hızının polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımına etkisi.

Ç.No	Eklenme hızı (ml/dk)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
7	4	69000	2.81
8	7	60909	3.14
9	10	62577	3.06
10	20	91562	2.38

Manyetit nanoparçacıkları yavaşça ilave edilirse sulu fazdaki etkileşimler uzun sürer ve her bir parçacığın yüzeyi ortamdaki radikalik türlerden etkilenir ve M_s değeri daha çok düşer. Manyetik dispersiyon daha kısa sürede ilave edilirse aynı yerde birden fazla manyetit bulunabilir, hatta bunlar polimerle kaplanamadan folüküle olabilirler. Gerçekten de manyetit nanoparçacıklarının folüküle olduğu ve boyutlarının yaklaşık 9 nm’den 20 nm

'ye kadar büyüdüğü HRTEM fotoğraflarından ortaya çıkmıştır. Bir arada bulunan manyetitler toplam yüzey alanını azaltarak sulu fazdaki radikallerden daha az etkilenirler. Böylece daha yüksek M_s değerleri ve molekül ağırlıkları elde edilir.

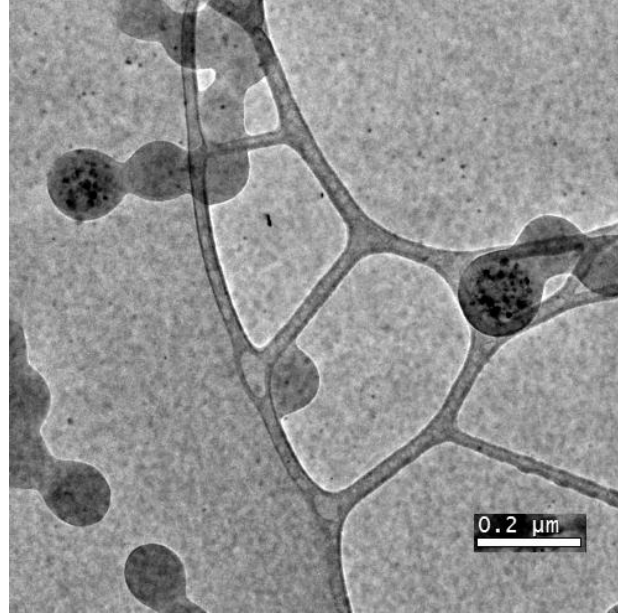
Manyetizasyon ve molekül ağırlığı verilerine bakarak boncuk boyutlarının eklenme hızıyla artması beklenmelidir. Oysa Şekil 4.42'de görülen boncuk boyutlarında her iki karıştırma hızı için de bir azalma eğilimi olduğu görülmektedir.



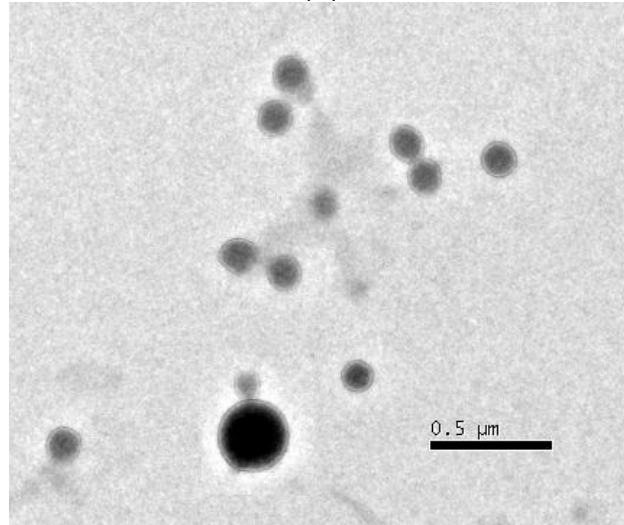
Şekil 4.42 Manyetik dispersiyonun eklenme hızına bağlı olarak farklı karıştırma hızında parçacık boyutunun değişimi.

Bu eğilim bazı eklenme hızı ve karıştırma hızı kombinasyonlarında daha da belirgindir. Örneğin 500 rpm'de 20 ml/dk'lık hızla manyetit ilave edildiğinde ortalama parçacık boyutu 155 nm'ye kadar düşmüştür. Bunun nedenini incelemek üzere 10 nolu çalışmanın ve 5 kat daha yavaş ilave edilmiş 7 nolu çalışmanın HRTEM fotoğrafları çekilerek karşılaştırılmıştır. Şekil 4.43'deki elektron mikroskobu fotoğraflarından da fark edileceği gibi eklenme hızının artmasıyla içinde manyetit olmayan boncukların boyutu ~90 nm'den ~107 nm'ye çıkarken, manyetit içeren polimerik boncukların boyutları ~290 nm'den 185 nm'ye düşmüştür. Böylece aslında boyut düşüşündeki temel neden manyetit nanoparçacıklarının bir boncukta toplanmayıp pek çok boncuğa homojen dağılabilmesidir. Yani içi boş boncukların boyutlarında

beklendiği gibi bir artış olmasına rağmen diğer manyetit yüklü boncuk boyutundaki azalış, bu artışın üzerine geçmiştir.



(A)



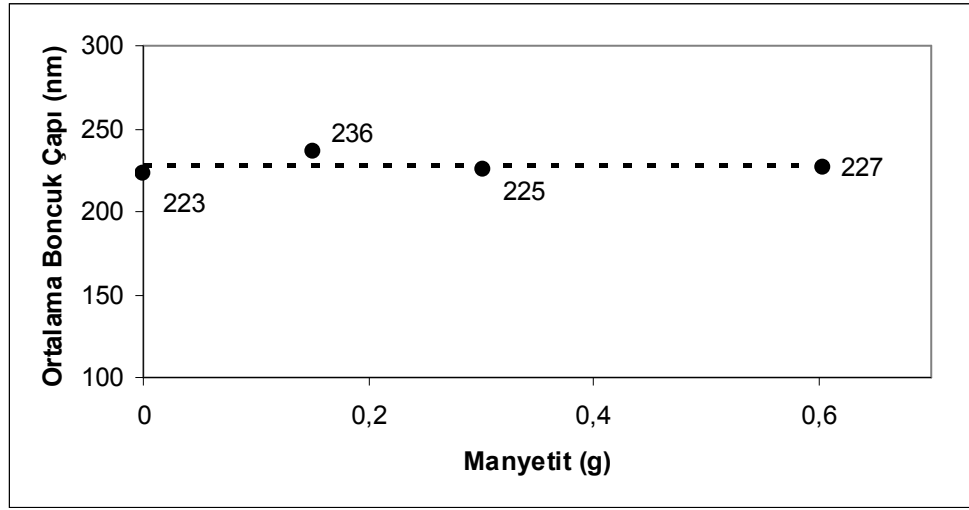
(B)

