

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEYİ POLİMER KAPLI MAGNETİT NANO TANECİKLERİN YENİ BİR
YÖNTEMLE TEK BASAMAKTA ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif Can BELLİKAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEYİ POLİMER KAPLI MAGNETİT NANO TANECİKLERİN YENİ BİR
YÖNTEMLE TEK BASAMAKTA ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Elif Can BELLİKAN
(509101056)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101056 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Elif Can BELLİKAN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“YÜZEYİ POLİMER KAPLI MAGNETİT NANO TANECİKLERİN YENİ BİR YÖNTEMLE TEK BASAMAKTA ELDE EDİLMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Niyazi BIÇAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2013**

Aileme ve Aşkima,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a ve danışman hocam Prof. Dr. Okan Sirkecioğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benimle bilgilerini paylaşan Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarını aldığım Yağcı Grup, Turan Grup, Gürkan ve Hızal Grup laboratuvar çalışanlarına, destek ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği andan itibaren benim için uğraşan, her konuda yardımını ve desteğini gördüğüm, hep hayatımda olmasını dilediğim Adnan Şahin'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayat boyunca yanımda olup tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen aileme gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Mayıs 2013

Elif Can Bellikan
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	5
2.1 Kontrollü Yaşayan Polimerleşme Teknikleri	5
2.1.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu	5
2.2 Blok Kopolimerler.....	7
2.2.1 Amfifilik blok kopolimerler	7
2.3 Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler	8
2.3.1 Atomların manyetizması	8
2.3.2 Maddelerin manyetik özellikleri	10
2.3.2.1 Paramanyetik maddeler	11
2.3.2.2 Diyamanyetik maddeler	11
2.3.2.3 Ferromanyetik maddeler	11
Curie sıcaklığı	11
Histeresis eğrisi	12
2.4 Magnetik Nanopartiküllere Giriş	13
2.4.1 Mıknatıs (Magnet) nedir?	13
2.4.2 Magnetit'in kristal yapısı	14
2.4.3 Magnetit nanopartiküller	14
2.4.4 Magnetit nano sıvılar ya da ferrosıvılar	14
2.4.4.1 Magnetoreolojik sıvılar	15
2.5 Magnetik Nanopartiküllerin Uygulamaları	17
2.5.1 Biyomedikal uygulamaları	17
2.5.1.1 Hipertermi tedavisi	17
2.5.1.2 Hedefli ilaç taşınması	17
2.5.1.3 Manyetik rezonans görüntüleme	19
2.5.1.4 Biyoayırım.....	19
2.5.2 Endüstriyel uygulamaları	19
2.5.3 Çevresel uygulamaları.....	20
2.6 Magnetik Nanopartikül Sentez Yöntemleri.....	20
2.6.1 Birlikte çöktürme yöntemi	21
2.6.2 Mikroemülsiyon	21
2.6.3 Termal dekompozisyon	23
2.6.4 Hidrotermal sentez	24
2.7 Magnetik Nanopartikül Yüzeylerinin Kaplanması.....	24

2.7.1 Soy metallerle kaplama	26
2.7.2 Silika kaplama	27
3. DENEYSEL	31
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	31
3.2 Kullanılan Aletler	31
3.2.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR)	31
3.2.2 FT-IR spektrometre	31
3.2.3 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	31
3.2.4 Sonikatör.....	32
3.3 Polimerlerin ve Blok Kopolimerlerin Sentezi	32
3.3.1 ATRP yöntemiyle Poli(Glisidil metakrilat)’ın sentezi	32
3.3.2 ATRP yöntemiyle Polistiren’in sentezi	32
3.3.3 ATRP ile hazırlanmış Poli(Glisidil metakrilat) içeren PS-b-PGMA blok kopolimerinin sentezi	33
3.4 Poli(Glisidil Metakrilat)’ın Hidrolizi	33
3.5 PS-b-PGMA’nın Hidrolizi.....	33
3.6 Elde Edilen Magnetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	34
3.6.1 Çevresel taramalı elektron mikroskobu (ESEM)	34
3.6.2 Işık saçılım spektrometresi (DLS).....	34
3.6.3 Titreşimli örnek manyetometre (VSM)	34
3.6.4 Termal gravimetrik analiz (TGA)	34
3.7 Nano Boyutlu Magnetik Partiküllerin Sentezi	34
3.7.1 Organik çözücünde P(DHPM) kaplı magnetik nanopartiküllerin sentezi	34
3.7.2 Mini emülsiyon yöntemiyle PVA kaplı magnetik nano partiküllerin sentezi.....	35
3.7.3 PS-b-P(DHPM) içeren çekirdek-kabuk (core-shell) tipinde magnetik nano taneciklerin ters mikroemülsiyon yöntemiyle sentezi	35
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	37
4.1 Glisidil Metakrilat Homo Polimerinin Sentezi ve Hidrolizi.....	37
4.2 Polistiren-Glisidil Metakrilat Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Hidrolizi	39
4.3 Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu	42
4.4 Poli(2,3-di hidroksi propil metakrilat)-manyetit nano tanecikleri	44
4.5 PS-b-PDHPM içeren çekirdek-kabuk tipindeki magnetit nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu	47
4.6 Polistiren-Glisidil Metakrilat Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Hidrolizi	50
4.7 Magnetit Nanotaneciklerin Termogravimetrik Analizleri (TGA).....	52
4.8 Yorumlar	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

PS	: Polistiren
P(DHPM)	: Poli(2,3-di hidroksi propil metakrilat)
PGMA	: Poli(glisidil metakrilat)
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
DMF	: Dimetil Formamid
THF	: Tetrahidrofuran
CRP	: Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MNP	: Magnetik Nano Partikül
MR	: Magneto Reolojik
PVA	: Poli(vinil alkol)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : Polimer kaplanmış magnetit nanotaneciklerinin boyutsal ve mıknatıslanma özellikleri.....	52
Çizelge 4.2 : Polimer kaplı magnetit nanotaneciklerinin TGA verileri... ..	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Fenton reaktifi ile polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma.	2
Şekil 2.1 : ATRP'nin genel mekanizması.	6
Şekil 2.2 : Q yüklü elektronun atom çekirdeği etrafındaki hareketi.	8
Şekil 2.3 : 800.000 amper-devir/m'lik sabit bir manyetik şiddetteki Fe numunesi. ..	12
Şekil 2.4 : Bir demir numunesinin mıknatıslanma ve histeresis eğrisi.	13
Şekil 2.5 : Serbest haldeki (depolarize) (a), Manyetik alan içerisindeki (polarize) (b) magnetik nano parçacıklar.	14
Şekil 2.6 : Sürücü koltuğu blok diyagramı [32]	16
Şekil 2.7 : DCC oluşumu (a) ve Magnetik nanopartiküllerin yüzeyine DCC ile ilaç bağlanması (b).	18
Şekil 2.8: S/Y, Y/S mikroemülsiyonları [55]	22
Şekil 2.9 : Mikroemülsiyon yönteminin aşamaları.	22
Şekil 2.10 : Fe(acac) ₃ (a), Fe(acac) ₃ 'ün uzun alkoller varlığında ısıtılması ile Fe ³⁺ 'nın Fe ²⁺ 'ye indirgenmesi.	27
Şekil 2.11 : Fe(OH) ₃ nano taneciklerinin dış yüzeyinin Na ile kaplanmış hali	29
Şekil 3.1 : Blok kopolimerlerden magnetik nanopartikül elde edilmesi için kullanılan düzeneğin şematik görünüşü	36
Şekil 4.1 : GMA homopolimerinin (a) ve GMA'nın hidroliz ürünü (PDHPM)'nin (b) 1H-NMR spektrumu	38
Şekil 4.2 : P(GMA)'nin (a) ve hidroliz ürününün (PDHPM) (b) FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.3 : Bakır katalizli ATRP yöntemiyle PS-b-(GMA)'nın sentezi	39
Şekil 4.4 : PS ve PS-b-P(GMA)'nın GPC eğrileri.	40
Şekil 4.5 : PS-b-P(GMA) blok kopolimerinin 1H-NMR spektrumu.	40
Şekil 4.6 : Polistirenin (a), PS-b-P(GMA) blok kopolimerinin (b), PS-b-PDHPM'nin (c) FT-IR spektrumları	41
Şekil 4.7 : PVA-manyetit nanotaneciklerin Fenton reaktifi ile elde edilmesi	43
Şekil 4.8 : Ticari PVA'nın (%87-90 hidrolize edilmiş) (a), PVA-magnetitin FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.9 : PVA kaplı manyetik nanopartiküllerin dinamik ışık saçılımı (DLS).	44
Şekil 4.10 : PVA kaplı (a), P(DHPM) kaplı (b) ve PS-b-P(DHPM) içeren tanecik- kabuk tipindeki (c) magnetik nanopartiküllerin ESEM fotoğrafları	45
Şekil 4.11 : PGMA'nın hidroliz ürünü PDHPM ile gerçekleştirilen suda redispers edilebilen manyetit nanotaneciklerinin elde edilmesi.	46
Şekil 4.12 : PDHPM'nin (a) ve PDHPM-manyetit ürününün FT-IR spektumu (b)..	46
Şekil 4.13 : PGMA kaplı magnetik nanopartiküllerin dinamik ışık saçılımı (DLS) .	47
Şekil 4.14 : PS-b-P(GMA)'nın hidroliz ürünü PS-b-PDHPM içeren tanecik- kabuk yapısındaki magnetit nanotaneciklerinin elde edilmiş şeması.	48
Şekil 4.15 : PS-b-PDHPM'nin (a) ve bu polimeri içeren çekirdek-kabuk yapısındaki magnetitin (b) FT-IR spektrumları.	49

Şekil 4.16 :	PS-b-P(DHPM) içeren tanecik-kabuk tipi magnetit'in DLS eğrisi.	49
Şekil 4.17 :	PVA-magnetit'in genel görünümü (a), mıknatısla manyetize olması (b), mıknatıs kutupları üzerinde toplanması (c).	50
Şekil 4.18 :	Manyetitin PVA (a) ve PDHPM (b) ile oluşturduğu nano kompozitlerin mıknatıslanma eğrileri (-1000-1000 Oe).	51
Şekil 4.19 :	PS-b-PDHPM tanecik kabuk tipindeki nano kompozitlerin mıknatıslanma eğrisi (-1000-1000 Oe).	52
Şekil 4.20 :	PVA-manyetit'in TGA eğrisi	53
Şekil 4.21 :	PDHPM-manyetit'in TGA eğrisi	53
Şekil 4.22 :	PS-b-PDHPM-manyetit'in TGA eğrisi	54

YÜZEYİ POLİMER KAPLI MAGNETİT NANO TANECİKLERİN YENİ BİR YÖNTEMLE TEK BASAMAKTA ELDE EDİLMESİ

ÖZET

Magnetit Fe_3O_4 kimyasal yapısına sahip doğada doğal olarak bulunan bir demiroksittir. Kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahip olması ve laboratuvar ortamında sentezinin oldukça kolay hale gelmesi nedeni ile son yıllarda uygulama alanları oldukça artmıştır ve araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmeye başlamıştır.

Manyetit nanopartiküller hipertermi tedavisi, hedefli ilaç taşınması, manyetik rezonans görüntüleme, biyoseparasyon gibi biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere mühendislik alanlarında ve teknolojik sistemlerde kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda manyetit nanopartiküllerin ıslak kimyasal yöntemlerle sentezlenmeye başlaması ile bu partiküllerin uygulama alanları giderek artmıştır.

Manyetit nanopartiküllerin istenilen yapıda ve boyutta sentezinin gerçekleştirilebilmesi bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının yüksek alkoller varlığında muamelesi sayılabilir. Bu yöntemle magnetit nanopartiküllerin 10-20 nm aralığında sentezlenebileceği söylenmiştir. Ancak bu yöntem ortamdaki hidroksil iyonlarının ve demir oksitin dengelenmemiş stokiometrisine oldukça bağlıdır.

İkinci yöntem olarak yüksek sıcaklıkta Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi söylenebilir. Bu yönteminin ortaya koyduğu mekanizma henüz tam olarak anlaşılamamış olmakla beraber literatürde bu yöntemle yapılmış bir çok manyetit nanopartikül yer almaktadır.

Bunların yanı sıra magnetit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve manyetit nanopartiküllerin organik maddelerle veya polimerlerle kaplanması halen daha araştırmacılar tarafından ilgi duyulan ve gelişmeye açık yöntemlerdir. Literatürde bu yöntemlerle ilgili oldukça fazla reçete yer almaktadır.

Bu çalışmada ATRP yöntemiyle sentezlenen P(GMA)'nın , PS-b-P(GMA)'nın asit ile hidroliz edilmesi incelenmiş ve elde edilen hidroliz ürünleri ile manyetit nanopartikül sentezi yapılmıştır. Ayrıca PVA ticari polimeri ile de manyetit nanopartikül sentezi yapılmıştır. P(GMA)'nın hidroliz ürünü PDHPM kaplı manyetit nanopartikül sentezi organik çözücüde gerçekleştirilmiş ve oluşan manyetit nanopartikülün suda redisperse olduğu görülmüştür. PS-b-P(GMA)'nın hidroliz ürünü PS-b-PDHPM ile tanecik-kabuk tipinde manyetit nanopartikül sentezi invers emülsiyon ortamında (Toluen/Su) gerçekleştirilmiş ve oluşan manyetit nanopartikülün DMF çözüsünde dispers olabildiği görülmüştür.

Son olarak PVA kaplı manyetit nanopartikül sentezi ise sürfaktan varlığında suda gerçekleştirilmiş ve oluşan manyetit nanopartikülün suda redisperse olduğu görülmüştür.

FT-IR spektrumları elde edilen manyetit nanopartiküllerin yapısında manyetit bulunduğunu göstermiştir.

Yapılan ESEM analizi sonucunda manyetit nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu görülmüş ve DLS analizi ile taneciklerin ortalama çapları, polidispersiteleri belirlenmiştir. Buna göre PDHPM kaplı manyetit nanopartiküllerin ortalama tanecik çapları 167 nm, polidispersiteleri 0.164, PS- PDHPM içeren tanecik-kabuk tipindeki manyetit nanopartiküllerin ortalama tanecik çapları polidispersiteleri belirlenmiştir. Buna göre PDHPM kaplı manyetit nanopartiküllerin ortalama tanecik çapları 167 nm, polidispersiteleri 0.164, PS-PDHPM içeren tanecik-kabuk tipindeki manyetit nanopartiküllerin ortalama tanecik çapları 260,3 nm, polidispersiteleri 0.236, PVA kaplı manyetit nanopartiküllerin ortalama tanecik çapı 70,8 nm, polidispersiteleri 0.271 bulunmuştur.

Elde edilen manyetit nanopartiküllerin titreşimli örnek manyetometre analizleri yapılmış ve buradan doyum manyetizasyonları, koersiviteleri ve ağırlıkça Fe_3O_4 yüzdeleri hesaplanmıştır. PDHPM kaplı manyetit nanopartiküllerin doyum manyetizasyonu 44.5 emu/g, ağırlıkça Fe_3O_4 yüzdesi %49.4, PS-PDHPM içeren tanecik-kabuk tipindeki manyetit nanopartiküllerin doyum manyetizasyonu 3.1 emu/g, ağırlıkça Fe_3O_4 yüzdesi %3.4 ve PVA kaplı manyetit nanopartiküllerin 12.7 emu/g, ağırlıkça Fe_3O_4 yüzdesi %14.1 bulunmuştur. PDHPM kaplı manyetit nanopartikülün koersivitesi 50 Oe bulunmuş, diğer iki manyetit nanopartikülün koersivitesi ise sıfır (0)'a yakın bulunmuştur.

A NEW METHOD FOR PREPARING POLYMER CAPSULATED MAGNETIC NANOPARTICLES IN ONE POT

SUMMARY

Magnetite is a naturally occurring mineral having formula, Fe_3O_4 . It shows strong magnetization abilities comparable with those of superparamagnetic metal alloys such as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Not being oxidable, magnetite is superior to the other magnetic materials. Since its laboratory synthesis from Fe(II) /Fe(III) mixtures by coprecipitation of their hydroxides, the synthetic magnetite has found great interest due to its widespread application in various fields.

From application point of view, the magnetite powder in nanosize has broader use in magnetic data memory devices, in loudspeakers, laser printing, magnetic resonance imaging (MRI), hyperthermia therapy, targeted drug delivery, bioseparation and electromagnetic shielding coatings etc.

Preparation of magnetite nanoparticles (MNPs) however, needs special attention while preparing by wet chemical methods, due to high coalescence tendency of the preformed nanoparticles. Nevertheless, recent developments in the area have shown that MNPs even with 10-20 nanometers of sizes can readily be attained. Among those dropwise addition of the solution of Fe(III) /Fe(II) mixtures and reaction of Fe(III) salt with high boiling alcohols worth to mention. Apparently the first approach depends on unbalanced stoichiometry of hydroxyl ion and iron oxides.

In the second approach magnetite formation takes place by partial reduction of Fe(III) to Fe(II) at the temperatures around 200°C . Although the mechanism has not been clearly disclosed yet, most probably Fe(II) formation occurs by oxidation of OH group of the alcohol.

However, why the precipitation of the oxides takes place in a such combination is not well understood yet. There appears a number of new procedures in the literature for fabrication of MNPs and their stable in oil and water dispersions. For instance, excellent and stable dispersions of oleic acid stabilized oil dispersions have been commercialized in small scales.

Despite those significant developments in nano size magnetite synthesis, covalent modification of the particle surfaces is still a challenging that needs further development.