Şekil 4.43 Manyetik latekslerin 500 rpm karıştırma hızında eklenme hızına bağlı olarak parçacık boyutlarındaki değişimi; (A): 20 ml/dk, (B); 4 ml/dk

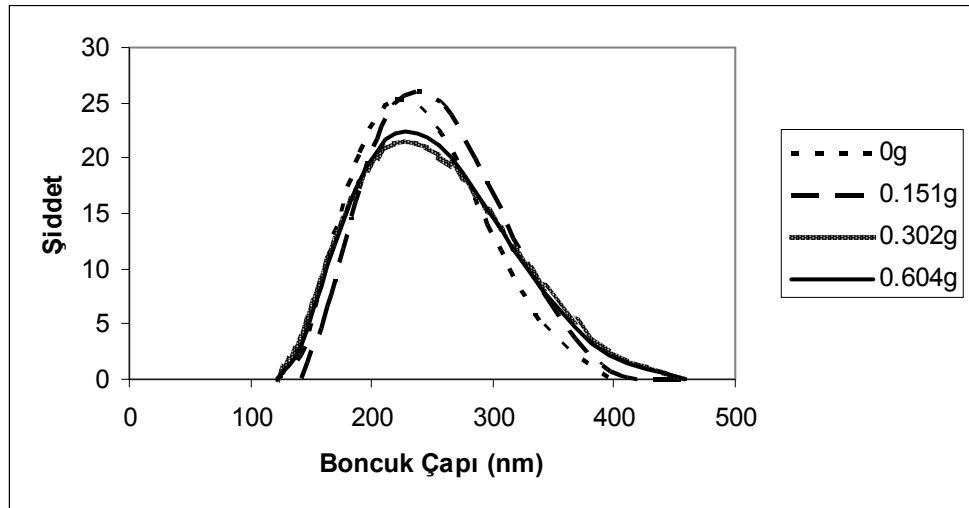
Manyetitler birden ilave edildiğinde parçacık başına düşen toplam yüzey alanı azalır ve daha az polimerik zincir bu parçacıkları kararlı tutmak için yeterlidir. Yavaş ilavesine göre daha çabuk polimerle kaplanan manyetitlerin birbirlerini etkilemesi azalır ve parçacıklar boncuklara daha homojen olarak dağılırlar.

4.2.7 Manyetit miktarının etkisi

Manyetit miktarının etkisini incelemek üzere 13, 18 ve 20 nolu çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda sırasıyla ilave edilen manyetit miktarı, 0.15, 0.30 ve 0.60 g olup karıştırma hızı 300 rpm'dir. Şekil 4.44'de farklı manyetit miktarlarında üretilen manyetik latekslerin ortalama boyut ve dağılımları gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi manyetit miktarının artışı ortalama parçacık boyutu ve dağılımını etkilememiştir.



A



B

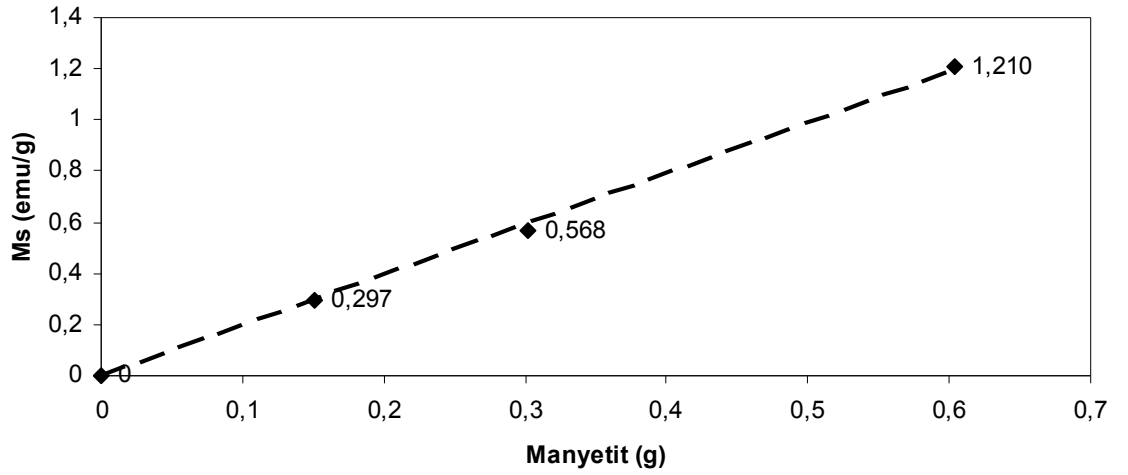
Şekil 4.44 Manyetit miktarına bağlı olarak parçacık boyut (A) ve dağılımının (B) değişimi

Literatürde emülsiyon polimerizasyon sistemi kullanılarak yapılan çalışmalarda [23,25,74] manyetit miktarının artışı ile parçacık boyutunun azaldığı bulunmuştur. Bu çalışmalarda manyetitler, sayıları arttığında bir çekirdek gibi davranıp polimer parçacık sayısını arttırmış ve parçacık başına düşen polimer miktarını azaltarak boyutları düşürmüştür [74]. Kendi çalışmamızda ise manyetit nanoparçacıklarının sayısını arttırdığımızda eklenme hızı mecburen artmaktadır. Bu yüzden boncuk boyutlarının azalma eğilimi vardır. Ancak manyetit nanoparçacıklarının sayısının artmasıyla ortama giren iyonik türlerin çoğalması nedeniyle boncuk boyutlarının artma eğilimi de vardır. Bu etkiler polimerizasyon sistemi içinde yarışmış ve boncuk boyutları değişmemiştir. Tablo 4.14'de manyetit miktarının artışı ile polimerlerin molekül ağırlığının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni daha önceki yığın proses bölümünde açıklandığı gibi fazla miktardaki manyetitin persülfat başlatıcısının etkinliğini düşürmesidir.