Coating of magnetite nanoparticles with organics especially essential for medical applications. This is due to biological incompatibility of naked MNPs. In this respect there are few successful methods of coating of magnetic nanoparticles. Zhang group reported coating of MNPs via atom transfer radical polymerization (ATRP) method using surface bound chloropropionic acid as initiator. Although, a thick polystyrene layer is formed at the end of this process the resulting nanoparticles are not well redispersible and suffers from further oxidation of the magnetic core.

In another successful coating process described by Chu group, MNPs have been prepared in an inverse micro emulsion system consisting of methacrylic acid /N,N-methylene bis acrylamide and bis (2-ethyl hexyl sulfosuccinate) as emulsifier. Polymerization of the monomers in this emulsion directly give polymer coated magnetite nanoparticles.

Emulsion polymerization of styrene in the presence of ironoxide nanoparticles has been demonstrated by Asher group to give polystyrene nanospheres with magnetic particles inside. Moreover, precious metal coating has been considered much more useful and bio-compatible in medical applications. O'Connor and co authors, published a method for preparing gold coated magnetic nanoparticles in one step. In their process FeCl_3 solution in N-methyl pyrrolidinone is edited to sodium naphthalene solution at room temperature. Thereafter benzyl pyridine capping agent is edit at elevated temperature. Gold coating is then created by addition of 4-chloro auric acid in N-methyl pyrrolidinone. Gold coating of MNPs is of special interest due to easy reaction of the gold layer with thiol end functional molecules or macromolecules.

Inverse micro emulsion method reported is based on the reduction of FeSO_4 by NaBH_4 in oil in water system using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as surfactant and butanol as co-surfactant. In the presence of octane as continuous phase addition of tetra-chloro auric acid has been demonstrated to give gold coated iron nanoparticles.

Coating of magnetic with a silica shell has been studied by few groups. One common approach for the silica coating is formation of silica nanoparticles by Stöbers sol-gel process in the presence of MNPs using TEOS (Tetraethoxysilane) and water. Hydrophilic surfaces of resulting particles allows further modification. As mentioned above, despite those significant developments coating of magnetic nanoparticles is still in it's infancy and needs further investigations.

In this work, we have studied preparing of polymer coated MNPs in one pot. The method investigated is aimed at concomittant formation and coating of MNPs.

Our new methodology is simply based on instanteneous crosslinking of polyvinyl alcohol (PVA) with Fenton reagent in aqueous solution at room temperature. In this reaction Fe(II) is oxidized to Fe(III) while an OH radical is forming from hydrogen peroxide. Proton abstraction of the OH radical from PVA backbone yields macroradicals combination of which results in instanteneous crosslinking, so that Fe(III) salt formed remains entrapped within the crosslinked polymer matrix. It was shown that a proper choice of Fe(II) / H_2O_2 molar ratio gives PVA coated iron salt mixture in 2 / 1 Fe(III) / Fe(II) molar ratio. Final treatment of this heterogenous mixture with ammonia gives PVA coated magnetite particles in submicron sizes, mostly being in 300-550 nm size.

In our ongoing works this chemistry was exploited for preparing nanosizes magnetite nanoparticles tightly coated with PVA glycidol functional acrylic polymer.

For preparing polymer coated MNPs, in this work commercial PVA, poly(2,3-di hydroxy propyl methacrylate) P(DHPM) and polystyrene-b-P(DHPM) were used. PHPM and the block copolymers were prepared in well defined structures using ATRP technique.

Magnetite formation was carried out in homogeneous solution for the case with PDHPM, whereas mini-emulsion system was used for the case with PVA. We have

obtained stable solution/dispersions in each case. To isolate MNPs from the mixtures, we have used thermal aging or magnetic separation techniques.

Inverse emulsion system (water in oil) was employed for the case of the block copolymers using Span 80 as emulsifying agent. This process yielded core-shell MNPs containing 3,1 percent of magnetite.

Among those the material obtained using PVA coating material has shown to be only partially hydrophilic, but not redispersible in any organic solvent or their mixtures. ESEM pictures shows that the particle sizes are in 17-19 nm size range. It's magnetization behavior examined by VSM (Vibration Sample Magnetometer) technique revealed that, the sample containing 14.1 % magnetite shows no detectible coercivity, which is agreement with their sizes.

The magnetite material prepared in the presence of PDHPM has a partial size range of 19-29 nm as inferred from ESEM pictures. This material was found to be easily redispersible in water although it has the highest magnetite content (49.1%). Although it has showed a reversible magnetization curve it represented a slight coercivity around 50 Oe.

The material obtained from the block copolymer (PS-b-PDHPM) showed a low but reversible saturation magnetization around 3,4 emu/g, but no detectable coercivity. This result is in agreement with their sizes inferred from ESEM pictures (24-38 nm).

As a result Fenton reaction can be applicable in preparing both hydrophilic and hydrophobic magnetite nanoparticles entrapped within polymer matrixes in one reaction flask which has not been reported so far.

The simple strategy presented in this work can easily be employed for preparing polymer compatible or bio-compatible magnetite nanoparticles. Although magnetite nanoparticles derived from PVA is not easily redispersible, its further surface modification with suitable monomers or low molecular weight organics may be used to impart redispersibility and bio-compatibility. The resulting material might be used in medicine for hyperthermia therapy or so on.

As a result Fenton reagent is a versatile tool for preparing magnetite nanoparticles entrapped in suitable polymers or block copolymers having hydroxyl side groups. The procedure is attractive due to its starting from commercially available or readily attainable polymer materials and its simplicity of process.

1. GİRİŞ

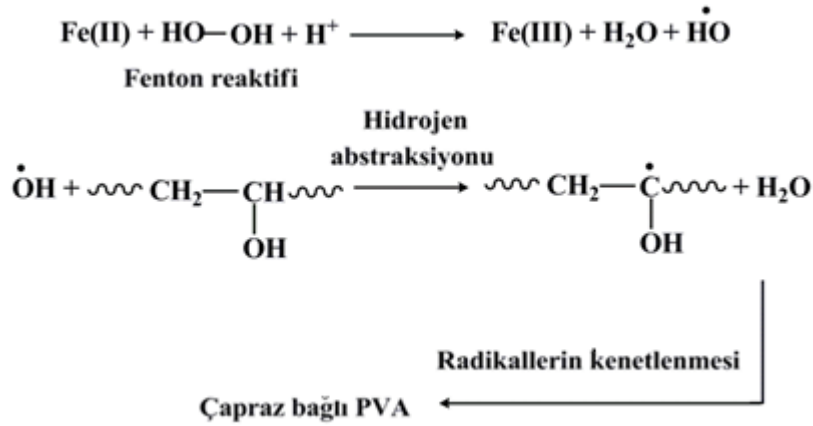
Magnetit Fe_3O_4 moleküler bileşiminde olup buradaki demir iyonlarının ikisinin +3 birinin +2 değerlikli olduğu bilinmektedir. Doğada da bulunabilen bu maddenin mıknatıslık özelliğine sahip diğer maddelere kıyasla önemli bir üstünlüğü daha ileri bir oksidasyona uğramamasıdır. Bilgisayarlarda bilgi depolayıcı olarak kullanılıyor olmasının yanı sıra tıp, mühendislik, elektronik, otomotiv gibi çok geniş alanlarda kullanılması sebebiyle magnetite olan ilgi hem endüstriyel hem de akademik alanda hep artarak devam etmiştir. 1990 lı yıllara kadar doğadan elde edilen magnetit kullanılmaktaydı. Fakat doğal magnetitin malzeme haline dönüştürülmesi için bunun çok özel değirmenlerde parçalanarak ufaltılması oldukça zor ve pahalı işlemleri gerektirdiğinden özellikle bilgisayar amaçlı uygulamalarda kullanılacak magnetitin çok iyi öğütülmesi ancak yüksek teknoloji kullanan firmaların tekelinde idi.

Ancak nano partikül tekniğinde meydana gelen gelişmelerin yanı sıra magnetitin 1980'li yıllarda demir tuzlarından itibaren sentetik olarak elde edilebileceğinin ortaya çıkmasından sonra magnetitin doğadan elde edilmesi yerine sentetik olarak üretilmesine yönelinmiştir. Magnetitin nano tanecik halinde üretilmesi diğer nano tanecik üretimlerine kıyasla daha zor bir işlem sayılabilir. Bunun nedeni magnetik taneciklerin birbirlerini çok kuvvetli çekmeleri sebebiyle normal dispersiyon ortamlarında nano değil mikron büyüklüğünde taneciklerin oluşmasıdır. Fakat son on yıl içindeki gelişmeler bu zorluğun aşılabileceğini ortaya koymuştur. Bu anlamda en çarpıcı gelişme oleik asit varlığında magnetit nanotaneciklerin elde edilmesidir ki burada oluşan ürün pek çok organik çözücüde tamamen çözünmektedir. Ayrıca yine yakın zamandaki çalışmalar dengelenmemiş stokiyometri (unbalanced stoichiometry) yöntemi ile de magnetitin nano tanecik veya kuantum noktası (quantum dots) halinde elde edilebileceğini göstermiştir.

Bu konudaki en önemli eksiklik biyo malzeme veya kompozit elde etmek için magnetit nano taneciklerinin yüzeylerinin organiklerle modifiye edilmesidir. Bu alandaki yoğun çalışmalar devam etmektedir. Özellikle biyo uyumluluğu sağlamak üzere altın kaplama ve yüzeyine tiyollerle modifiye etme en basit yöntemlerdendir.

Bunun dışında magnetit yüzeyini içinde dispers edilen polimerin sonradan çapraz bağlanmayla kaplama konusunda literatür bilgileri mevcuttur. Ancak biyo uygulamalarda bu türlü sonradan kaplama işlemlerinin yeterince başarılı olamadığı ve magnetitin kaplandığı polimerin içinden dışarı sızdığı (leakage) anlaşılmıştır. Dolayısı ile magnetit nano tanecik yüzeylerinin bir polimer veya organik tabakayla kaplanması geliştirilmeye muhtaç ve daha fazla araştırılması gereken bir konu olarak ortada durmaktadır.

Bu çalışmada yüzeyi polimerle kaplanmış magnetit nano taneciklerini elde etmek için yepyeni bir yöntem ortaya konulmuştur. Bu yeni yöntemin temel ilkesi hidroksi yan grupları içeren polimer ve kopolimerlerin Fenton reaktifi ile çapraz bağlanmasına dayanmaktadır. Bilindiği gibi Fenton reaksiyonu Haber-Weis çeviriminin özel bir hali olup asit ortamda Fe(II)'nin hidrojen peroksidi parçalayarak bir radikal oluşturup Fe(III)'e yükseltgenmesine dayanır. Burada meydana gelen hidroksil radikalleri polimerin hidroksi grubu içeren yan gruplarından hidrojen sökerek (hydrogen abstraction) karbon radikalleri oluşturur. (Şekil 1.1)



Şekil 1.1 : Fenton reaktifi ile polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma.

Bu radikallerin kenetlenmesi ile polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma meydana gelir. Bu özellik ilk kez grubumuzca PVA çözeltisi üzerinde denenmiş ve çok ani bir şekilde çapraz bağlanmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

Çalışmada bu reaksiyonun hidroksi grubu içeren polimer çözeltilerinde veya dispersiyonlarında gerçekleştirilmesi ve o anda (in-situ) nano taneciklerin oluşması

hedeflenmiştir. Burada yüzey kaplayıcı polimer olarak PVA, P(GMA)'nın hidrolizinden elde edilen 2,3-di hidroksi propilmetakrilat polimeri (P(DHPM)) ve bu polimerin stiren ile blok kopolimerleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin elde edilmesi için ATRP yöntemiyle önce stiren polimerleştirilmiş, elde edilen polimer makro başlatıcı olarak kullanılarak GMA bloğu eklenmiştir.

Elde edilen blok kopolimerdeki GMA üniteleri asit hidrolizine uğratarak yapıları iyi tanımlanmış (well-defined) amfifilik blok kopolimerler elde edilmiştir. Bu çalışmada polimerlerle kaplı magnetit elde etmek için üç farklı yöntem uygulanmıştır. Her üç yöntemde de Fenton reaktifi Fe(II)/ H₂O₂ oranı 3/2 olacak şekilde kullanılmış, böylece önce çapraz bağlı polimer içinde hapsolmuş Fe(II)-Fe(III) karışımı meydana getirilmiştir. Son aşamada ise amonyak muamelesi ile bu karışımlar Fe₃O₄'e (magnetit) dönüştürülmüştür.

Birinci yöntemde daha önce grubumuzca yapılan bir başka çalışmadan farklı olarak burada PVA'nın sulu çözeltisinde ve sürfaktan varlığında (20 etoksilli oleat) Fenton reaksiyonu yardımıyla suda dispers olabilen magnetit nano partiküller sentezlenmiştir.

İkinci yöntemde ise yukarıda sözü edilen 2,3-di hidroksi propilmetakrilat polimerinin (P(DHPM)) su-dioksan karışımında, sürfaktan kullanılmaksızın Fenton reaktifi üzerinden tamamen homojen nano tanecik dispersiyonu elde edilmiştir.

Üçüncü yöntemde blok kopolimerler ters mikroemülsiyon (inverse microemulsion) yöntemi kullanılarak toluen içinde su (water in oil) ortamında Fenton reaksiyonu ile çapraz bağlanmaya uğratılmıştır. Yine amonyak muamelesi sonunda hidroksi gruplu polimerin magnetit nano taneciklerine sarıldığı ve polistiren saçaklarının bulunduğu core-shell (çekirdek-kabuk) yapıları elde edilmiştir. Elde edilen ürünler bilinen spektroskopik tekniklere ilaveten DLS, ESEM ve manyetizasyon ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Kontrollü Yaşayan Polimerleşme Teknikleri

Polimer kimyasında, polimerlerin molekül ağırlıklarının ve polidispersitelerinin kontrolünün sağlanması ve aynı zamanda polimer zincirlerinin bileşimi, yapısı ve fonksiyonelliğinin de iyi olması oldukça önemlidir. Bütün bu hedeflere ulaşmak için kontrollü yaşayan polimerleşme teknikleri en tercih edilen yöntemlerdir [1,2].

Kontrollü yaşayan polimerleşme yöntemleri içinde anyonik, katyonik, halka açılma metatez polimerizasyonu veya grup transfer polimerizasyonlarında neme ve/veya havaya duyarlı katalist sistemler kullanıldığı için özel reaksiyon şartlarını gerektirir ki bu da endüstriyel uygulama alanlarını daraltır [1].

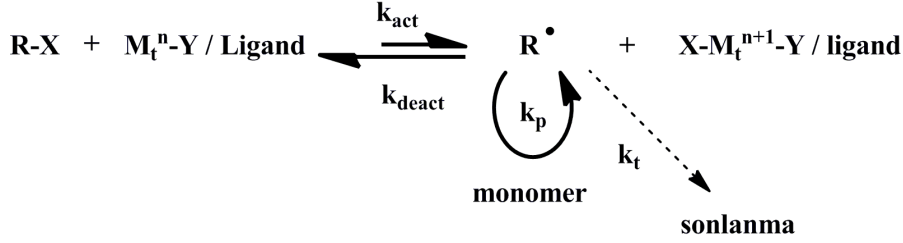
Diğer bir kontrollü yaşayan polimerleşme yöntemi olan raft (reversible addition and fragmentation chain transfer) ise neme veya diğer safsızlık koşullarına daha toleranslı olduğu için ticari önemi oldukça fazladır. Ancak bu yöntemde de büyüyen radikaller bimoleküler prosesler tarafından difüzyon kontrollü sonlanmaya uğrayabilirler [1,3]. Ayrıca raft prosesindeki zincir transfer ajanlarının ortamda istenmeyen yan reaksiyonları da gelişebilir.

ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) yöntemi ise hem sonlanma reaksiyonlarının hem de zincir transfer reaksiyonlarının oluşumunu kısıtlayan bir kontrollü yaşayan polimerleşme tekniği olarak son yıllarda çeşitli akademik ve endüstriyel uygulamalarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir [1-3].

2.1.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu

ATRP yöntemi ilk defa 1995 yılında ayrı ayrı Sawamoto, Matyjaszewski ve Wang tarafından bulunan bir polimerleşme tekniği olarak kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metotları içinde oldukça önemli bir yere sahiptir [4,5]. Bir ATRP sistemini farklı geçiş metalleri, transfer edilebilir bir alkil halojenüre sahip başlatıcılar, uygun ligandlar ve monomerler oluşturur. ATRP, stiren, akrilat, metakrilat gibi büyüyen radikalleri stabilize olan çeşitli monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılmaktadır [6,7]. Şekil 2.1'de R-X bağının homolitik

kırılmasıyla başlatıcıdan ayrılan bir halojen atomu Cu(I) kompleksini yüksek oksidasyona uğratmasıyla bir $R\cdot$ radikali ve Cu(II) kompleksi oluşumuna sebebiyet verir.



Şekil 2.1 : ATRP'nin genel mekanizması.

Böylelikle açığa çıkan serbest radikalın kontrollü bir şekilde monomer moleküllerine katılmasıyla polimerizasyon başlar ve daha fazla monomer ilavesiyle polimerizasyon ilerler. Bu iki aşama polimerizasyonun ilk basamağını oluşturur. Radikallerin birbirleriyle reaksiyon vermesi gibi durumlarda ise polimerizasyon sonlanır. Bu aşamada polimerizasyonun ikinci basamağını oluşturmaktadır. Ancak reaksiyon şartları iyi kontrol edilebildiği için ve radikal konsantrasyonu çok düşük olduğu için sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilir düzeydedir [8,9].

ATRP'de bakırın yanı sıra Fe, Ni, Ru, Pd, Pt gibi başlıca geçiş metalleride kullanılmaktadır. Ancak Cu diğerlerinden daha ucuz olması ve ATRP de daha etkin olmasından dolayı en sık kullanılan katalist sistemdir [10]. ATRP'nin en önemli ögesi geçiş metal katalizörüdür denebilir.