Tablo 4.14 Manyetik miktarına bağlı olarak polimerlerin sayı ortalaması molekül ağırlığı ve dağılımlarının değişimi.

Ç.No	Manyetit miktarı(g)	\bar{M}_n (g mol^{-1})	\bar{M}_w / \bar{M}_n
32	0	113420	2.84
13	0.151	85632	2.67
18	0.302	86982	2.29
20	0.604	106720	2.27

Manyetik miktarın artışıyla, doyum manyetizasyonlarında elbette bir artış olmalıdır. Şekil 4.45'de gösterilen bu doğrusal artışın eğimi 1.9785 ve korelasyon katsayısı 0.9987 dir. Yani iki kat manyetik nanoparçacık bulunduğu iki kat fazla doyum manyetizasyonu gözlenmiştir. Bu serideki çalışmalarda, dışarıda manyetit nanoparçacığı kalmadığı ve agregasyon da gözlenmediğinden manyetik yükseliş tutarlıdır.

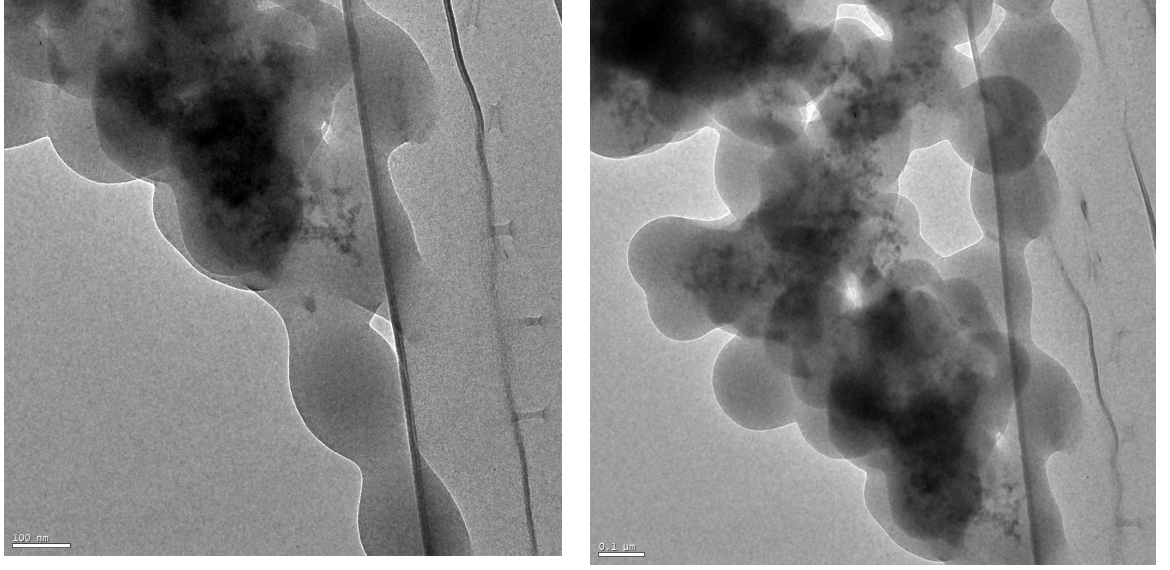


Şekil 4.45 Manyetit miktarına bağlı olarak doyum manyetizasyonlarının artışı

4.2.8 Çapraz bağlayıcı etkisi

Polimerik boncukların TEM fotoğraflarında erimiş halde gözükmeleri, erime problemine karşı çapraz bağlayıcı kullanılması düşüncesini ortaya çıkarmıştır. 21 nolu çalışmada polimerizasyon sistemine monomerin ağırlıkça %10'u kadar EGDM (yaklaşık 2g) konulmuştur. Kullanılan polimerizasyon sisteminde başlatıcı derişimi 0.002 M ve monomer derişimi 0.2 M, sıcaklık 75 °C ve karıştırma hızı 300 rpm'dir. Çapraz bağlayıcı polimerizasyon hızını arttırdığı için [120] manyetit dispersiyonsı polimerizasyon sistemine biraz daha erken 1.30-2 dk. arasında ilave edilmiştir.

Sisteme çapraz bağlayıcı ilavesi polimerizasyonda yoğun miktarda agregat oluşmasına neden olmuştur. 1.08 g'lık agregat miktarı deneylerde elde edilen en yüksek agregat miktarıdır. UV analizine göre; agregat dışında sistem içinde kalabilen manyetitlerin % 87.65'i polimer içine girebilmiştir. Şekil 4.46'daki HRTEM fotoğrafları da manyetitlerin polimerle kaplanma başarısının düşük olduğunu doğrulamaktadır VSM cihazıyla doyum manyetizasyonu 0.104 emu/g olarak ölçülmüştür. Bu değer aynı manyetit miktarı konmuş benzer çalışmaların doyum manyetizasyonlarına göre oldukça küçüktür.