ATRP yönteminde polimerizasyonun başlama aşamasında başlatıcının tamamen tükendiği ve kısa sürede düşük molekül ağırlığı dağılımı için dengeye gelindiği kabul edilir.

ATRP'de bakırın yanı sıra Fe, Ni, Ru, Pd, Pt gibi başlıca geçiş metalleride kullanılmaktadır. Ancak Cu diğerlerinden daha ucuz olması ve ATRP de daha etkin olmasından dolayı en sık kullanılan katalist sistemdir [10]. ATRP'nin en önemli ögesi geçiş metal katalizörüdür denebilir.

ATRP'de çoğalma hızını azaltmak için genellikle çözücü ilavesi tercih edilir. Çözücü olarak genellikle benzen, toluen gibi apolar çözücüler kullanılır [11].

2.2 Blok Kopolimerler

Blok kopolimer, kimyasal yapısı farklı iki ya da daha fazla homopolimer zincirinin uçlarından birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan lineer ya da lineer yapıda olmayan makro moleküllerdir [12].

Blok kopolimerler birbirine eklenen zincir sayısına göre AmBp diblok ,AmBpAm triblok, AmBpAmBp tetra blok vb. olarak adlandırılırlar.

Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır [12,13].

Blok kopolimerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezleri gereken fonksiyonel kontrol sınırlı olduğundan zor hatta imkansız kabul edilmiştir. Bundan dolayı son yıllarda kontrollü/yaşayan polimerizasyon sentez yöntemleri blok kopolimer sentezinde tercih edilmektedir [14]. Bu yöntemlerden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonunda polimer zinciri-nin ucunda bulunan aktif alkil halojenür varlığında di-, tri- veya multiblok polimerler sentezlenebilmektedir.

Blok kopolimerler ATRP veya farklı bir mekanizma ile sentezlenen makrobaşılatıcılar tarafından da oluşturulabilirler [15,16].

2.2.1 Amfifilik Blok Kopolimerler

Amfifilik blok kopolimerler yeni bir fonksiyonel polimerler sınıfını temsil ederler. Amfifilik blok kopolimerler çevresi ile iki farklı türde ilişki kurabilen amfifilik karakterde moleküllerdir. Birbirinden ayrı duran (uyum içinde olmayan) iki polimer bloğu kendi kendini düzenleme özelliği (self assembling) sayesinde aynı ortamda bir arada tutunabilirler [17]. Kendi kendini düzenleme özelliği amfifilik blok kopolimerlerin yapısında hem hidrofilik gruplar (su ya da polar çözücü seven gruplar) hem de hidrofobik gruplar (suyu sevmeyen ya da apolar çözücü seven gruplar) bulundurmasından kaynaklanmaktadır.

Son yıllarda amfifilik graft ve blok kopolimer sentezine ve karakterizasyonuna ilgi oldukça artmıştır.

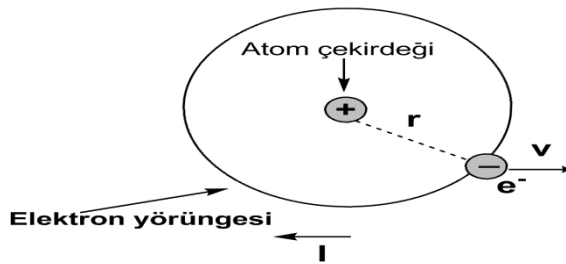
Amfifilik blok kopolimerler ile tipik yüzey aktif maddeleri arasında ilgi kurulabilir. Böyle amfifilik kopolimerlerin emülsiyonlaştırıcı, dağıtıcı, köpükleştirici, viskozite artırıcı, gibi çeşitli uygulamaları bulunmaktadır [18].

2.3 Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler

2.3.1 Atomların Manyetizması

Mıknatıslık özelliği gösteren maddelerin diğer maddeler üzerinde çekici veya itici kuvvet göstermesi manyetizma olarak algılanır.

Maddelerin manyetik özelliği atomlarındaki lokalize ve ya delokalize olmuş elektronlardan kaynaklanır [19-22]. Bu özellik madde etrafında manyetik alan meydana getirir. Manyetik alan oluşumu atom çekirdeği etrafında dönen elektronların dairesel bir yörünge çizerek akım oluşturmalarına neden olur (Şekil 2.3).



Şekil 2.2 : Q yüklü elektronun atom çekirdeği etrafındaki hareketi.

Şekil 2.2’de Q yüklü elektronun üzerinde oluşan akım I kabul edilirse I nın değeri denklem (2.1) olarak hesaplanır.

$$I = \frac{Q}{T} \quad (2.1)$$

Burada T halkayı dolanma süresi olarak hesaplanmıştır.

Bir başka denklemle I aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (2.2).

$$I = \frac{eV}{2\pi r} \quad (2.2)$$

Bu dairesel yörüngeyi izleyen elektronun manyetik momenti denklem (2.3)'e eşit olur.

$$m = i.A \quad (2.3)$$

A dairesel yörüngenin alanı (πr^2), i üzerinden geçen elektrik akımı olarak kabul edilmiştir. Q yüklü tanecik gibi bir tek taneciğin üzerinden geçen elektrik akımı i (2.4) bağıntısı ile gösterilir.

$$i = \frac{I}{C} \quad (2.4)$$

(2.4) bağıntısında verilen i değeri eşitlik (2.3)'de yerine yazılırsa manyetik momentin yeni ifadesi (2.5) bağıntısına eşit olur.

$$m = \frac{IA}{C} \quad (2.5)$$

Buradaki I ve A değerleri yerlerine yazılırsa manyetik moment bağıntı (2.6) olur.

$$m = \frac{eVr}{2C} \quad (2.6)$$

Manyetik moment, temel bir fiziksel büyüklük olan açısal momentum cinsinden de ifade edilebilir [19].

Elektronların açısal momentumu vektörel bir büyüklüktür ve $\vec{L}$ ile gösterilir. Dairesel bir yörünge izleyen Q yüklü elektronun açısal momentumu;

$$\vec{L} = m. \vec{v} \times \vec{r} \quad (2.7)$$

vektörel ifadesine eşit olur. $\vec{L}$ yi mutlak değer içinde ise denklem (2.8)'a eşit olur.

$$|\vec{L}| = m. v. r \quad (2.8)$$

Buradan (2.7) vektörel ifadesindeki 'v' ve 'r' yerine bağıntı (2.8) deki değerleri

$$m = \frac{eL}{2mC} \quad (2.9)$$

yazıldığı zaman manyetik moment (2.19) denklemi ile gösterilir.

Bir elektronun yörüngeye bağlı açısal momentumu ‘L’ ile gösterilir. Buradan yola çıkarak açısal momentum aşağıdaki bağıntı (2.10)’e eşit olur.

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell + 1)} \quad (2.10)$$

Bu ifadeyi vektörel olmaktan kurtarırsak denklem (2.11)’ye eşit olur.

$$L = \frac{h}{2\pi} \ell \quad (2.11)$$

Son olarak Q yüklü elektron üzerine etkiyen toplam manyetik momenti bulmak için (2.11) denklemindeki L yerine (2.9) denklemini koyduğumuz zaman toplam manyetik moment (2.12) bağıntısına eşit olur.

$$m = \frac{eh}{4\pi mC} \ell \quad (2.12)$$

$\ell = 1$ için $\frac{eh}{4\pi mC}$ “Bohr Magnetonu” olarak adlandırılan manyetik momente eşit olur.

2.3.2 Maddelerin Manyetik Özellikleri

Bir maddenin mıknatıslanma özelliğinin olup olmaması manyetik durumunu belirtir. Bildiğimiz gibi bir maddeyi dış bir manyetik alana koyduğumuzda manyetik moment meydana gelir [23]. İşte maddede birim hacimdeki manyetik momente mıknatıslanma denilir ve ‘M’ ile gösterilir [19].

Maddelerin mıknatıssal özelliklerini atomlarının son yörüngelerindeki elektronlarının çiftlenmiş ya da çiftlenmemiş olması belirler. Dolayısıyla maddeleri manyetik özellikleri bakımından üç genel başlık altında; paramanyetik, diyamanyetik ve ferromanyetik olarak inceleyebiliriz.

Maddelerin manyetiklik özellikleri çok önemlidir. Çünkü manyetizasyon derecesi maddelerin çeşitli alanlardaki kullanımı ile doğrudan ilgilidir.

2.3.2.1 Paramanyetik maddeler

Son yörüngesinde bir ya da daha çok çiftlenmemiş elektronu olan maddeler örnek verilebilir: Al, O₂, Fe, Pt gibi. Bir manyetik alan varlığında paramanyetik maddeler mıknatıssal özellik gösterebilirler; ancak mıknatıslanmaları çok düşüktür. Manyetik alan yokken ise manyetik momentleri gelişigüzel dağıldığından birim hacim başına manyetik moment bu durumda alınamaktadır ve mıknatıslanması sıfır kabul edilir [21].

2.3.2.2 Diyamanyetik maddeler

Diyamanyetik maddelerin de paramanyetik maddeler gibi bir dış manyetik alan olmaksızın mıknatıslanmaları sıfırdır. Ancak paramanyetik maddeden farkı uygulanan manyetik alana zıt yönde bir manyetik momente sahiptir. Bi, Hg, C gibi son yörüngelerinde çiftlenmiş elektrona sahip moleküller örnek verilebilir. Bunların da mıknatıslanmaları çok düşüktür [19,21].

2.3.2.3 Ferromanyetik maddeler

Paramanyetik ve diyamanyetik maddeler bir dış manyetik alan varlığında mıknatıslanma özelliğine sahiplerken, ferromanyetik maddeler bir dış manyetik alana ihtiyaç duymaksızın mıknatıslanabilirler. Çünkü ferromanyetik maddelerde tüm atomların net manyetik momentleri kendiliğinden yönelme özelliğine sahiptirler. Bu özelliği sağlayan ferromanyetik maddenin komşu atom ve molekülleri arasındaki değiş-tokuş bağlaşması diye adlandırılan kuantum olgusudur [19,22].

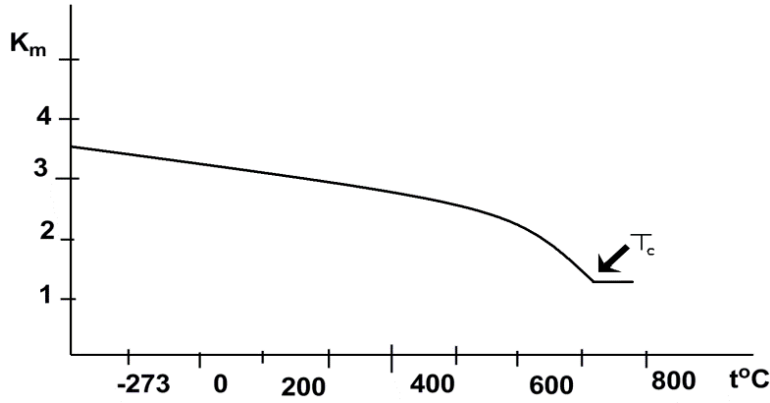
Ferromanyetik maddelere örnek Co, Ni, Fe verilebilir. Ferromanyetik maddelerde eğer elektron spinlerinin yönelimi hemen hemen aynı yöndeysse mıknatıslanma daha büyük olur ve dolayısıyla manyetik alan da artmış olur. Ancak ferromanyetik maddelerde mıknatıslanma ile birlikte manyetik alanın da artması bir üst sınıra kadar gerçekleşir. Yani mıknatıslanma artsa bile manyetik alan belli bir değerden sonra sabit kalır. Böylelikle doyum mıknatıslanmasına (saturation magnetization, Ms) ulaşılır. Bu değer her madde için değişkendir [19,22].

Curie sıcaklığı

Ferromanyetik maddelerin mıknatıslanma özellikleri sıcaklık arttıkça azalma eğilimindedir. Çünkü sıcaklık maddenin elektron spinlerinin aynı yönde yönelme

isteğine karşı koyar ve onları gelişigüzel yönlendirmeye teşvik eder. Belli bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında da madde ferromanyetiklik özelliğini kaybeder. Bu sıcaklık maddeden maddeye değişiklik gösterir ve Curie sıcaklığı olarak adlandırılır. Curie sıcaklığı ' T_c ' ile gösterilir.

Şekil 2.3'de demire ait Curie sıcaklığı görülmektedir. Demirin Curie sıcaklığı 1043 K'e eşittir ve demir bu sıcaklığa ulaştıktan sonra mıknatıslanma özelliğini tamamen kaybeder [19-21].



Şekil 2.3 : 800.000 amper-devir/m'lik sabit manyetik şiddetteki Fe numunesi.

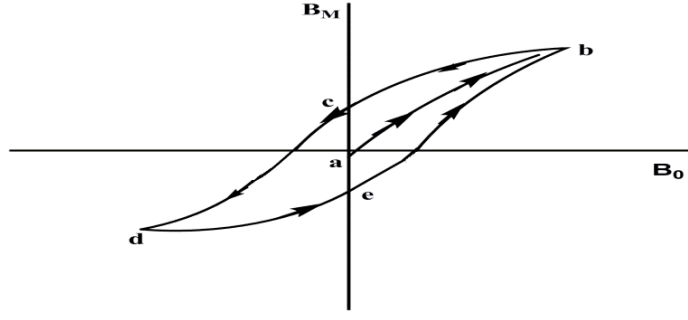
Curie sıcaklığı maddeden maddeye değişiklik gösterir.

Histeresis eğrisi

Ferromanyetik maddelerin mıknatıslanma permeabilitesini histeresis eğrileri gösterir. Ancak bunun için maddenin önceden mıknatıslanmamış olması ve sıfırdan başlayarak manyetik şiddetinin sürekli artırılmış olması gerekir. Bunun için öncelikle madde ısıtılarak demanyetize edilir, böylelikle mıknatıslanma özelliğini kaybeder. Daha sonra soğutularak halka şekline getirilir ve akım geçen bir tel ile sarılır.

Bu düzeneğin adına Rowland halkası denmektedir. Ve halkanın içindeki akım sıfırdan başlayarak artırılırsa mıknatıslanmanında arttığı görülür [19-22].

Eğer halkanın içindeki akım biraz artırılıp sonra azaltılırsa mıknatıslanmanın eski değerine dönmediği görülür. Yani manyetik alan (B_0) ortadan kaldırılsa bile madde mıknatıslanma (B_M) özelliğini kaybetmez ancak aynı seviyede mıknatıslanamaz.



Şekil 2.4 : Bir demir numunesinin mıknatıslanma ve histeresis eğrisi.

İşte bu durum ferromanyetik maddelerin histeresis durumunu açıklar ve manyetizmanın tersinmez özellikte olduğunu gösterir [19-22].

Şekil 2.4'de bir demir numunesine ait histeresis eğrisi görülmektedir. Buradan demirin mıknatıslanma özelliğini tamamen kaybetmediği anlaşılır.

Ferromanyetik maddelerin histeresis özellikleri, yapılarında manyetik bölgelerin olması ile açıklanabilir diyebiliriz. Bu manyetik bölgelere magnetik domen (magnetic domain) adı verilir. Magnetic domen bölgelerinde elektron spinleri mıknatıslanmanın olduğu yöne yönelirler. Bu yönelme manyetik alana yakınlık ve uzaklık ile alakalı olup bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Yani manyetik alana yakın bölgelerdeki yönelim komşu bölgelerin yönelimine olumsuz katkı sağlayabilir [19-22].

2.4 Magnetik Nanopartiküllere Giriş

2.4.1 Mıknatıs (Magnet) nedir?

Fe, Ni, Co vb. metalleri ve bunların alaşımlarını çekme özelliği gösteren, doğal olarak bulunan ya da yapay yolla elde edilebilen maddelere mıknatıs (magnet) denir.

Tarihte keşfedilen en eski mıknatıs olan magnet (Fe_3O_4) M.Ö'ki yıllarda yunanlılar tarafından keşfedilmiştir. Eski zamanlarda Yunan topraklarına ait olan magnesia bölgesinde çokça çıktığı için ismini burdan aldığı rivayet edilmektedir [24].

Eskiden denizcilerin bir parça kristal manyetit parçasını bir şişenin içine atıp su üzerinde yüzdürerek kuzey güney doğrultusunu buldukları da bilinmektedir. Manyetitlerin pusula olarak kullanıldığı bu dönemden dolayı ingilizce de manyetite lodestone (yöntaşı) da denilmektedir [24].

2.4.2 Magnetit'in Kristal Yapısı

Magnetit, spinel $MgAl_2O_4$ yapısındadır, hem tetrahedral hem oktahedral konumlarında Fe iyonları içerir ve oksijen atomlarının kapalı kübik bir paket halinde dizildiği koordinasyona sahiptir. Tetrahedral ve oktahedral alanları A ve B olarak adlandırılan iki manyetik altörgü oluşturur ve A örgüsündekiler B örgüsündekilere antiparalel dizilmiştir [24,25].

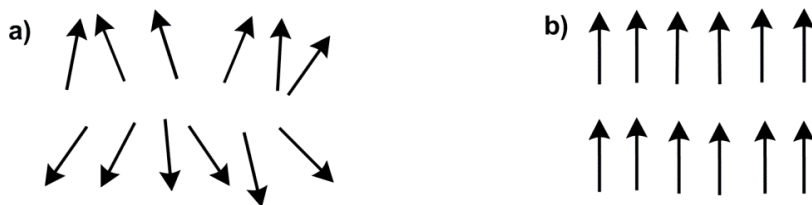
2.4.3 Magnetik Nanopartiküller

Magnetik nanopartiküller manyetik alana cevap verebilen nano boyutta maddelerdir. Hem manyetik alana cevap verebilmesi hem de oldukça küçük boyutlarda olmasından dolayı birçok endüstriyel, biyomedikal, biyoteknolojik, mühendislik vb. alanlarında kullanılmaktadır ve bu alanlarda farklı formlara, ek fonksiyonlara sahip magnetik nanopartikül sentezi çalışmaları günden güne artmaktadır.