Şekil 4.46 Çarpaz bağlayıcı kullanılan 21 No'lu çalışmaya ait HRTEM fotoğrafları

5. GENEL DEĞERLENDİRME

İlk deneylerde manyetit nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemi kullanılarak, ağız açık bir sistemde Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 3/2 alınarak sentezlenmiştir. Bu sistemde demir iyonları derişimleri yüksek tutulduğunda daha küçük boyutlar elde edilirken, boyut dağılımı genişlemiştir. Monodispers bir boyut dağılımı için daha seyreltik bir reaksiyon ortamında çalışılmıştır. Bununla birlikte seyreltik ortam için fazladan ilave edilen suyla birlikte reaksiyon ortamına daha fazla oksijen girdiğinden daha büyük boyutlu parçacıklar elde edilmiştir. Bu yüzden daha sonraları, sistemden azot gazı geçirilerek yarı-inert bir ortam sağlanmış ve Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı 1/2 olarak alınmıştır. Ayrıca 1/2 oranının sabit kalması için Fe(II) nin tuzu 2 M'lık HCl içinde çözülmüştür. Böylece polimerizasyon deneylerinde kullanılmak üzere oldukça küçük ve monodispers manyetit nanoparçacıkları elde edilmiştir.

Nanoparçacıkların boyutları XRD verileri kullanılarak Sherrer formülüyle , VSM verileri kullanılarak Langevin eşitlikleriyle hesaplanmış, ayrıca dispersiyon ortamındaki boyutları ışık saçılması yöntemiyle ölçülmüştür. Bu yapılan boyut analiz sonuçlarına göre en küçük ve monodispers olduğu bulunan numunenin HRTEM fotoğrafı çekilmiştir. Gerçekten de hesaplamalar sonucu elde edilen boyut değerlerinin HRTEM ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Manyetik nanoparçacıklarının açık sistemde yapılan sentezlerinde sentez sıcaklığının artırılması parçacık boyutlarının farkedilir bir biçimde artmasına neden olmuştur. Yüksek sıcaklıkta sentezlenen ve XRD analizine göre 70.7 nm olan numune VSM analizine göre süperparamanyetikliğini kaybetmiştir. Manyetit nanoparçacıklarının boyutları karıştırma hızıyla hafifçe azalırken, literatürün aksine pH 'ın artırılmasıyla artmıştır. Bu artış 1-2 nm civarında olduğundan parçacıkların süperparamanyetiklik özelliği devam

etmiştir. Reaksiyon ortamındaki oksijenin, parçacık boyutlarını hafifçe büyütürken, M_s değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir.

Sentezlenen süperparamanyetik latekslerde, içinde manyetit taşıyan ve taşımayan olmak üzere iki tip boncuk morfolojisi görülmüştür. Bütün çalışmalarda içi boş boncukların boyutları manyetit yüklü olanlara göre her zaman küçük çıkmıştır. Bu manyetit içermeyen 100-150 nm'lik boncuklar, manyetit ilave edilmeyen ama aynı reçete ile üretilmiş 233 nm'lik polimerik boncuklara göre de küçüktür.

Manyetit nanoparçacıklarının potasyum persülfat başlatıcısı ile bilinen reaksiyonları polimerizasyon sistemindeki radikal derişimini değiştirdiğinden hem boncuk boyutları hem de molekül ağırlıklarının farklı elde edilmesine neden olmuşlardır.

Manyetik nanoparçacıklar polimerizasyon başlamadan sisteme ilave edildiğinde manyetit miktarı arttıkça daha da belirgin hala gelen agregatlar gözlenmektedir. Çünkü ortamda manyetit nanoparçacıklarını kararlı tutabilecek oligomerik türler yoktur ve bunların çoğu polimerik boncuk içlerine gömülmeden topaklanmıştır. Agregatlaşmanın artmasıyla manyetit nanoparçacıklarının polimerik boncuklar içerisine girme yüzdesi, M_s değerleri ve manyetit/polimer yüzdeleri düşmüştür. Polimerlerin ortalama mol ağırlığı manyetit ilavesi ile önce 113.5 kg/mol'den 51.5 kg/mol'e azalmış daha sonra manyetit miktarı arttıkça 72.5 kg/mol'e artmıştır. Ayrıca manyetit nanoparçacıklarının sayısının artışıyla PMMA-CR=CH₂ tipindeki zincir sayısı arttığından manyetitlerin bir zincir transferci gibi davrandığı bulunmuştur.

Manyetitler polimerizasyon ortamına erken ilave edildiğinde sulu fazdaki reaksiyonlardan daha çok etkilenmiş, M_s değerleri 0.52 emu/g'dan 0.301 emu/g'a, polimerik boncuk boyutu 400 nm'den 331 nm'ye ve polimerlerin molekül ağırlığı 151 kg/mol'den 76 kg/mol'e düşmüştür. Ayrıca manyetik nanoparçacıkları kararlı tutacak oligomerik zincirler kısa olduğundan bunlar manyetikliklerinin de etkisiyle topaklanma eğilimi

göstermişlerdir. Böylece polimerik boyut dağılımı manyetit polimerizasyona ilk zamanlarda konduğunda daha geniş olarak elde edilmiştir.

Manyetit nanoparçacıklarının polimerik boncuk içine bulunduğu polimerik sistemler için, polimerizasyon hızı manyetit ilavesi ile azalırken polimerizasyon verimi yüksektir. Manyetit nanoparçacıkları boncuk dışında kaldığında ise aglomorasyona neden olmuş ve radikalik türleri sonlandırarak polimerizasyon verimlerini % 69'lara düşürmüştür.

Monomer miktarı arttıkça, agregasyon daha çok görülmüş, polimerik boncuk boyutu 226 nm'den 296 nm'ye ve polimerlerin ortalama molekül ağırlığı ise 68 kg/mol den 85 kg/mol'e artarken M_s değerleri 0.297 emu/g'dan 0.171 emu/g'a düşmüştür.

Başlatıcı derişimin artması zaten yüksek olan başlatıcı miktarını daha da arttırmış ve tuz etkisi nedeniyle boncuk boyutlarını 206 nm'den 254 nm'ye büyötmüştür. Polimerlerin molekül ağırlığının azalması beklenen bir bulgu olmakla beraber M_s değerlerinin azalması manyetit nanoparçacıklarının KPS ile olan reaksiyonlarının varlığını kuvvetlendirmiştir.

Karıştırma hızının artışıyla manyetitle oluşabilecek reaksiyon hızları arttığından, M_s değerleri 0.297 emu/g'dan 0.260 emu/g'a, polimerlerin mol ağırlığı 102 kg/mol 'den 69 kg/mol 'e ve boncuk boyutu 236 nm'den 203 nm 'ye azalmıştır.

Manyetitin eklenme hızı arttıkça M_s ve polimerin ortalama molekül ağırlığı artmıştır. Hızlı ilave edildiğinde, birlikte reaksiyon ortamına giren manyetitlerin tek tek polimerle kaplanamadığı ve polimerik boncuk içinde daha büyük boyutlarda olduğu HRTEM fotoğraflarından görölmüştür. Bu onların toplam yüzey alanını azaltarak sulu fazdaki reaksiyonlardan daha az etkilenmesini sağlamıştır. Eklenme hızı arttıkça manyetitler polimerik boncuklara daha iyi dağılmış böylece ortalama boyut düşmüştür.

Manyetit miktarı arttıkça polimerizasyon sistemine dahil olan iyonik kuvvet ve sulu fazdaki reaksiyonlarının etkinliğinin artması literatürün aksine parçacık boyutlarının (~220 nm) değişmemesine neden olmuştur.

Polimerizasyon sisteminde çapraz bağlayıcı kullanılmasıyla yoğun agregatlar ve düşük M_s değeri elde edilmiştir.

Manyetit nanoparçacıklarının polimerizasyon başladıktan sonra sisteme ilave edilmesi kararlı süperparamanyetik lateks eldesi için olumlu sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Polar yüzeylere sahip manyetit nanoparçacıkları herhangi bir yüzey aktif madde ile muamele edilmeden polimerik boncuklar içine girmiştir. Yeterli yüzey yükünü sağlamak amacıyla fazla miktarda konan persülfat başlatıcısı manyetizasyon değerlerinin beklenenden az çıkmasına neden olmuştur. Gelecekte bu yöntem farklı tip monomerler veya bunların kopolimerleri yapılarak veya manyetitle reaksiyona vermeyen başlatıcı tipleri kullanılarak geliştirilebilir. Ayrıca yöntem parametrelerinin optimize edilmesi sonucu istenen özelliklere sahip süperparamanyetik latekslerin eldesi mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- [1] Zahn M., Sheenton K.E., "Magnetic fluids bibliography", *IEEE Trans. Magn.*, **16**, 2, (1980),387.
- [2] Van Ewijk G.A., Vroege G.J., Philipse A.P., "Convenient preparation methods for magnetic colloids", *J. Magn. and Magn. Mat.*, **201**, (1999),31.
- [3] Elaissari A., "Review: Magnetic colloids: preparation and biomedical applications" *e-Polymers*, **028**, (2005).
- [4] Maeda M., Kuroda C.S., Shimura T., Tada M., Abe M., Yamamuro S., Sumiyam K., Handa H., "Magnetic carriers of iron nanoparticles coated with a functional polymer for high throughput bioscreening", *J.App.Phys.* **99**, (2006), 08H103.
- [5] Patton WF, Kim J, Jacobson BS. "Rapid, high-yield purification of cell surface membrane using colloidal magnetite coated with polyvinylamine: sedimentation versus magnetic isolation", *Biochem. Biophys. Acta.*, **816**, (1985),83.
- [6] Kemshead J.T., Treleaven J.G., Gibson F.M., Ugelstad J., Rembaum A., Philip T., " Removal of malignant cells from bone marrow using magnetic microspheres and monoclonal antibodies", *Prog. Exp. Tumor Res.*, **29** (1985),249.
- [7] Gupta P.K., Hung C.T., "Magnetically controlled targeted micro-carrier systems", *Life Sci.*, **44**, (1989),175.
- [8] Lübbe A.S., Alexiou C., Bergemann C., "Clinical applications of magnetic drug target" *J. Surgical Research*, **95**, (2001),200.
- [9] Gupta A.K., Gupta M., "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials*, **26**, (2005), 3995.
- [10] Pouliquen D., Perroud H., Calza F., Jallet P., Le Leune J. "Investigation of the magnetic properties of iron oxide nanoparticles used as contrast agent for MRI." *J. Mag.Res.Med.*, **24**, (1992),75.
- [11] Bengle H. H, Palmacci S., "Biodistribution of an ultrasmall superparamagnetic iron oxide colloid" *Mag.Res. Imag.*, **12**, (1994),433.
- [12] Khalafalla S.E, Reimers GW., "Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids", *IEEE Trans. Magn.*, **16**, (1980),178.

- [13] Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A., "Bilayer surfactant stabilized synthesis and interactions at interfaces", *Langmuir*, **15**, (1999),447.
- [14] Lin C.L, Lee C.F., Chiu W.Y., "Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid", *J.of Colloid and Interface Sci.*, **291**, (2005), 411.
- [15] Sorescu M., "Mechanochemical activation of magnetite nanoparticles" *J.Nano. Res.*, **2**, **2**,(2000),305.
- [16] Pathmamanoharan C., Zuiverloon N. L., Philipse A.P., "Controlled (seeded) growth of monodisperse sterically stabilised magnetic iron colloids", *Prog. Colloid Polym. Sci.* **115**, (2000), 141.
- [17] Lee K.M, Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., "Synthesis and characterization of stable colloidal Fe₃O₄ particles in water-in-oil microemulsions", *IEEE Trans. Magn.*, **28**,3180-3182.
- [18] Massart R. "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media" *IEEE Trans. Magn.*, **17**, (1981),1247.
- [19] Shimoizaka J. N. K., Fujita T., Kounosu A., "Sink-float separators using permanent magnets and water based magnetic fluid", *IEEE Trans. Magn.* **16**,(1980),368.
- [20] Wooding, A., Kilner M., Lambrick D. B., "Studies of the double surfactant layer stabilization of water-based magnetic fluids" *J Colloid Inter. Sci.*, **144**, (1991), 144, 236.
- [21] Fang M., Grant P.S., McShane M., Sukhorukov G.B., Golub V.O., Lvov Y.M. "Magnetic bio/nanoreactor with multilayer shells of glucose oxidase and inorganic nanoparticles." *Langmuir*, **18**,(2002),6338.
- [22] Mandal S.K., Lequeux N., Rotenberg B., Tramier M., Fattaccioli J., Bibette J., Dubertret B., "Encapsulation of magnetic and fluorescent nanoparticles in emulsion droplets" *Langmuir*, (2005), **21**, 4175.
- [23] Xu Z.Z., Wang C.C., Yang W.L., Deng Y.H., Fu S.K., "Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups", *J. Magn. and Magn. Mat.*, **277**, (2004),136.
- [24] Cocker T. M., Fee C.J., and Evans R.A., "Preparation of magnetically susceptible polyacrylamide/magnetite beads for use in magnetically stabilized fluidized bed chromatography", *Biotech. and Bioeng.*, **53**, (1997),79.
- [25] Wormuth K., "Superparamagnetic latex via inverse emulsion polymerization", *J. Colloid Inter. Sci.* **241**, (2001), 366–377