2.4.4 Magnetik Nano Sıvılar ya da Ferro Sıvılar

Magnetik nanosıvılar ya da bir diğer adıyla ferro sıvılar, nano boyuttaki demir ve ya demir oksit parçalarından oluşturulan ve sıvılarda asılı halde kalabilen manyetik parçacıklardır. Ferrosıvılar ilk olarak 1960 yılında NASA'lı bilim adamlarının belli bir alanda sıvıların kontrolünü sağlamak için farklı metotları araştırmaları sırasında keşfedilmiştir [26].

Ferrosıvıların etrafına bir mıknatıs yaklaştırıldığında içerisindeki magnetik nano parçacıklar geçici olarak polarize olur ve manyetik alan yönüne paralel düzgün çizgiler halinde dizilirler ve akışkan ferro sıvının içerisinde nano parçalar birbiri içinde toplanarak görünümleri katı bir maddeye benzer. Mıknatıs uzaklaştırıldığında ise parçacıklar polarize olmamış gibi davranıp sıvı içerisinde tekrar serbest hareket etmeye (akışkan olmaya) başlarlar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Serbest haldeki (depolarize) (a), Manyetik alan içerisinde (polarize) (b) magnetik nano parçacıklar.

Ferro sıvılar bu üstün özelliklerinden dolayı bir çok mühendislik alanındaki uygulamalarda ve biyomedikal uygulamalarda oldukça kullanılmaktadır [27].

Ferro sıvıları hazırlamak için öncelikle nano boyutta manyetik partiküller sentezlenir ve bu manyetik nanopartiküllerin polar ya da apolar olan çeşitli taşıyıcı sıvılarda dispersiyonu ile ferrosıvılar elde edilir [27]. Ancak ferro sıvı yapımında kullanılacak nano parçacıkların nano boyutu çok önemlidir. Çünkü ferro sıvıların içerisindeki nano parçacıklar ne kadar küçük olursa bu parçacıkların bir araya gelmesini sağlayacak van der Waals ve manyetik etkileşimlerinin üstesinden daha kolay gelir. Bundan dolayı kullanılan manyetik nanopartiküller 10 nm yi geçmeyecek boyutlarda olmalıdır. Ayrıca bu taneciklerin boyut dağılımları, şekli manyetik doygunluğu ile akışkan ortamı sağlayan taşıyıcı faz ve kullanılan yüzey aktif maddeleri de ferro sıvılar hazırlanırken dikkat edilmesi gereken diğer parametrelerdir [26].

İki nanoparçacık arasındaki van der Waals çekimi partiküller birbirine ne kadar yakınsa o kadar güçlü olur. Bütün bu parçacıkların aglomerasiyonuna sebep olabilecek van der Waals ve manyetik etkileşimlerin üstesinden parçacıklar bir sürfaktanla kaplanarak gelinebilir. Çünkü sürfaktanlar partiküller arasında sterik veya elektrostatik itme üretirler ve parçacıkların birbirinden ayrı durmasını sağlarlar [26,28].

2.4.4.1 Manyetoreolojik sıvılar (Magnetoreologic (MR) Fluids)

Manyetoreoloji, manyetik alan etkisindeki maddelerin akma ve deformasyon özelliklerini inceleyen alandır. Manyetoreolojik (MR) sıvılar ise, bir dış manyetik alanın etkisinde akışkan formundan neredeyse katı bir maddeye çok hızlı (milisaniyeler içerisinde) ve tersinir bir şekilde dönüşebilen akışkanlardır [29].

Nano-boyutlu magnetik parçacıkların (10nm) manyetik alan etkisinde ya da bir mıknatıs varlığında manyetik alan yönünde tek bir domen (single domain) oluşturduklarını biliyoruz. Mikron-boyutlu nano partiküller ise bir dış manyetik alan varlığında çoklu domenler (poly domains) oluştururlar ve böylelikle yumuşak manyetik özellikli kazanırlar.

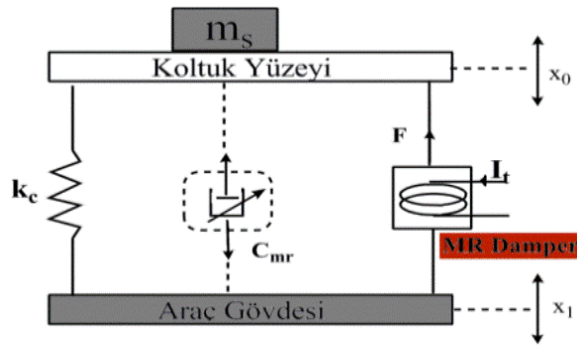
MR sıvılar ferro sıvılardan farklı olarak mikro boyutlu (0,05-10 μm) partiküllerin taşıyıcı sıvı içerisinde dispersiyonuyla hazırlanır. Çoğunlukla polieterler, poliesterler sentetik hidrakarbonlar, mineral ve silikon yağları ve su taşıyıcı sıvı olarak kullanılır. MR akışkanlar hazırlanırken, taneciklerin çökmesini ve aglomerasiyonunu önlemek

için manyetik tanecikler ve taşıyıcı faz yanında bazı katkı maddeleri de kullanılmaktadır [30]. MR akışkanların üretim kolaylığı, minimum yer kaplaması ve üstün özelliğe sahip olması bu sıvıların ticari olarak hazırlanıp bir çok uygulamalarda özellikle sönümlleme kuvveti üreten araç damperleri, araba frenleri, yolcu güvenlik sistemleri vb. gibi mekanik uygulamalarda kullanımını sağlamıştır.

Seyir halinde bulunan ticari araçlarda (kamyon, ağır iş makineleri vb.) yol bozuklukları, aracın yaptığı iş, tekerlek çevresindeki düzgün olmayan alanlar vb. nedenler araçta düşük frekanslı titreşimlere sebep olurlar ve bu titreşimler sonucu aracın sürüş kalitesi bozulur, sürüş güvenliği azalır ve sürücünün çabuk yorulur. Bütün bu olumsuz koşulları minimize etmek için araçlarda yarı aktif süspansiyon sistemleri kullanılır [31].

Yarı aktif süspansiyon sistemleri sabit katsayılı bir damper ve basit bir yaydan oluşmaktadır. Titreşimleri sönümlleme kuvveti üretecek damperlerde genellikle MR akışkanlar kullanılır [31,32].

Şekil 2.6'da Özdemir, Yazıcı ve arkadaşlarının çizdiği blok diyagramında MR damper tarafından üretilen sönümlleme kuvveti (F) olarak gösterilmiştir ve F damperin piston hızı ve dampere uygulanan akımın genliğine bağlı olarak değişmektedir [32].



Şekil 2.6 : Sürücü koltuğu blok diyagramı [32] .

Bunların yanı sıra MR akışkanlar, bir deprem sırasındaki sarsıntının hissedilmesini en düşük düzeye indirecek ve maddi hasar kaybını ve en önemlisi can kaybı ihtimalini sıfıra indirmesi amacı ile akıllı bina yapılarının içindeki damper sistemlerinde de yer almaktadır.

Şüphesiz ki MR akışkanların bu gibi mekanik sistemlerde kullanılması sistemlerin daha kontrollü, güvenilir ve konforlu olmasını sağlamıştır.

2.5 Magnetik Nanopartiküllerin Uygulamaları

2.5.1 Biyomedikal uygulamaları

2.5.1.1 Hipertermi tedavisi (Hyperthermia therapy)

Hipertermi tedavisi, kanserli dokuları tedavi etmek için kullanılan yeni ve güvenli bir yöntem olarak son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir [33]. Bu tedavi dokulardaki kanserli hücrelerin (tümörler) sıcaklık etkisi ile öldürülmesine dayanır. Burada dokuya verilen manyetit dıştan uygulanan elektromanyetik dalga etkisi ile ısınır. Bu ısınma yerel olup manyetit taneciğinin yakınındaki kanserli hücrelerin ölümüne yol açar. Dokudaki diğer hücrelere zarar gelmemesi için sıcaklık üst sınırı 45 °C olarak seçilir [34].

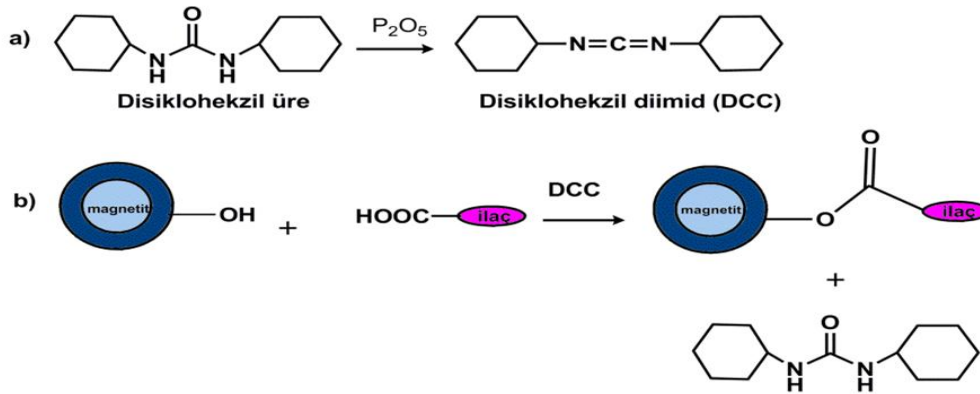
Gilchrist ve grubu Fe_3O_4 partiküllerinin 1.2 mHz frekanslı elektromanyetik dalga etkisiyle meydana gelen hiperterminin kanserli dokulara etkisini inceleyerek bu alandaki ilk çalışmayı yapmışlardır [34,35]. O zamandan beri bu konuda çok çeşitli ve farklı magnetitler kullanılarak çok fazla miktarda çalışma yapılmıştır.

Lacava ve grubu [36], kanser tedavisinde kullanılmak üzere yüzeyi karboksimetil-dekstran'la (CMDC) kaplı 5nm boyutunda manyetit sentezlemişlerdir. Bu manyetitlerin hipertermik etkisi faredeki peritoneal kanser hücrelerinde incelenmiştir. Bu çalışmada CMDS kaplı manyetit enjekte edilen kanser hücrelerinin mikroskopla çekilen fotoğraflardan hacimce büyük olan kanser hücrelerini gözle takip edilecek kadar çabuk parçalandığı görülmüştür. Bu önemli gelişme bu alandaki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Sonuçlar peritoneal hücrelerinin sayısında 30 dk sonra anlamlı bir azalış olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu yöntemin diğer dokulara zarar verip vermediği de incelenmiş ve bu yöntemin kemoterapi yöntemi gibi diğer yöntemlere kıyasla sağlığa daha uygun olduğu belirlenmiştir.

2.5.1.2 Hedefli ilaç taşınması (Targeted drug delivery)

Manyetik nanopartiküller, manyetik duyarlılıkları sayesinde ilaç taşınması ve hedeflendirilmesinde kullanılmaktadır. İlaç yüklü manyetik partiküller, manyetik alan etkisiyle hedef organa ya da dokulara taşınır ve burada ilaç hidrolizle ayrılır

lokal olarak ilaç etkisini gösterir. İlacın manyetit yapısına yüklenmesi Şekil 2.7’de gösterildiği gibi gerçekleşir. Burada yüzeyi polimer ya da organik hidroksil kaplamayla fonksiyonlu hale getirilmiş olan manyetit disikloheksil karbodiimid (DCC) ilacın karboksil fonksiyonunda ester teşkil ederek birleşir.



Şekil 2.7 : DCC oluşumu (a) ve Magnetik nanopartiküllerin yüzeyine DCC ile ilaç bağlanması.

Bir diğer yöntem de ise ilaç moleküllerinin manyetik nanopartikül yüzeylerine kovalent bağla bağlanması yerine yüzeylerine absorbe ettirilmesiyle uygulanabileceği gösterilmiştir.

Hedefli ilaç taşınması yöntemi alışlagelmiş kemoterapi tedavisine göre umut vaad eden bir yöntemdir. Bu bölgesel tedavi hem tedavinin etkinliğini artırmaktadır hem de sistemik toksik etkileri azaltmakta ve diğer dokularda yan etkiler ve istenmeyen reaksiyonlar oluşturmamaktadır [37]. Normal kemoterapi yönteminde ise kullanılan ilaçların vücuda bir çok toksik etkisi olmaktadır.

Wozniak ve çalışma arkadaşları, [38] dışı karbon ile kaplanmış Fe ve Nd-Fe-B alaşım içeren 10-100 nm boyutlarında manyetik nanopartiküllerini termoliz yöntemi ile üretmişlerdir.

Asitle muamele ettikten sonra yapısına $COOH$ grupları eklemişlerdir. Yapıya karboksil gruplarının bağlanmasıyla ilaç molekülleri ve hedef ligandlar bağlanabilmiştir ve bu nanopartiküllerin ilaç taşıma özellikleri incelenmiştir.

2.5.1.3 Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)

MRI invaziv olmadığı (dokulara zarar verecek etkisi olmayan) ve yüksek uzaysal çözünürlüğe sahip olduğu için en güçlü hücre içi görüntüleme tekniği olarak sayılabilir. Biyolojik dokulardaki kontrastları görüntülemek oldukça zordur ancak bir etkili kontrast ajanıyla yüksek kontrastlıklar sağlanır ve hastalık tespiti açısından bilgi için yeterli görüntüye ulaşılabilir [39-42]. Manyetik kontrast ajanlarının negatif (karanlık) ve pozitif (bright) farklılıkları iyi ayırt edebilmek için güçlü T1 ve T2 relaksasyon sürelerine sahip olması gerekir. MRI'lar Magnevist, Prohance, Resovist gibi gadolinyum kompleksli paramanyetik kontrast ajanlarıyla karşılaştırıldığında daha iyi manyetizma gösterdikleri ve daha uzun relaksasyon sürelerine sahip oldukları görülür [39,41].

Bu alanda yapılan çalışmalardan birini Kim ve grubu [43] 2005 yılında yapmıştır. Oleik asit yüzey aktif maddesi ile kaplı ve kitosan içerisinde dispers olabilen ferroakışkanlar sentezlemişler ve bunların MRI kontrast ajanı olarak etkisini Resovist (ticari bir kontrast ajanı) ile karşılaştırmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda ferroakışkanların daha iyi kontrastlık sağladığı görülmüştür.

2.5.1.4 Biyoayırım (Bioseparation)

Biyomedikal çalışmalarda, biyolojik özlerin (DNA'lar, proteinler, hücreler vb.) analizleri çoğunlukla kendi doğal ortamlarından ayrılarak yapılır. [44] Magnetit ile biyoayırma yöntemi, bu biyolojik özleri etkili ve güvenilir bir şekilde ayırmak için hızlı ve basit bir yöntemdir [45,46]. Ayırma için genel prosedür şu şekildedir: Öncelikle biyomoleküller, superparamanyetik nanopartiküllerle işaretlenir ve manyetik alana tutularak yapıdan ayrılması sağlanır [44,45].

Manyetik nanopartiküller, nano boyutlarına ve yüksek yüzey alanlarına rağmen diğer mikro boyutlu ayırma ajanlarına göre (reçine, boncuk gibi) daha iyi dağılılabirlikleri, hızlı ve etkili bir şekilde biyomoleküllere bağlanabilmeleri, geri dönüşümlü ve kontrol edilebilir flokülasyon özellikleri sayesinde biyoseparasyonda çokça tercih edilir [46].

2.5.2 Endüstriyel uygulamaları

Magnetik nanopartiküllerin endüstriyel uygulamaları oldukça fazla olmakla birlikte bu alanda yapılan çalışmalar daha çok magnetik kaplamalar başlığı altında

toplanmıştır. Magnetik kaplamalar özellikle ileri teknoloji gerektiren endüstriyel çalışmalarda oldukça kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri yüksek yoğunlukta magnetik data depolama cihazları, elektronik aletler, magnetik dondurucular, katalizörler, fotokopi makineleri, printer makineleri olarak sayılabilir. Tüm bu çalışmalar insanların günlük hayatlarını daha kolaylaştırdığından, bu alandaki çalışmalar oldukça ilgi çekici hale gelmiştir [44-49].

Ayrıca magnetik demir oksitlerin üç formuda (hematit, maghemit, magnetit) seramik, boya ve porselen sektörlerinde sentetik pigmentler olarak kullanılmaktadır. Asitlere ve bazlara karşı oldukça stabil ve dayanıklı olduklarından ve de aynı zamanda geniş bir renk aralığı sunabildikleri için oldukça tercih edilmektedirler [44,50].

2.5.3 Çevresel uygulamaları

Son yıllarda magnetik nanopartiküller, çeşitli organik ve inorganik kirliliklerin, yer altı suları, toprak, hava gibi çevresel kaynaklardan uzaklaştırılmasında oldukça tercih edilmektedir. Bunun için manyetik nanopartiküllere çeşitli modifikasyonlar yapılarak ortamdaki kirlilikleri uzaklaştırmasındaki etkililiği ve hızı artırılmaya çalışılmaktadır.

Colvin ve grubu [24,51], sudan arseniğin uzaklaştırılması için oleik asitle modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda 12 nm boyutlu Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sudaki arseniğin neredeyse tamamını uzaklaştırabildiğini görmüşlerdir.

Ayrıca, aynı işlemleri 300 nm boyutlu nanopartiküllerde denediklerinde %30 daha az etkili olduğunu da belirtmişlerdir.

2.6 Magnetik Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Çeşitli formlarda ve fazlarda, içerisinde Fe_3O_4 ve $\gamma-Fe_2O_3$ gibi demir oksitleri ya da Fe, Co gibi saf metalleri ya da FePt gibi alaşımları içeren manyetik nanopartiküller sentezlenmiştir [44,46].

Özellikle son 10 yıldır magnetik nanopartiküllerin kontrollü biçimde, oldukça stabil ve dar boyut dağılımlı sentez çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Bunun nedeni magnetik nanopartiküllerin çeşitli biyomedikal, endüstriyel ve çevresel uygulamalarda gittikçe daha çok tercih edilmeye başlamasıdır.

Birlikte çöktürme (co-precipitation), mikroemülsiyon (micro emulsion), termal dekompozisyon (thermal decomposition) ve hidrotermal sentez (hydrothermal synthesis) gibi bir çok popüler metot magnetik nanopartikül sentez yöntemleri arasında yer alır.

2.6.1 Birlikte çöktürme yöntemi (Co-precipitation)

Birlikte çöktürme yöntemi demir oksit nanopartikül ve ferritlerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Yöntem +2 değerlikli bir metal (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} gibi) ve Fe^{3+} tuzlarının bazik bir ortam sağlanarak inert atmosferde çöktürülmesine dayanır. Oluşan magnetik nanopartikül hava oksidasyonuna karşı oldukça duyarlı olup oda koşullarında stabil değildir. Bu özelliklerinden dolayı kolayca oksitlenerek maghemite dönüşür [24,46].

Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen magnetik nanopartiküllerin boyutları, ortamda homojen dağılılırlıkları ve kararlılıkları; reaksiyon ortamının pH'sına ve sıcaklığına, kullanılan bazın çeşidine ve hatta işlem sırası, kullanılan azot gazının kabarcıklanması gibi birden çok parametreye bağlıdır [24,46,52].

Birlikte çöktürme yöntemi demir oksit nanopartikül ve ferritlerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Yöntem +2 değerlikli bir metal (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} gibi) ve Fe^{3+} tuzlarının bazik bir ortam sağlanarak inert atmosferde çöktürülmesine dayanır. Oluşan magnetik nanopartikül hava oksidasyonuna karşı oldukça duyarlı olup oda koşullarında stabil değildir. Bu özelliklerinden dolayı kolayca oksitlenerek maghemite dönüşür [24,46]. Bu yöntemle elde edilen magnetik nanopartiküllerin boyutları, ortamda homojen dağılılırlıkları ve kararlılıkları; reaksiyon ortamının pH'sına ve sıcaklığına, kullanılan bazın çeşidine ve hatta işlem sırası, kullanılan azot gazının kabarcıklanması gibi birden çok parametreye bağlıdır [24,46,52].

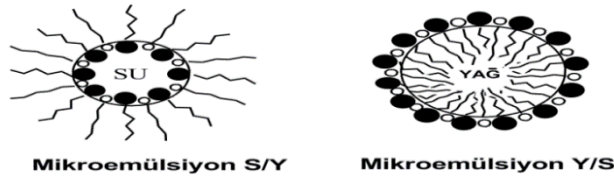
Birlikte çöktürme yöntemi oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajları arasında reaksiyon sıcaklığının ve süresinin diğer metotlara oranla daha az olması, verimin yüksek olması ve çevreye dost solventlerin kullanılması sayılabilir [44].

2.6.2 Mikroemülsiyon (Microemulsion)

Mikroemülsiyon, termodinamik olarak kararlı ve izotropik iki birbirine karışmayan sıvının (örneğin yağ/su) surfaktan molekülünün yüzey gerilimini düşürmesiyle bu

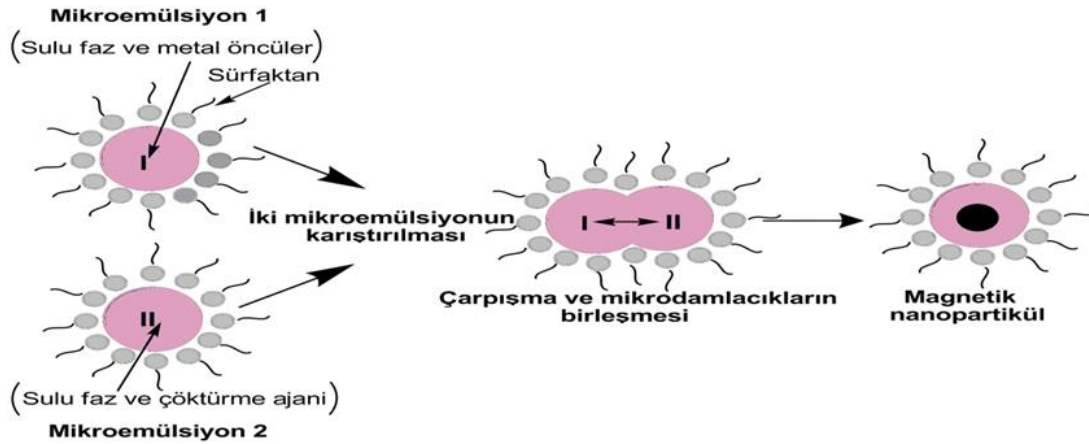
sıvıların mikrodomenlerinin (microdomain) stabilliğinin sağlanmasıyla oluşan dispers sistemdir [46,52-54].

Mikroemülsiyon yöntemleri normal mikroemülsiyon su da yağ (oil in water), S/Y, gibi ve ters (invers) mikroemülsiyon yağ da su (water in oil), Y/S, gibi olmak üzere iki çeşittir [52]. S/Y mikroemülsiyonunda dış faz yağıdır ve amfifilik molekülün hidrofilik kısımları iç faza (su fazı) yönelir ve hidrofobik kısımları ise dış faza (yağ fazı) yönelmiş olur [55] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : S/Y, Y/S mikroemülsiyonları [55].

Yağ da su mikroemülsiyonu (water in oil emulsion) eş boyutlu manyetik nanopartiküller sentezlemekte oldukça kullanılan bir yöntemdir [44,56,57]. Şekil 2.9’da mikroemülsiyon yönteminin genel bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.9 : Mikroemülsiyon yönteminin aşamaları.

Bunun için istenilen reaktanları içeren iki mikroemülsiyon karıştırılır, mikrodamlacıklar çarpışır, birleşir ve tekrar kırılır. Sonunda misellerin içinde bir çökelti oluşturulur. Son adım olarak aseton ve ya etanol gibi bir solventin eklenmesiyle çökelti süzülerek ya da filtre edilerek ekstrakte edilir [44].

Santra ve grubu [58] silika kaplı olan ve olmayan manyetik nanopartiküllerin yağda su mikro emülsiyonu kullanılarak sentezi için 2001 yılında yeni ve kesin bir yöntem

sunmuşlardır. Bu yöntemde 3 farklı surfaktan kullanmışlardır : Triton X-100, Igepal CO-520 ve Brij-97 . Baz kaynağı olarak ise hem NH_4OH (amonyum hidroksit) ve hem de NaOH (sodyum hidroksit) ayrı ayrı kullanılmıştır.

Birisi metal tuzu içeren ve diğeri baz kaynağını içeren iki mikroemülsiyon karıştırılmış ve yukarıdaki basamaklar izlenmiştir. Çalışmanın sonucunda sürfaktan molekülünün kimyasal yapısına bağlı olarak, sürfaktanın aşırısının nanopartikülün yüzeyine adsorplandığı bulunmuştur. Bundan dolayı da en düzenli birleşmenin Brij 97 sürfaktanı kullandığında sağlandığını görmüşlerdir. Bu çalışmaların sonucunda ise 5 nm'den daha küçük nanopartiküller sentezlemeyi başarmışlardır.

Mikroemülsiyon yöntemi ile monodispers nanopartiküller elde edilmektedir ancak diğer yöntemlere kıyasla düşük verimde ürün elde edilir.

2.6.3 Termal dekompozisyon (Thermal decomposition)

Bu yöntemle yüksek derecede monodispers ve boyut kontrollü nanopartiküller, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ gibi organometaller ve ya $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi karbonillerin oleic acid gibi surfaktanlarla, yüksek organik çözücülerde yüksek sıcaklıkta ($150\text{-}300^\circ\text{C}$) dekompoze olmasıyla elde edilirler [44]. Oksidasyona uğradıktan sonra da yüksek kalitede mono dispers metal oksitler elde edilir.

Ayrıca bu yöntemde kullanılan organometaller, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gibi sıfır değerliğe sahip ise termal dekompozisyon iki aşamada gerçekleştirilir. Öncelikle sıfır değerliğe sahip organometaller dekompoze olurlar, sonrada ya hava yoluyla ya da trietilamin gibi oksidantlarla yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğrarlar.

Bu yöntemle sentezlenen bazı manyetik nanopartiküllerin manyetik rezonans görüntüleme kontrast ajanı (MRI contrast agent) olarak kullanıldığı literatürde mevcuttur [46].

Termal dekompozisyon yöntemiyle elde edilen magnetik nanopartiküllerin kristalitesi oldukça yüksektir ve boyut kontrolüde oldukça iyi bir şekilde sağlanabilmektedir.

Bütün bu özelliklerinden dolayı bu yöntem en iyi magnetik nanopartikül sentez metodu olarak gözükebilir. Ancak reaksiyon şartlarının yüksek sıcaklık gerektirmesi ve en önemlisi oluşan magnetik nanopartiküllerin sadece organik çözülerde

çözünmesi ve bu organik çözücülerin toksisitesinin yüksek olması biyoyouyulamalarda kullanımını oldukça kısıtlar [24,46].

2.6.4 Hidrotermal sentez (Hydrothermal synthesis)

Hidrotermal sentez yüksek basınç (2000 psi) ve sıcaklıkta (200°C) sulu bir ortamda reaktör veya otaklav içerisinde gerçekleştirilir. Bu yöntem özellikle çeşitli maddelerin kristallerini büyütmede başarılı bir yöntemdir ve ayrıca oluşan taneciklerin kristalitesi de diğer yöntemlerle üretilenlere kıyasla daha iyidir [46,53].

Hidrotermal sentez yönteminde yüksek sıcaklık kullanıldığı için artan sıcaklıkla birlikte iyonik türlerin çözünürlüğü artar ve suyun da az vizkozitede olması oluşan nanopartiküllerin hareket yeteneğini artırır. Tüm bunlar Ostwald ripening'in oluşmasını sağlar yani oluşan kristaller birbirine gittikçe benzeyerek aynı boyutlara gelirler [53].

Hidrotermal sentez de alan ve yüzey kontrolü sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlıdır, nanopartiküllerin kristalitesi ise büyük oranda çöktürme ajanına bağlıdır.

Hidrotermal proses kısa sürede gerçekleştirilebilmesi, veriminin iyi olması, kristalite oranının ve alan kontrolünün de oldukça iyi sağlanabilmesine rağmen reaksiyon koşulları otaklav gibi çok pahalı ekipmanları gerektirir.

2.7 Magnetik Nanopartikül Yüzeylerinin Kaplanması

Magnetik nanotanecik yüzeylerinin kaplanması hem sentez sırasında partiküllerin magnetik kuvvetlerin etkisiyle biraraya gelerek büyümelerini önlemek hem de sentez sırasında oksijen etkisiyle oksitlenmesini önlemek açısından önemlidir. [44,46].

Sentez sırasında partiküllerin biraraya gelmesi (aggregation) ortama uygun surfaktan ilavesiyle sağlanır. Böylece partikül yüzeyine van der Waals kuvvetleriyle veya tuz oluşumuyla bağlanan yüzey aktif maddelerin sterik veya elektrostatik etkileriyle taneciklerin çözeltide büyümesi engellenir. Burada sıcaklık, surfaktan oranı ve reaktanların ortama ilave hızı tanecik büyüklüğüne etkiyen en önemli etkenlerdir. Uygun surfaktan oranıyla elde edilen magnetik nanotaneciklerinin kompozitlerin elde edilmesinde kullanılabilmeleri ve biyo uygulamalarda uyumlu (compatible) hale getirilebilmeleri için yüzeylerinin bir polimer tabakasıyla kaplanması gerekir. Bu alanda literatürde oldukça çok sayıda yayın bulunmasına rağmen konunun hala

araştırmaya açık olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü mevcut tekniklerle yapılan kaplamalar ya çok zahmetli reaksiyon basamaklarını gerektirmekte ya da kaplama istenen koruyuculuğu sağlamamaktadır.

Thüneman ve arkadaşları [59], 2006 yılında Fe(II) ve Fe(III) klorür çözeltilerini kullanarak birlikte çöktürme yöntemiyle süperparamanyetik özellik gösteren maghemit sentezlemişlerdir ve bu maghemit nano partikülleri MRI kontrast ajanı olarak kullanabilmek için biyo uyumlu polimerlerle kaplamışlardır. Bu kaplama için birinci tabakada kendi sentezledikleri poli (etilen imin), ikinci tabakada ise yine sentezini kendileri gerçekleştirdikleri poli (etilen oksit)-b-poli (glutamik asit) blok kopolimerini kullanmışlardır. Ve sonuç olarak hazırladıkları bu maghemit nanopartikülleri yaşayan tavşanların karaciğerleri üzerinde manyetik rezonans görüntülemesi için MRI kontrast ajanı olarak kullanılabileceği yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır. Çünkü nanopartiküllerin yüzeyinin biyo uyumlu polimerlerle modifiye edilmesi sayesinde daha önce MRI çözeltilerindeki stabilite sorununu ortadan kaldırdığı görülmüştür. Ayrıca literatürde belirtilenin aksine poli (etilen imin) polimerinin kontrast ajanlarında kullanımında hiçbir şekilde toksik etkisi olmayacağı anlaşılmıştır. Sonuç olarak yapılan çalışma biyoyuumluluk açısından uygun bulunmuştur.

Magnetik nanopartiküllerin kaplanması dextran, chitosan, nişasta, arap zıncı ve jelatin gibi doğal polimerlerin yanı sıra polietilen glikol (PEO), polivinil alkol (PVA), poliakrilik asit (PAA) gibi sentetik polimerler kullanılmıştır.

Magnetik nanotaneceklerinin kaplanması ile ilgili bilinen ilk örnek 1965'te Papell'in yayınında verilen prosedürdür. Bu prosedürde magnetik nanotaneceklerin yüzeylerinin tetrametil amonyum hidroksit veya perklorik asit varlığında ferroakışkan (ferrofluid) elde edilmesi tarif edilmiştir. Genel olarak pek çok surfaktanın ve polimerin yüzeye tek veya çift tabaka vericek şekilde bağlanması böylece kararlı süspansiyonların elde edilebileceği gösterilmiştir.

Yapılarında karboksilik asit, fosfonat ve sülfonat grubu içeren polimerlerle magnetik yüzeylerini sonradan kaplamak mümkündür [61].

Örneğin Zhank [46,62] , $MnFe_2O_4$ magnetik nanopartiküllerini sulu çözeltide 3-kloro propiyonik asit ile pH 14'te muamele ederek elde edilen klor fonksiyonlu nanotaneceklerin üzerinde 4,4-dinonil-2,2-bipiridil ligantının $CuCl$ kompleksini

kullanarak stireni ATRP ile polimerleştirerek çekirdek-kabuk (core-shell) tanecikleri elde etmiştir.

Chu ve grubu [46,63], tarafından rapor edilen kaplama yönteminde ise metakrilik asit ve hidroksi etil metakrilat karışımı bis-2-etil-hekzil-sülfo-süksinat (AOT) stabilizörü varlığındaki bir mikro emülsiyon sisteminde çapraz bağlayıcı olarak N-N-metilen bis akrilamit kullanarak polimer kaplı magnetik nanotaneciklerini elde etmiştir.

Asher ve ekibi [46,64], emülsiyon polimerizasyonu ile polistiren kürecikleri içerisinde gömülü 10 nm boyutlu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partiküllerini elde edilebileceğini göstermiştir.

Ancak bütün bu çabalara rağmen magnetik nanotaneciklerini ortamın pH'sı ve oksijeni etkisinden tam olarak koruyacak bir kaplama yöntemi henüz geliştirilememiştir. Çünkü bilinen yöntemlerle elde edilen kaplamalar oksijen etkisini önleyecek yeterli bir engel meydana getirememektedir.

2.7.1 Soy metallerle kaplama

Magnetik nanotaneciklerinin yüzeylerinin oksitlenmesine karşı yapılacak en iyi koruyucu kaplamanın soy metal kaplaması olduğu düşünülerek Pt ve Au gibi metallerle kaplanması gerçekleştirilmiştir. Bunlardan redoks trans metallendirme (redox trans metallation) [65,66] ve hidroksil amin tohumlama [67] teknikleri başarıyla uygulanmıştır.

Altın kaplama oksitlenmeye karşı koruyuculuk anlamında ideal olarak düşünülmüşse de pratikte bunu gerçekleştirmek, yüzeylerin kimyasal davranışlarının farklı olması nedeniyle oldukça zordur.

O'Connor ve grubu [68], magnetik demir nanotaneciklerini 2,5 nm kalınlığında altınla kaplayacak bir prosedür tarif etmişlerdir. Bu yöntemde FeCl_3 'ün sodyum naftalinin N-metil pirolidondaki çözeltisine ilave edilmesiyle oluşan nanotaneciklerin bu çözeltiye sonradan ilave edilen HAuCl_4 vasıtasıyla altın kaplaması gerçekleştirilmiştir.