- [26] Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schmid, R., Nilsen, T. N., Mork P.C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik O., "Preparation and application of new monosized polymer particles" *Progr. in Polym. Sci.*, **17**,(1992),87.
- [27] Wang P., Chiu W., Lee C., Young T., "Synthesis of iron oxide/poly(methyl methacrylate) composite latex particles: nucleation mechanism and morphology",*J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*,**42**, (2004), 5695.
- [28] Wang P., Chiu W., Lee C., Young T., "Synthesis of Fe₃O₄/PMMA composite latex particles:kinetic modeling" *J. App. Polym. Sci.*,**100**, (2006), 4925
- [29].Wang P., Lee C., Young T., Lin D., Chiu W., "Preparation and clinical application of immunomagnetic latex ",*J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*,**43**, (2005),1342.
- [30] Pich A., Bhattacharyaa S., Adler H.-J.P., "Composite magnetic particles: 1. deposition of magnetite by heterocoagulation method" *Polymer* ,**46**, (2005) 1077.
- [31] Pich A., Bhattacharyaa S., Ghoshb A., Adler H.-J.P., "Composite magnetic particles: 2. encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization" *Polymer* ,**46**, (2005) 4596.
- [32] Xie G., Zhang Q., Luo Z., Wu M., Li T., "Preparation and characterization of monodisperse magnetic poly(styrene butyl acrylate methacrylic acid) microspheres in the presence of a polar solvent" *J. App. Polym. Sci.*,**87**,(2003),1733.
- [33] Gu S., Shiratori T., Konno M. "Synthesis of monodisperse, magnetic latex particles with polystyrene core ",*Colloid. Polym Sci.*, **281**,(2003),1076.
- [34] Gu S., Onishi J., Kobayashi Y., Nagao D., Konno M., "Preparation and colloidal stability of monodisperse magnetic polymer particles",*J. Colloid Inter. Sci.*,**289**, (2005),419.
- [35] Buschow K. H. J., De Boer F. R., *Physics of Magnetism And Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, (2004),New York.
- [36] Klabunde K.J., *Nanoscale Materials In Chemistry*, John Wiley & Sons,Inc.(2001).
- [37] Chen J.P., Sorenson C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., *Nanophase Materials*, Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [38] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst V. L., Muller R.N., "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization,

physicochemical characterizations, and biological applications” *Chem. Rev.* **108**, (2008), 2064.

[39] Hunt C.P., Moskowitz M.B., Banerjee S.K., “Magnetic Properties of Rocks and Minerals” *Rock Physics and Phase Relations A Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union, (1995), p.196.

[40] Gao W., Sammes N.M., “An introduction to electronic and ionic materials”, World Scientific, (1999), p.138.

[41] Cornell R.M., Schertmann U., *The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, Weinheim, (1996).

[42] Kirschvink J.L., Kobayashi-Kirschvink A., Woodford B.J., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **89**, (1992), 7683.

[43] Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M.; Serna, C. J.; Roig, A.; Casas, L.; Martinez, B.; Sadiumenge, F., “Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles” *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 3058.

[44] Maurice D.R., Courtney T.H., “The physics of mechanical alloying: a first report.” *Met. Trans. A.* **21**, (1990), 289.

[45] Schaffer G.B., Cormick P.G.Mc, “On the kinetics of mechanical alloying” *Met. Trans. A.* **23**, (1992), 1285.

[46] Schaffer G.B., Forrester J.S., “The influence of collision energy and strain accumulation on kinetics of mechanical alloying”, **32**, *J. Mater. Sci.*, (1997), 3157.

[47] Can, M., M., Manyetik nanoparçacıkların fiziksel özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2005).

[48] Sun S., Zeng H., Robinson D. B., Raoux S., Rice P. M., Wang S. X., Li G., “Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 273.

[49] Redl F. X., Black C. T., Papaefthymiou G. C., Sandstrom R. L., Yin M., Zeng H., Murray C. B., O’Brien S. P., “Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale” **126**, *J. Am. Chem. Soc.*, **14**, (2004), 583.

[50] Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., “A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides”. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, (1999), 11595.

- [51] Farrell D., Majetich S. A., Wilcoxon J. P., "Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003), 11022.
- [52] Jana N. R., Chen Y., Peng X., "Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach" *Chem. Mater.* **16**, (2004), 3931.
- [53] Samia A. C. S., Hyzer K., Schlueter J. A., Qin C.-J., Jiang J. S., Bader S. D., Lin X.-M., "Ligand effect on the growth and the digestion of Co Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 4126.
- [54] Y. Li, M. Afzaal, P. O'Brien, "The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility" *J. Mater. Chem.*, **16**, (2006), 2175.
- [55] Hyeon T., Lee S. S., Park J., Chung Y., Na H. B., "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 12798.
- [56] Sun S., Zeng H., "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **124**, (2002), 8204.
- [57] Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.H., Hwang N.M., Hyeon T., "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals" *Nat. Mater.*, **3**, (2004), 891.
- [58] Park J., Lee E., Hwang N.-M., Kang M., Kim S. C., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hyeon T., "One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles" *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, (2005), 2872.
- [59] LaMer V.K., Dinegar R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 4847.
- [60] Li Z., Sun Q., Gao M., "Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-pyrrolidone: mechanism leading to Fe₃O₄" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, (2005), 123.
- [61] Langevin D., "Micelles and microemulsions", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, (1992), 341.
- [62] Paul B. K., Moulik S. P., "Uses and applications of microemulsions" *Curr. Sci.* **80**, (2001), 990.
- [63] Liu C., Zou B., Rondinone A. J., Zhang Z. J., "Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 1141.