Galvanik yer değiştirmeye dayanan bu teknikte yüzeydeki metalik demirin bir kısmı çözünerek çözeltiye geçerken indirgenen altın yüzeyde kaplanmaktadır. Bu yolla magnetik nanotaneciklerin altınla kaplanmasına ilişkin literatürde henüz bir yayın

bulunmamakla beraber elde edilecek yüzeyi altın kaplı magnetik nanotaneceklerin önemli uygulama alanı bulması beklenmektedir.

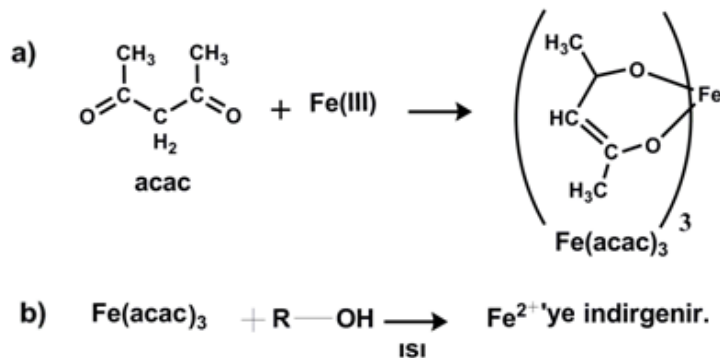
Altının merkaptto gruplarına karşı spesifik ilgisi ve pekçok optik ve katalitik uygulaması mıknatıs özellikli nanotaneceklerin bu yolla elde edilmesini sağlayabilecektir.

2.7.2 Silika kaplama

Stöber [69], tarafından geliştirilen ve tetra etoksi silan'ın (TEOS) suyla reaksiyonuna dayanan klasik sol-gel prosesinin magnetik yüzeylerinin silika kaplanması da kullanılabileceği görülmüştür. Bu yöntemle elde edilen silika tabakanın oksijene karşı koruyuculuğu mükemmeldir.

Bu metodun uygulaması basit olmakla beraber bu anlamda çözülmesi gereken problem silika yüzey tabaka kalınlığının kontrol edilmesidir.

Sun ve Zeng [70], manyetik nanotaneceklerin boyu kontrollü sentezi için $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'in 2002'de uzun alkoller varlığında yüksek sıcaklıkta ısıtılmasına dayanan bir yöntem yapmışlardır. İşlem basit olarak 1,2-hexadecanediol, oleik asit ve olein amin varlığında $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'in fenil eter içerisinde 30 dk kaynatılmasına dayanır. Bu yöntemde Fe kompleksi oranı azaltılarak 4 nm boyutlu manyetik nanotanecekleri elde edilebilmektedir. Bu araştırmacılar aynı sentez işlemini daha önce elde edilen 4 nm boyutlu manyetit varlığında tekrarladıklarında boyutun istenildiği gibi kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmada enteresan olan şey Fe^{2+} kullanmadan sadece Fe^{3+} ile manyetitin elde edilmiş olmasıdır.



Şekil 2.10 : $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (a), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'in uzun alkoller varlığında ısıtılması ile Fe^{3+} 'nin Fe^{2+} 'ye indirgenmesi.

Araştırmacıların kendileride bunun nedenini tam olarak bilmemekle beraber yüksek sıcaklıkta $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'ın alkole etkisiyle indirgenmesinden meydana gelen Fe^{2+} üzerinden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.10).

Bununla beraber Fe^{2+} 'nin nasıl olupda Fe^{3+} 'ün yarı ekivalent oranında kaldığı ve niçin Fe^{3+} 'ün tamamının Fe^{2+} 'ye indirgenmediği ikinci belirsiz noktadır. Bunun nedeni muhtemelen manyetit oluşur oluşmaz reaksiyon ortamında çökmesinden ileri gelmektedir.

Chin grubu [71], çok yakın zamanda 2011 yılında kontrollü manyetit elde edilmesi için çok başka reçete vermişlerdir. Bu reçete polietilen oksit (PEO) hem sürfaktan hem de solvent olarak kullanılmış ve PEO içerisinde $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'ın doğrudan bozunmasına dayanmaktadır. Bir önceki gruptan farklı olarak burada yapılan çalışmada herhangi bir indirgen olarak alkol kullanılmamıştır.

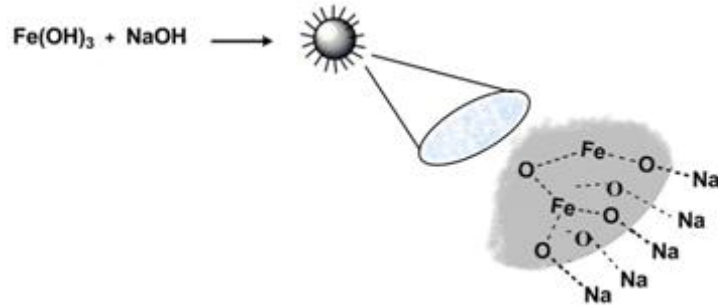
Ayrıca Fe^{2+} 'nin bu şartlarda nasıl oluştuğu söz konusu makalede açıklanmamıştır. Bunun sebebi burada Fe^{2+} oluşumu muhtemelen ligand olarak kullanılan $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'ın yükseltgenmesiyle gerçekleşmektedir. Ancak bu makalede açıklanmamıştır.

Cai ve Wan [72], magnetik nanotaneceklerini polioller (oda sıcaklığında sıvı olan alkoller) ve $\text{Fe}(\text{acac})_3$ kullanarak yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 280°C) birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Bu çalışmada birden çok sıvı poliolün $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ile yaptığı çeşitli büyüklükte magnetik nanopartiküller sentezlenmiş, birbirleri ile karşılaştırılmış ve sadece trietilen glikol (TREG) kullanılarak yapılan magnetik nanopartikülün aglomerasyona uğramadığı görülmüştür. Oluşan magnetik nanopartiküllerin suda ve diğer solventlerde kolayca dispers olabildiği görülmüştür. Bu çalışmada da yine benzer şekilde sürfaktan ve indirgeyici ajan kullanılmamıştır ve klasikleşmiş birlikte çöktürme yöntemi kullanılmadan da çok küçük boyutlu 10 nm altındaki büyüklüklerde ve yüzey merkezi kübik manyetik nanopartiküllerin elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Elde edilen manyetik nanotaneceklerin manyetizasyon ölçümlerinin 0 histeresis verdiğini göstermişlerdir. Bu yöntem kristalitesi orta derecede olan yüzey merkezli kübik bir nanopartikül ürün vermiştir. Tavlama işlemlerinden sonra kristalitesinin düştüğü görülmüştür.

Gu ve ekibi [73] , 2008’de yumuşak şartlarda, ortalama 4-5 nm tanecik boyutlu manyetiti azot altında toluen, etil alkol su karışımında 2/1 oranında Fe^{3+} , Fe^{2+} karışımını 74 °C’de kaynatarak elde edilebileceğini göstermişlerdir. Elde edilen ürünün oldukça yüksek doygunluk manyetikleşmesi (saturation magnetizasyon) gösterdiğini kanıtlamışlardır. Bu çalışmada yüksek miktarda sodyum oleat ($C_{18}H_{33}ONa$) emülsifiye edici olarak kullanılmıştır.

Kim grubu [74], 2007 de 5nm’nin altında tanecik boyutlu nanopartiküllerin elde edilmesi için kolay bir yol ortaya koymuşlardır. Bu yolda basit olarak $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ leri 2/1 oranında karıştırarak sıcak alkali çözeltilere (20-80 °C arasında) damla damla ilave edilerek şiddetli karıştırarak manyetik nanopartikülleri elde etmişlerdir. Burada tanecik boyutunun kontrolünü sağlayan faktörün ne olduğu açıkça belirtilmemiş olmakla beraber bu nanotaneciklerin daha fazla büyümemesinin nedeni dengelenmemiş stokiometri’ye bağlanmıştır. Buna göre burada oluşan manyetik nanotaneciklerinin büyümesi ortamdaki OH^- konsantrasyonuna bağlıdır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : $Fe(OH)_3$ nano taneciklerinin dış yüzeyinin Na ile kaplanmış hali.

Jeyadevan grubu [75], (hintli grup), birlikte çöktürme tekniği ile 25-90 °C sıcaklık aralıklarında pH’sı tamponlanmış demir ve demiroksit tuzları ile magnetik nanopartiküller sentezlemişlerdir.

Bu yolla elde ettikleri nanotaneciklerin düşük PH’lı çözeltilerle elde edilene oranla yüksek pH’larda elde edilenlerin daha küçük partikül çapına (10-20 nm arası) sahip olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca daha küçük boyutlu nanotaneciklerin elektromanyet varlığında 600 kHz’de çok daha yüksek hipertermi etkisi gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Zhang [76], doktora çalışmasında 2007'deki karboksil fonksiyonlu blok kopolimer kullanarak sulu dispersiyonlarda 10 nm tanecik boyutlu süper paramanyetik nanopartiküllerini birlikte çöktürme yöntemiyle elde etmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen süper paramanyetik nanopartiküllerin polimer /manyetit oranı %15 ve %50 olarak belirtilmiştir. Burada tanecik boyutunu ayarlayan şey kopolimerin karboksil grupları olmasıdır.

Sundrarajan [77], 2011'deki yayınladığı makalede [BMIM][TfO] iyonik likitinde 0,1M demir sülfatla ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 70 °C'de NaOH ilavesiyle boyutu 30 nm civarında olan magnetit nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Burada Fe^{3+} 'ün nasıl teşekkül etmiş olduğu açıkça belirtilmemiş olmakla birlikte bunun hava oksijeni etkisiyle yükseltgenmeden kaynaklandığı söylenebilir. Kübik manyetit nano kristallerini elde etmiş.

Daou ve grubu [78], tetrametilamonyum($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-OH}$) ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının 70 °C'de birlikte çöktürülmesini takiben otaklavda 250 °C'de ısıtılarak 12 nm boyutlu nanotaneciklerini monodisperse olarak elde etmeyi başarmışlardır.

3. DENEYSEL

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Glisidil metakrilat (Aldrich), stiren (E.Merck) saflandırma işlemleri uygulandıktan sonra kullanılmıştır. Toluen (E.Merck) kullanılmadan önce distillenmiştir. Etil-2-bromoizobütirat (Aldrich), Cu(I)Br %98 (Sigma-Aldrich), PMDETA (N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin) (Merck), THF (Tetra hidro furan) (Sigma-Aldrich), DMF (Merck), Hekzan %99 (Lab-Scan), H₂SO₄ %95-98 (Merck), FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O (E.Merck), H₂O₂ %35 (Sigma-Aldrich), NH₄OH (E. Merck), Süksinik asit (Sigma-Aldrich), Eumulgin O 20 S, PVA (%87-90) (Sigma-Aldrich) saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Kullanılan diğer tüm maddeler analitik saflıkta ürünlerdir.

3.2 Kullanılan Aletler

3.2.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR)

¹H-NMR spektrumları, oda sıcaklığında, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre ile çekilmiştir.

Çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır.

3.2.2 FT-IR spektrometre

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One B Spektrometre ile alınmıştır.

3.2.3 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Agilent 110 model jel geçirgenlik kromatografisi ile GPC spektrumları ölçülmüştür. Polimerlerin molekül ağırlığı PS standartlar kullanılarak bulunmuştur.

Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalite) 30 °C'de 0,3 mL/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.4 Sonikatör

Magnetit nanopartiküllerin mikroemülsiyon sisteminde elde edilmesinde ultrasonikasyon için Bandelin Sonopuls HD kullanılmıştır. (Çıkış gücü % 40)

3.3 Polimerlerin ve Blok Kopolimerlerin Sentezi

3.3.1 ATRP yöntemiyle Poli(Glisidil metakrilat)'ın sentezi

100 mL'lik tek boyunlu balona 32.1 gr (225 mmol) glisidil metakrilat ilave edildi ve üzerine solvent olarak 30 mL toluen eklendi. Sonra balona 0.220 g etil-2-bromo izobütirat (1.125 mmol) konularak çözeltiden 5 dakika boyunca azot geçirildi. Azot atmosferinde 0.1956g PMDETA (1.125mmol) da ilave edilip karışım birkaç dakika daha azot altında bekletildi. Daha sonra karışımdan azot gazı geçmeye devam ederken 0,111g (1.125mmol) Cu(I)Br ilave edilip balonun ağzı hava almayacak biçimde sıkıca kapatıldı. Polimerleşme oranı [GMA] / [R-Br] / [CuBr] / [Ligand]: 200/ 1/ 1/1 olup reaksiyon yağ banyosunda 60 °C'de 50 dakika boyunca gerçekleştirildi. Karışım soğutularak 60 ml THF ile seyreltildi ve bakırı uzaklaştırmak için çözelti nötral alümina kolondan geçirildi. Çözeltideki THF'in fazlası uçurulduktan sonra polimer hekzanda çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar THF'de çözülüp hekzanda çöktürüldü. Ürün 40 °C'de vakum etüvünde 12 saat süreyle kurutuldu. GPC ile tespit edilen polimerin molekül ağırlığı Mn: 11153 Da (PDI: 1.05) bulunmuştur.

3.3.2 ATRP yöntemiyle Poli(Stiren)'in sentezi

Polistiren'in ATRP metoduyla sentezi yukarıda verilen prosedür ile aynı oranlar kullanılarak ([Stiren] / [R-Br] / [CuBr] / [PMDETA]: 200/ 1/ 1/ 1) gerçekleştirildi ve çözücü olarak toluen kullanıldı.

Reaksiyon yağ banyosunda 110 °C'de 50 dk sürdürüldü. Reaksiyon balonu soğutulup 40 ml THF ile seyreltildi. Elde edilen bu çözelti nötral alümina kolondan geçirilerek çözeltideki bakır uzaklaştırıldı. Karışımdaki THF'in fazlası uçurulduktan sonra metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar THF'de çözülüp metanolde çöktürüldü. Ürün 12 saat vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

Polimerin GPC ile tespit edilen molekül ağırlığı Mn: 12082, Da (PDI: 1.12) bulunmuştur.

3.3.3 ATRP ile hazırlanmış Poli(Glisidil metakrilat) içeren PS-b-PGMA blok

kopolimerinin sentezi

PS-b-PGMA blok kopolimerler sentezinde, daha önceden ATRP ile hazırlanmış, brom uç grubu taşıyan, Polistiren makro başlatıcı olarak kullanıldı.

Burada daha kısa PGMA uzunluğuna sahip olan PS-b-PGMA sentezlendi. Bunun için reaksiyon öncesinde 100 mL hacimli tek boyunlu balona 5,02 gr PS makro başlatıcı konuldu ve çözünmesi için 25 mL toluen eklendi. Sonra azot gazı altında sırası ile monomer olarak gma (3.75 g), PMDETA (0.079 g), Cu(I)Br (0.0542 g) konulup balon hemen sıkıca kapatıldı. 60 °C'deki yağ banyosunda 4 saat tutularak polimerleştirildi. Polimerizasyon sonunda reaksiyon karışımı soğutulup THF ile seyreltildi ve katalizden arındırmak için nötral alümina kolondan geçirildi. THF'in fazlası uçurularak heksanda çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar THF'de çözülüp heksanda çöktürüldü. Ürün vakum etüvünde bir gece 40-50°C'de tutularak kurutuldu. GPC ile tespit edilen polimerin molekül ağırlığı M_n : 18120, M_w (PDI: 1.17) bulunmuştur.

3.4 Poli(Glisidil Metakrilat)'ın Hidrolizi

100 mL'lik erlene 3.5 g P(GMA) konularak az miktarda dioksanda çözüldü. Üzerine sulu 1M'lık H_2SO_4 (bulanıklaşınca kadar) çözeltisi ilave edilerek 2 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 gün sonunda ise 60 °C'deki yağ banyosuna alındı. 2 saat sonra üzerine yeterli miktarda sulu Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilerek 60 °C'de bir kaç saat daha karıştırıldı. Hidrolizin tamamen olup olmadığı kontrol edildi ve oda sıcaklığına dönmesi için biraz beklendi. Son olarak H_2SO_4 miktarına equivalent oranda doymuş sulu Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilerek hidroliz sonlandırıldı. Hidroliz olan blok kopolimerler tuzlu suda çöktürülerek saflaştırıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

3.5 PS-b-PGMA'nın Hidrolizi

PS-b-PGMA blok kopolimerlerinin hidroliz işlemi için de yukarıdaki prosedür uygulandı. Ancak blok kopolimerlerde bu yöntemin işe yaramadığı görüldü. Grubumuz tarafından deneme yanılmayla yeni ve daha hızlı bir hidroliz prosedürü oluşturuldu. Bunun için 3 g blok kopolimer örneği 20 mL dioksanda çözülerek, ayrı

bir kapta hazırlanan 30 mL THF, 7 mL H₂O ve 3,5 mL derişik H₂SO₄ karışımından meydana gelen çözeltiye yukardaki polimer çözeltisi buzla soğutulan ortamda damla damla ilave edildi ve 1 saat 0 °C’de ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı.

Hidrolizi tamamlanan blok kopolimerler yukarıda verilen yöntemler kullanılarak saflaştırıldı.

3.6 Elde edilen Magnetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

3.6.1 Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (ESEM)

Manyetik nanopartiküllerin şekil ve morfolojisi XL30 FEG ESEM model taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Örnekler görüntüleme yapılmadan önce vakum altında Pt ile kaplanmıştır.

3.6.2 Işık Saçılım Spektrometresi (DLS)

Manyetik nanopartiküllerin boyutları, ışık saçılım spektrometresi kullanılarak tespit edilmiştir. (Brookhaven Instrument Corporation 90 PLS).