- [64] K. Woo, H. J. Lee, J.-P. Ahn, Y. S. Park, "Sol-gel mediated synthesis of Fe₂O₃ Nanorods" *Adv. Mater.*, **15**, (2003),1761.
- [65] N. Moumen, M. P. Pileni, "New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: Comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form", *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 1867.
- [66] Schwarzer H.C., Peukert, W., "Tailoring particle size through nanoparticle precipitation", *Chem. Eng. Commun.*, **191**, (2004),580.
- [67] Massart R., Cabuil, V. "Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline medium: yield and particle size control." *J. Chim. Phys.* **84**, (1987),7.
- [68] Zhu Y., Wu Q., "Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing", *J. Nano.Res.*, **1**, (1999) 393.
- [69] Jolivet J. P., Belleville P., Tronc, E., Livage J., "Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium" *J. Clays Clay Miner.*, **40**, (1992),531.
- [70] Babes, L., Denizot, B., Tanguy, G., Le Jeune, J. J., Jallet, P., *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 212 (2), 474.
- [71] Jiang W., Yang H.C., Yang S.Y., Horng, H. E., Hung J. C., Chen, Y. C., Hong C.-Y. "Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible" *J. Magn. Magn. Mater.*, **283**, (2004),210.
- [72] Qui, X. "*Chin. J. Chem.*" **18**, (2000),834.
- [73] Morais P. C., Garg V. K., Oliveira A. C., Silva L. P., Azevedo R. B., Silva A. M. L., Lima E. C. D. "Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids" *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, (2001), 37.
- [74] Sayar F, Güven G., Piskin E., "Magnetically loaded poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) nano-particles" *Colloid Polym Sci*, **284**, (2006),965.
- [75] Liu ZL, Liu YJ, Yao KL, Ding Z.H, Tao J, Wang X "Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles" *J Mater Synth Process* **10**, (2002),2
- [76] Sun S., Zeng, H. "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **124**, (2002),8204.

- [77] Fauconnier, N., Bee, A., Roger, J., Pons, J. N. "Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium" *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100**,(1996),212.
- [78] Rosensweig R.E., Ferrohydrodynamics, Courier Dover Publications, (1997)
- [79] Sayar F., Mikroemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle MMA/AAc/PEG-MA esaslı manyetik partiküllerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2004).
- [80] Tsuruta T., Editör Mustafaev M. Polimer Kimyası, 24.Baskı, Seç Yayın Dağıtım,(2001).
- [81] Sarkar S., Adhakari M.S., Banerjee M., Konar R.S., "Thermal Decomposition of Potassium Persulfat in Aqueous Solution" *J. Appl. Polym. Sci.*,**35**, (1988),1441
- [82] Deriss M., Vidovska D., Bulk-Emulsion Polimerization of Styrene, Lund University,(2002) s.3.
- [83] Bruyn H., Gilbert R., "Induced decomposition of persulfat by vinyl acetate" *Polymer*, **42**, (2001),7999.
- [84] Stevens M.P., Polymer Chemistry An Introduction, 4th Edition, Copyright Oxford University, New York (1999).
- [85] Dougherty P.E., "The scope dynamic model for emulsion polymerization theory" *J.of Applied Polym. Sci.*,**32**,(1986),3051.
- [86] Smith W.V., Ewart R.H., "Kinetics of emulsion polymerization" *J. Chem. Phys.*,**16**,(1948),592,.
- [87] Lovel P.A., El-Asser M.S., Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, 4th, John Willey & Sons Press,(1997).
- [88] Van Den Hul H.J., Vanderhoff J.W., *J. Electro. Chem. and Inter. Electrochem.*, **37**,(1971),161.
- [89] Fitch R. M., "The homogeneous nucleation of polymer colloids" *Br.Polym.J.*,**5**, (1973),467.
- [90] Song Z., Poehlein G. W., "Particle nucleation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization: stage 1", *J. Colloid and Interface Sci.*, **128(2)**,(1989),486.

- [91] Song Z., Poehlein G. W., "Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene", *J. Colloid and Interface Sci.*, **128(2)**, (1989),501-510.
- [92] Song Z., Poehlein G. W. "Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene" *J. Polym. Sci.: Part A Polymer Chem.*,**28**,(1990),2359.
- [93] Arai M., Arai K., Saito S., "Polymer particle formation in soapless emulsion polymerization" *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*,**17**,(1979),3655.
- [94] Aslamazova T.R., "Emulsifier-free latexes and polymers on their base", *Progress in Organic Coating*, **25**, (1995),109.
- [95] Goodall A.R., Wilkinson M.C., Hearn J., "Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems" *J. Polym. Sci., Polym.Chem. Ed.*,**15**, (1977), 2193.
- [96] Bataille P., Almassi M., Inoue M., "Emulsifier-free emulsion polymerization N-Butyl Methacrylate" *J.of Appl. Polym. Sci.*,**67**, (1998),1711.
- [97] Goodall A.R., Hearn, J.,*J.Polym.Sci.* (1979),1019.
- [98] Zou D., Aklonis J. J., Salovey R. "Model filled polymers XI.synthesis of monodisperse crosslinked Polymetacrylonitrile beads", *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*,**30**,(1992),2443.
- [99] Zou. D., Derlich V., Gandhi K., Park M., Sun L., Kriz D., Lee Y.D., Kim G., Aklonis J. J., Salovey R.,"Model Filled Polymers I.Synthesis of crosslinked monodisperse polystyrene beads" *J. of Poly. Sci: Part A: Polym. Chem.*,**28**, (1990),1909.
- [100] Said M. F. Z., "Reinvestigation of electrolyte effects in the emulsion polymerization of Styrene", *Poly. Inter.*,**35**,(1994),379.
- [101] Aslamazova T., Bogdanova S.,"Polymer-monomer and polymer-polymer interactions and their effect on the stability of emulsifier-free acrylate latexes" *Colloids and Surface*, **104**,(1995),147.
- [102] Zhang M., Weng Z., Huang Z., Pan Z., "Effects of monomer polarity on MMA/BA/NaMA emulsifer-free emulsion copolymerization" *Eur. Polym. J.* **34/9**, (1998),1243.
- [103] Kim D.K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. "Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles",*Chem. Mater.*, **15**, (2003),1617.
- [104] Tiarks F., Landfester K., Antonietti M.,"Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization", *Langmuir* ,**17**,(2001),908.