3.6.3 Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM)

Manyetizasyon ölçümü 4.2 K -300 K sıcaklık aralığında VSM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.6.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Elde edilen polimer kaplı magnetitlerin gravimetrik termal davranışları Perkin-Elmer 4000 TGA cihazı ile incelenmiştir. Örnekler 50 °C- 500 °C arası ısıtılmıştır.

3.7 Nano Boyutlu Magnetik Partiküllerin Sentezi

3.7.1 Organik çözücüde P(DHPM) kaplı magnetik nanopartiküllerin sentezi

P(GMA)’nın hidrolizinden elde edilen 4 g P(DHPM)’nin dioksandaki çözeltisine 4.41 g Na₂SO₄ ve 0.735 g H₂SO₄ (7.5 mmol) eklenerek 15 dk karıştırıldı. Aynı bir kapta azot atmosferi altında 250 mL’lik erlene sırası ile 4.41 g FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O (11.25 mmol), 0.9 g NaOH (22.5 mmol) ve 1.327 g süksinik asit (11.25 mmol) eklenerek 20 dk oda sıcaklığında karıştırılarak demir süksinatların oluşması sağlandı. Daha sonra bu çözelti azot atmosferi altında polimer çözeltisi ile

20 dk karıştırıldı. Üzerine azot altında 0.255 g % 35'lik H_2O_2 (7.5 mmol) eklendi. Oluşan koyu turuncu renkli çözelti bir gece manyetik balıkla karıştırıldı. 24 saat sonra bu çözeltiye yine azot altında 10 mL % 25'lik amonyak çözeltisi damla damla eklendi ve karışımın rengi hızla koyu turuncudan yeşil-siyaha döndü. Karışım ağzı sıkıca kapatılmış kapta bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Amonyağın fazlasını gidermek için 70-80°C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma tamamlandıktan sonra magnetitin kabın dibinde çöktüğü görüldü. Çökelti süzülerek 50 °C'de vakumda bir gece kurutuldu. Kuru siyah ürün 2.8 g tartıldı.

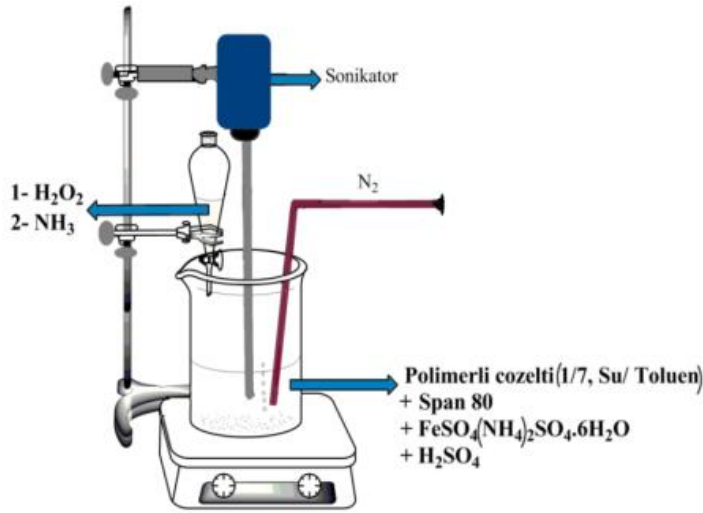
3.7.2 Mini emülsiyon yöntemiyle PVA kaplı magnetik nano partiküllerin sentezi

3.52 g PVA'nın 40 mL'lik sulu çözeltisine 0.08 g sürfaktan (Eumulgin O 20 S) eklenip çözünmesi sağlandı. Sonra azot atmosferi altında sırası ile 0.408 g H_2SO_4 (4 mmol) ve 2.35 g $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (6 mmol) eklenerek 20 dk şiddetle karıştırıldı. Karışımın homojenliğini sağlamak ve oluşan partiküllerin aynı boyutta olmasını sağlamak için 5 dk süre ile el blendırı ile karıştırıldı. Bu çözeltiye yine azot altında 0.453 g %35'lik H_2O_2 (4 mmol) eklenerek 15 dk kadar daha şiddetli karıştırıldı. Bu arada reaksiyonun renginin kırmızı-turuncuya (Fe_2O_3 rengi) döndüğü görüldü. 10 dk daha karıştırıldıktan sonra magnetit oluşumunu sağlamak için azot atmosferinde 2.5 mL %25'lik amonyak çözeltisi (36 mmol) eklendi. Bu sırada reaksiyon karışımının renginin kırmızı-turuncudan önce koyu yeşile daha sonra siyaha döndüğü görüldü. Reaksiyon kabı sıkı bir şekilde kapatılarak bir gün oda sıcaklığında karıştırmaya bırakıldı. Amonyağın fazlasını gidermek için 70-80 °C'de 3 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı 5 misli seyreltilip üzerine 40 g NaCl ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda siyah magnetit ürünün kabın dibinde çöktüğü görüldü. Suyun fazlası dekantasyonla uzaklaştırıldıktan sonra s ürün süzüldü. Ardından bol su ile yıkandıktan sonra (3×50 mL) 50°C'de vakumda bir gece kurutuldu. Kuru siyah ürün 1.9 g olarak tartıldı.

3.7.3 PS-b-P(DHPM) içeren tanecik-kabuk (core-shell) tipinde magnetik nano

taneciklerin ters mikroemülsiyon yöntemiyle sentezi

Blok kopolimerlerden magnetik nano partikül hazırlanması Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekteki işlem sırası bütün sentezler için ortaktır.



Şekil 3.1 : Blok kopolimerlerden magnetik nanopartikül elde edilmesi için kullanılan düzeneğin şematik görünüşü.

Bunun için formülasyon Fe(II) tuzu/ kopolimer mol oranı PS-b-P(DHPM)'nin yapısındaki OH gruplarının %30 'u çapraz bağlanacak şekilde seçilmiştir. İşlem aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi: Önce 100 mL'lik boyu uzun silindirik bir beherde 0.5 g Span 80 10 mL saf suda çözüldü ve üzerine 70 mL toluen eklendi. 10 dk magnetik balıkla karıştırılıp 5 dk süreyle sonikatörde şiddetle karıştırıldı. Bir başka kaptaki daha önce hazırlanan 2 g blok kopolimerin 10 mL DMF'teki çözeltisi bu karışıma yavaş yavaş ilave edilip tekrar 5dk daha sonikatörde karıştırıldı. Karışımdan azot gazı geçirilmekte iken belirlenen miktarlarda önce 1.588 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.05 mmol) sonra 0.275 g H_2SO_4 (2.7 mmol) eklenerek 5 dk daha sonike edildi. Çözeltiden azot geçirilmekte iken 0.306 g %34'lük H_2O_2 (2.7 mmol) ilave edildi ve karışım 15 dk şiddetli karıştırıldı. Son olarak yine azot atmosferinde reaksiyon ortamına 10 mL %25'lik amonyak çözeltisini ilave edildi. Bu sırada rengin koyu yeşile döndüğü görüldü. Ağzı sıkıca kapatılmış kaptaki manyetik karıştırıcıyla bir gece karıştırıldı. 24 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılıp siyah renkli bakiyenin üzerine çözelti hacminin 5 katı kadar metanol ilavesi ile magnetit ürün çöktürüldü. 10 mL metanolle yıkandıktan sonra 50°C'de vakum etüvünde 1 gece kurutuldu. Kuru siyah ürün 3.8 g tartıldı.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1 Glisidil Metakrilat Homo Polimerinin Sentezi ve Hidrolizi

Glisidil metakrilat homo polimeri ATRP tekniği yöntemiyle 2-etil izobromobütirat başlatıcısı ve CuBr / PMDETA katalizi kullanılarak monomerden itibaren sentezlenmiştir. % dönüşümle 2 saatte elde edilen polimerin molekül ağırlığı $M_n:11200$ g/mol (PDI:1.05) ölçülmüştür.

Elde edilen polimer dioksan çözücünde 1M'lık H₂SO₄ çözeltisi varlığında uzun süre oda sıcaklığında muamele edilerek hidroliz edilmiştir. Bu hidroliz aşaması çok kritik olup ısıtılarak yapılan hidroliz işlemlerinde çözünebilir polimer yerine jel polimerlerin elde edildiği görülmüştür.

Literatürde Yinmao ve grubunun [79] verdiği hidroliz prosedürünün iyi sonuç vermediği görülmüş, bu nedenle hidroliz için oda sıcaklığında uzun süre ısıtma yolu seçilmiştir. Bu şartlarda elde edilen polimerin suda tamamen çözünüyor olması, suda bekletmekle jelleşmemesi hidroliz aşamasının kantitatif dönüşümle gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

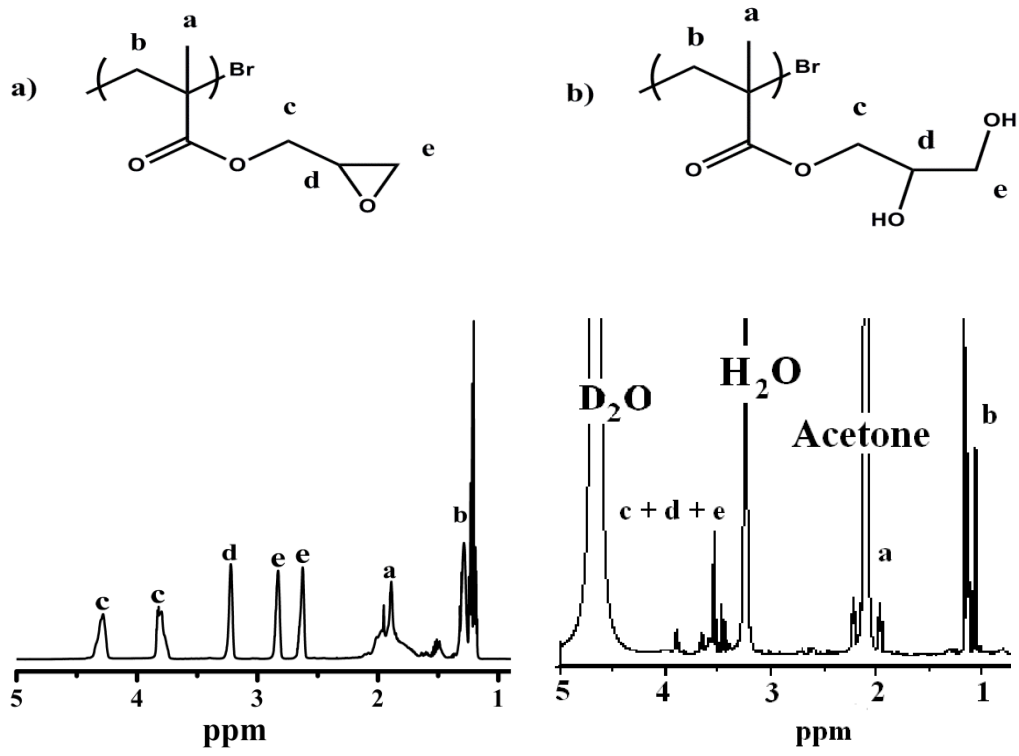
Bu maddenin homo polimerinin (PGMA) ve hidroliz ürünü P(DHPM)'nin NMR spektrumları Şekil 4.1 a ve b de görülmektedir.

D₂O /Aseton , (v/v, 80/20) çözücündeki ¹H NMR spektrumunda Şekil 4.1b'de epoksi halka protonlarının 2,6-4,4 ppm aralığındaki sinyalleri hidroliz sonrasında birbirlerine yaklaşıp 3,4-3,9 ppm aralığındaki multiplere dönüşmüştür.

Metakrilat grubunun ana zincirdeki piklerinin sinyalleri her iki NMR spektrumunda da çok küçük kaymalar gözlenmekle beraber hemen hemen yerlerinde kalmıştır.

P(DHPM)'nin NMR spektrumunda ise (Şekil 4.1 b) asetonun kuvvetli sinyali ile karışmış olan metil grubu singleti 1,9 ppm'de, ana zincirin CH₂ protonları ise 1 ppm civarında multipler vermiştir.

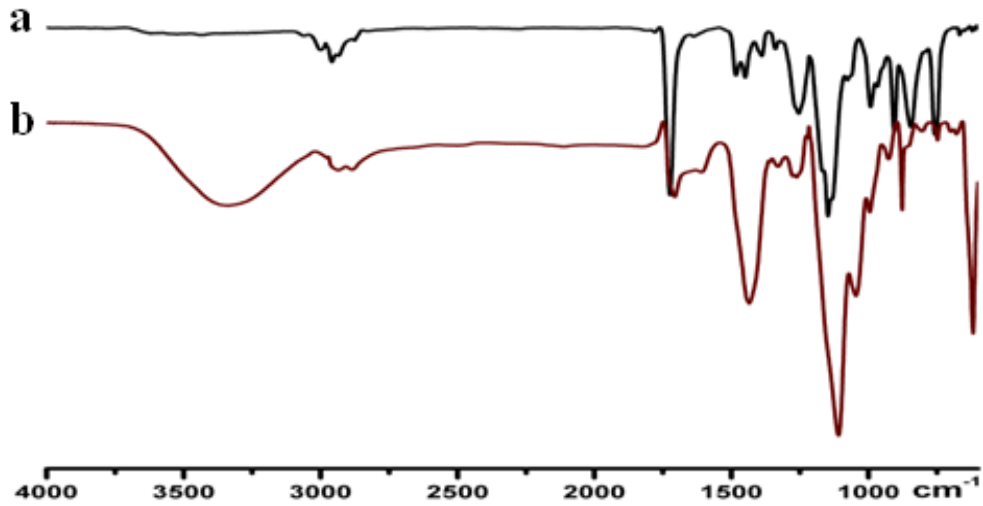
Bu sonuçlar literatür sonuçlarına da [80,81] uymaktadır.



Şekil 4.1: GMA homopolimerinin (a) ve PGMA'nın hidroliz ürünü

PDHPM'nin (b) ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 4.2 a ve b'de PGMA ve PDHPM'nin FT-IR spektrumları görülmektedir.



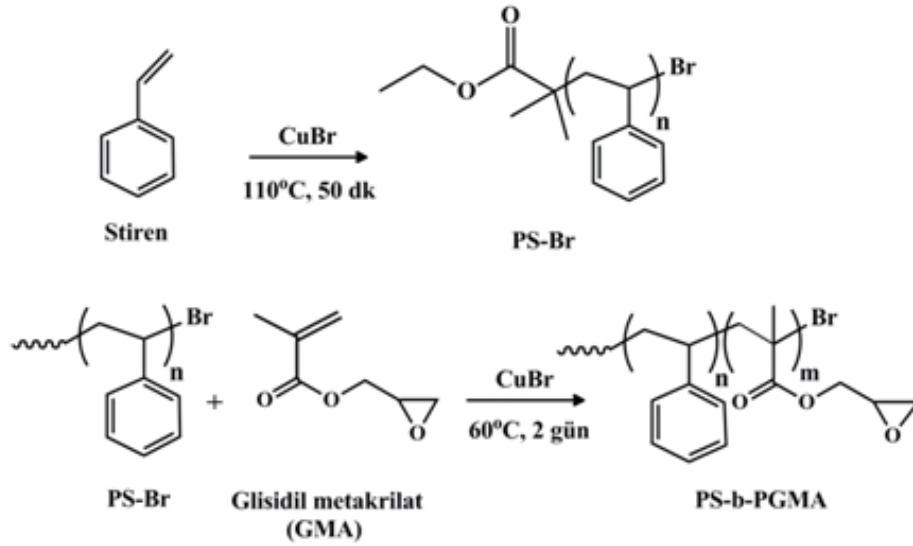
Şekil 4.2 : P(GMA)'nın (a) ve hidroliz ürününün (PDHPM)'nin

(b) FT-IR spektrumu.

P(GMA)'nın FT-IR spektrumundaki 906 cm⁻¹ 'de görülen karakteristik epoksi halka vibrasyon bandının kaybolması ve 3500 cm⁻¹ aralığında OH gerilme vibrasyon bandının çok geniş bir şekilde ortaya çıkmış olması hidrolizin gerçekleştiğini ve polimerin 2,3-di hidroksi propil metakrilat polimeri olduğunu kanıtlamaktadır.

4.2 Polistiren-Glisidil Metakrilat Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Hidrolizi

Bunun için önce ATRP yöntemiyle aynı başlatıcı ve kataliz sistemiyle stiren homo polimeri sentezlenmiş ve brom ucundan glisidil metakrilat monomeriyle zincir uzatımı (chain extension) işlemi uygulanarak aynı poli(stiren) makro başlatıcı kullanılarak PS-*b*-P(GMA) elde edilmiştir (Şekil 4.3).

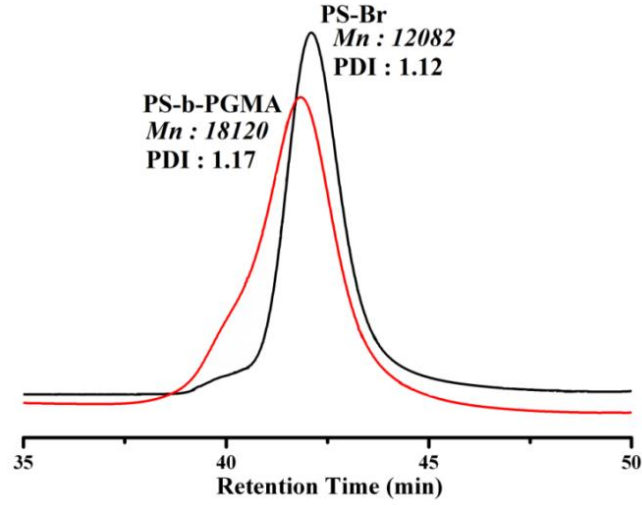


Şekil 4.3 : Bakır katalizli ATRP yöntemiyle PS-*b*-P(GMA) nın sentezi.