- [105] Csetneki I., Faix M. K., Gyi A.S., Kova L., Ne'Meth Z., Zrinyi M., "Preparation of magnetic polystyrene latex via the miniemulsion polymerization technique", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **42**,(2004),4802.
- [106] Horak D. "Magnetic polyglycidylmethacrylate microspheres by dispersion polymerization", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, (2001),3707.
- [107] Yanase N., Noguchi H., Asakura H. Suzuta T. "Preparation of magnetic latex particles by emulsion polymerization of styrene in the presence of a ferrofluid" *J. App. Polym. Sci.*, **50**,5,(2003),765.
- [108] Cui L., Xu H., He P., Sumitomo K., Yamaguchi Y., Gu H., "Developing a hybrid emulsion polymerization system to synthesize Fe₃O₄/Polystyrene latexes with narrow size distribution and high magnetite content", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **45**, (2007),5285.
- [109] Veyret R., Delair T., Elaissari A., "Preparation and biomedical application of layer-by-layer encapsulated oil in water magnetic emulsion" *J. Magn. Magn. Mat.* **293/1**,(2005),171.
- [110] Montagne, F., Mondain-Monval, O., Pichot, C., Mozzanega, H.; Elaissari, A., "Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion", *J. Magn. Magn. Mat.*, **250**,(2002),302.
- [111] Caruso F., Susa A.S., Giresig M., Möhwald H., "Magnetic core-shell particles: preparation of magnetite multilayers on polymer latex microspheres", *Adv. Mater.*, **11**,(1999),950.
- [112] Hoffmann D., Landfester K., Antonietti M., "Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process", *Magnetohydrodynamics*, **37** (2001), 217.
- [113] Horak D., Semenyuk N., Lednický F., "Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**,(2003),1848.
- [114] Liang M., Lu J., Kovichich M., Xia T., Ruehm S.G., Nel A.E., Tamanoi F., Zink J., "Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery", *ACS Nano*, **2**,5,(2008),889.
- [115] Jun Y.-W., Seo J.-W., Cheon J., "Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences", *Acc. Chem. Res.*, **41**, 2,(2008),179.
- [116] Muhammed M., Tsakalakos T., "Nanostructured materials and nanotechnology : overview" *J.Korean Ceram. Soc.* **40**,11,(2003),1027.

- [117] Shipley J.H., Yean S., Kan A.T., Tomson M.B., "Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature", *Env. Toxi. and Chem.*, **28**, (2009), 509.
- [118] Abdullah M. and Khairurrijal, "Derivation of scherrer relation using an approach in basic physics course" *J. Nano Saintek.*, **1**, (2008), 28.
- [119] Zaitsev V.S., Filimonov D.S., Presnyakov I. A., Gambino R.J., Chu B., "Physical and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions", *J. Coll. Inter. Sci.*, **212**, (1999), 49.
- [120] Tanrısever T., "Metil Metakrilatın Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 1996.
- [121] Woo K., Hong J., Choi S., Lee H. W., Ahn P., Kim C.S., Lee S. W., "Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles", *Chem. Mater.*, **16**, (2004), 2814.
- [122] Sun S., Zeng H., Robinson D.B., Raoux S., Rice P.M., Wangand S.X., Li G., "Monodisperse MFe₂O₄ (M) Fe, Co, Mn nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 273.
- [123] Fischer B., Hukeb B., Luckeb M, Hempelmann R., "Brownian relaxation of magnetic colloids" *J. of Magn and Magn Mater.*, **289**, (2005), 74.
- [124] Kim D.K., Zhang Y., Voit W., Rao K.V., Muhammed M., "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles" *J. of Magn and Magn Mater.* **225** (2001) 30.
- [125] Kolthoff I.M., Medalia A.I., Raaen H.P., "The Reaction between ferrous iron and peroxides. IV. reaction with potassium persulfate" *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (4), (1951), 1733.
- [126] Bataille P., Van B. T., Pham Q. B., "Emulsion polymerization of styrene. II. Effect of Ag(I) and Fe(II) on the polymerization of styrene initiated by potassium persulfate" *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edit.*, **20**, (1982), 811.
- [127] Chiu T.P., Don T.M., "Thermal degradation behavior of PMMA synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization with a Cu⁺²/HSO₃⁻ redox system" *J. App. Polym. Sci.*, **111**, (2009), 388.
- [128] Block P.A., Brown R.A., Robinson D., "Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation "Proceed. of the Fourth Intern. Confer. on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (2004)

[129] Liang C., Lai M-C., "Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation" *Env. Eng..Sci.*,**25**,(2008),1071.

[130] Tanrisever T., Okay O., Sönmezoğlu İ., "Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of metyhl methacrylate"*J. of Applied Poly. Sci.*,**61**,(1996),485.

[131] Oka T. Omoto I., Kawaguchi H., Wakai W.," Particle having magnetic material incorporated therein, process for producing the same, particle for immunoassay and method of immunoassay", European Patent, 1 617 220 A1.

[132] Can S., Tanrisever T., "A new investigation with the salting out effect on emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate", *J. App. Polym. Sci.*,**103**,(2007),2494.

[133] Nomura M., Harada M., Eguchi W., Nagata S.,"Effect of stirring on the emulsion polymerization of styrene",*J. App. Polym. Sci* ,**16**,4,(1972),835.