Burada P(GMA) blok uzunluğunu ayarlamak için zincir uzatmadaki reaksiyon süresi 4 saat seçilmiştir. Elde edilen polimerin GPC ve NMR spektrumları blok kopolimer yapısının meydana geldiğini göstermektedir.

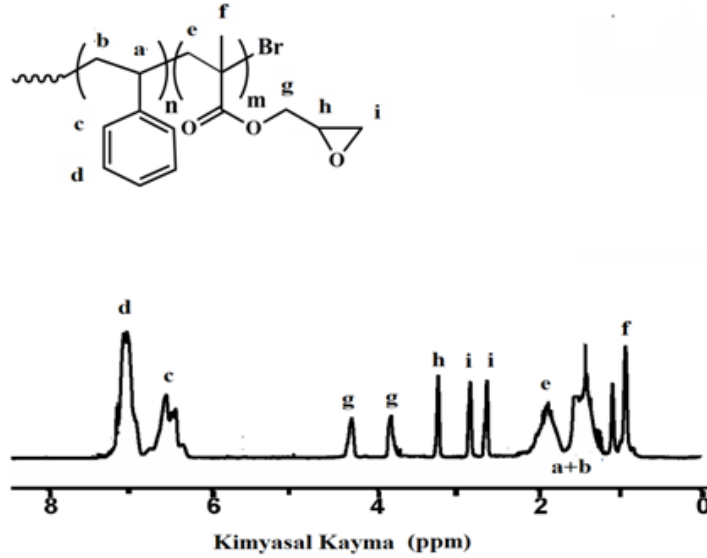
GPC eğrisi (başlangıç molekül ağırlığı Mn:12082 olan PDI:1.12) stiren makro başlatıcının molekül ağırlığının 4 saatlik zincir uzatma işleminden sonra Mn:18120 g/mol (PDI:1.17) olduğu görülmüştür.

Bu sonuç tekrarlanan ünitesi 116 olan poli(stiren)'in 42 tekrarlanan üniteyi içeren glisidil metakrilat ile blok oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4 : PS ve PS-b-PGMA'nın GPC eğrileri.

Şekil 4.5'de PS-b-P(GMA) blok kopolimerinin ^1H NMR spektrumu verilmiştir.

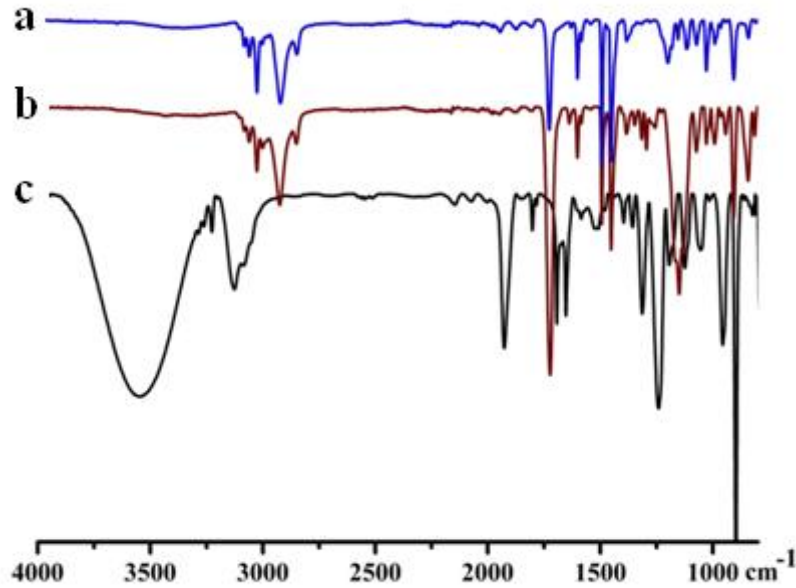


Şekil 4.5 : PS-b-P(GMA) blok kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.

Bu spektruma bakıldığında 6-7.2 ppm aralığında stiren bloğuna ait aromatik proton sinyalleri görülmekte bunun yanı sıra PGMA bloğuna ait COO-CH_2 - grubunun ekvatoryel ve aksiyel protonları sırası ile 4.2 ve 3.8 ppm 'de, epoksi halkasındaki CH

proton sinyali 3.2 ppm'de, epoksi halkasının CH₂ proton sinyalleri de iki ayrı pik halinde 2.5 ve 2.9 ppm'de gözlenmektedir. 1.9 ppm'de PGMA bloğunun ana zincirindeki CH₂ proton sinyalleri, 0.9 ppm'de ise bu bloğun metil grubu proton sinyalleri görülmektedir. 1.5 ppm civarında ortalananmış olan sinyaller ise PS bloğunun alifatik zincir protonlarını göstermektedir. GMA bloğunun 3.8-4.4 ppm aralığındaki sinyallerinin integrali 6.5-7.2 cm⁻¹ sinyallerinin integraline oranı (6/8) GMA bloğunun tekrarlanan ünite sayısının stireninkine oranının 0.45 olduğunu göstermektedir ki bu sonuç GPC'den bulunan 0.47 blok oranına yakın bir değerdir.

Blok kopolimerlerin FT-IR spektrumlarından da her iki bloğun yapıda bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Polistirenin (a), PS-*b*-P(GMA) blok kopolimerinin (b), PS-*b*-P(DHPM)'nin (c) FT-IR spektrumları.

4 saatlik zincir uzatma reaksiyonuyla elde edilen blok kopolimer örneğinin FT-IR spektrumunda 1702 cm⁻¹'de GMA bloğuna ait C=O gerilme titreşim bandı görülmektedir. Ayrıca yine bu bloğa ait COO-CH gerilme bandı 1258 cm⁻¹'de ve epoksi halkasına ait C-O titreşim bandı 1150 cm⁻¹'de görülmektedir. Bunların yanı sıra 906 cm⁻¹'de karakteristik epoksi halka vibrasyonu bandı bulunmaktadır. Stiren bloğunun aromatik halka vibrasyonunu gösteren band 1600 cm⁻¹'de görülmektedir.

Bu sonuçlar blok kopolimer yapısının oluştuğunun delilidir. Blok kopolimerlerin yapısındaki epoksi halkasının hidrolizle açılarak iki tane visinal diol meydana getirilmesi işlemi PGMA homo polimerinin hidrolizinde yapılan işleme benzer şekilde dioksan çözücünde az miktarda asit varlığında uzun süre oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak bu prosedürün blok kopolimerlerde işe yaramadığı görülmüştür. Bu nedenle deneme yanılmayla kendimizin bulduğu aşağıdaki hidroliz yöntemi uygulanmış ve daha kısa sürede tamamen hidroliz olmuş ürünlerin meydana geldiği FT-IR spektrumları ile ve çözünürlük denemeleri ile gösterilmiştir. Hidroliz aşamasında reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ortamdan alınan örneklerin FT-IR spektrumlarındaki 906 cm⁻¹'deki epoksi grubu pikinin kaybolup kaybolmadığı kontrol edilerek izlenmiştir. Ayrıca hidrolizi tamamlanmış örneklerin çözeltilerinin ısıtmakla jelleşme-yişinden anlaşılmıştır.

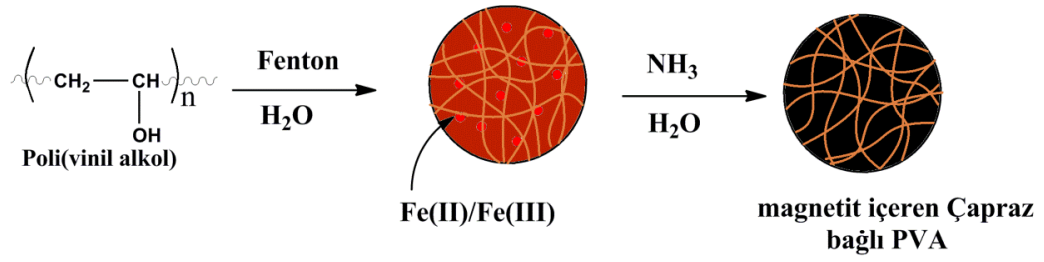
Şekil 4.6 (b)'de hidroliz edilmiş PS-*b*-PGMA örneğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda şekil 4.2'deki hidroliz edilmiş GMA homo polimerinin IR' sinde meydana gelen değişikliklerin tamamen benzerleri gözlenmiş yani 906 cm⁻¹ 'deki epoksi pikinin kaybolması ve 3500 cm⁻¹ 'deki yayvan ve şiddetli O-H gerilim bandının meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç blok kopolimerin yapısındaki glisidil metakrilatın epoksi grubunun halka açılmasına uğrayarak Polistiren-*b*-Poli(2,3-di hidroksi propil metakrilat) (PS-*b*-PDHPM) meydana geldiğini kanıtlamaktadır.

4.3 Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada yukarıda belirtildiği gibi manyetit nanopartiküllerinin tek bir kapta polimer kaplı halde elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla 3 farklı tür polimer kullanılmıştır. Bunlar: 1-ticari PVA, 2- Poli(glisidil metakrilat)'ın hidrolizinden elde edilen polimer, 3- ATRP yöntemiyle elde edilen PS-*b*-PGMA'nın hidrolizinden elde edilen polimer.

Birinci yolda ticari PVA'nın Fenton reaktifi ile gerçekleştirilen reaksiyonunda meydana gelen ürün çapraz bağlanıp çökmektedir. Bunun nedeni PVA'nın reaksiyon sonunda hidrofilliğinin manyetit taneciklerini ortamda dispers etmeye yeterli olmayışıdır. Bunu önlemek için bu çalışmada ilave olarak ortama Emulsion S 10

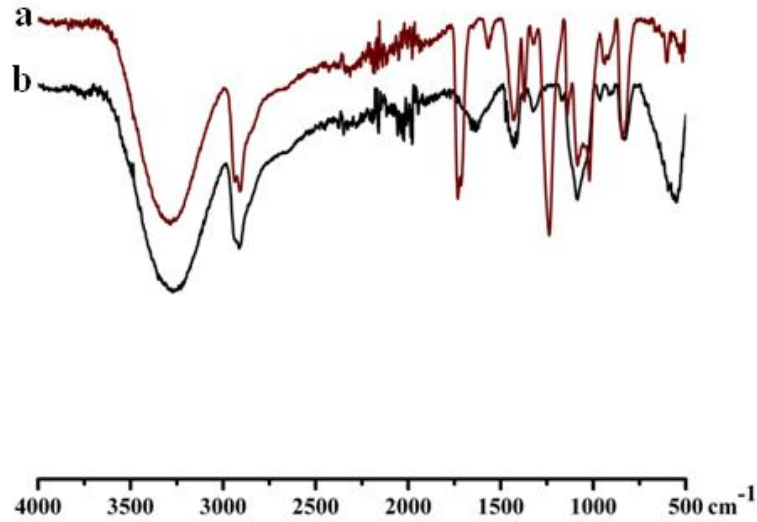
sülfaktanı ilave edilmiştir. Böylece Fenton reaksiyonu sonunda koyu turuncu renkte kararlı bir dispersiyon elde edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : PVA- manyetit nanotaneceklerinin Fenton reaktifi ile elde edilmesi.

Bu dispersiyona amonyak ilavesi ile siyah ve adeta çözelti görünümünde olan karışımdan ürün 10 kat seyreltilerek ısıtma ile çöktürülmüştür.

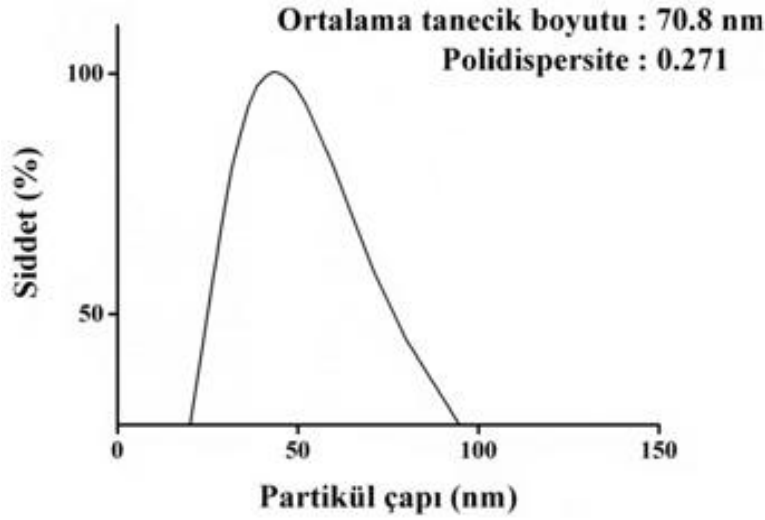
Elde edilen ürünün kurutulduktan sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8 : Ticari PVA’nın (%87-90 hidrolize edilmiş) (a), PVA-magnetitin FT-IR spektrumu (b).

Şekil 4.8 b’de manyetit ürünün spektrumu PVA’nınkinden iki önemli farklılık göstermektedir. Birincisi poli(vinil asetat)’ın %87-90 oranında hidrolizi ile elde edildiği için yapısında kalan asetat gruplarından ileri gelen ve 1730 cm^{-1} de ortaya çıkan C=O gerilme vibrasyonu bandı burada kaybolmaktadır. Bu kayboluşun nedeni kısmen H_2O_2 etkisiyle reaksiyonu yanında çapraz bağlanma ile ortamda gömülü

kalmış olmasıdır. İkinci önemli farklılık ise Fe-O gerilme vibrasyonunu gösteren ve manyetit karakteristlik piki olan 545 cm⁻¹'de kuvvetli bir pikin görülmüş olmasıdır. Bu ürünün sudaki dispersiyonunda yapılan Dinamik Işık Saçılım (DLS) ölçümü (Şekil 4.9) tanecik boyutlarının ortalama 70.8 nm olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9 : PVA kaplı manyetik nanopartiküllerin dinamik ışık saçılımı (DLS).

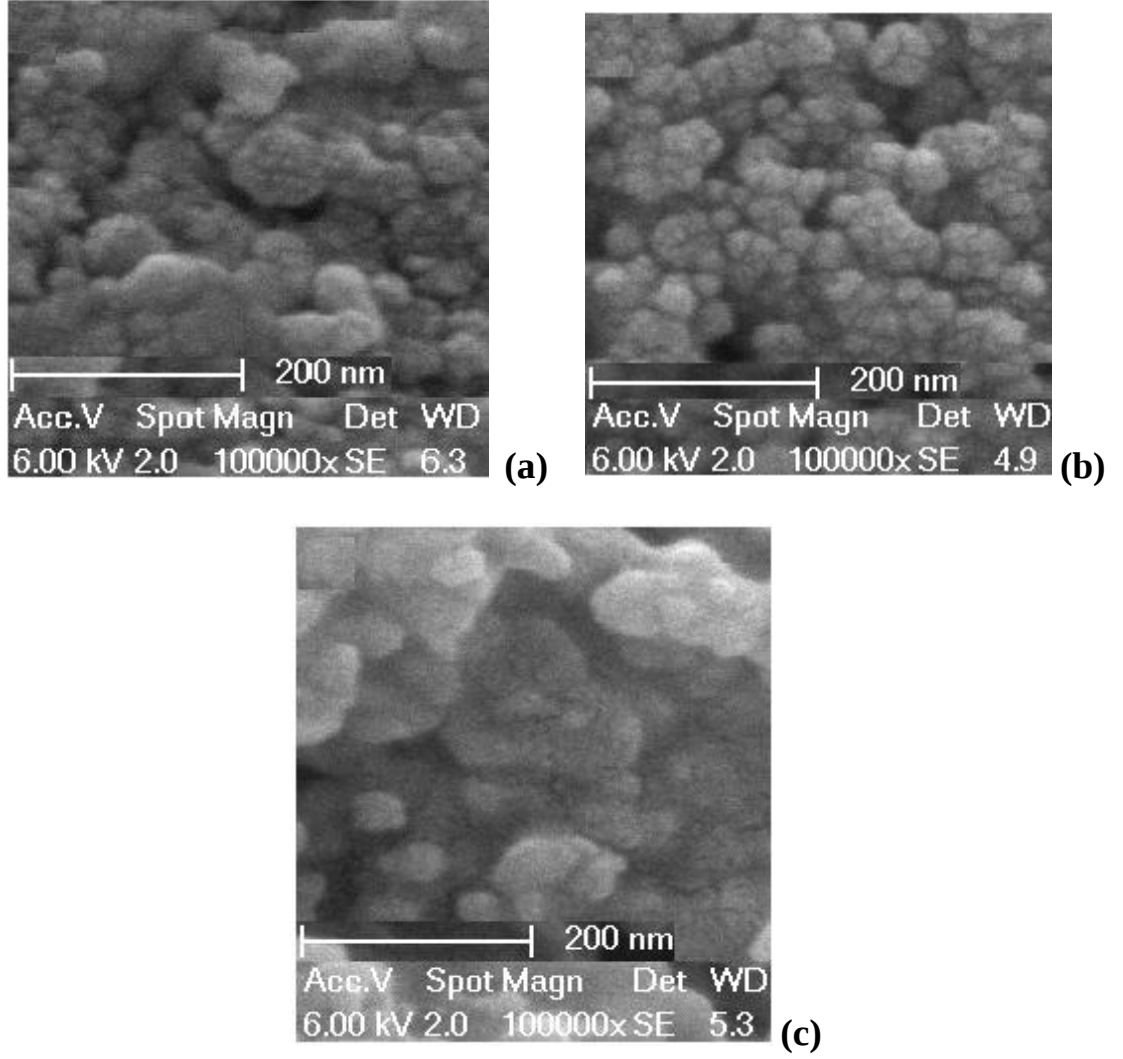
ESEM fotoğrafı ise taneciklerin küresel yapıda ve boyutlarının 17-19 nm olduğunu göstermektedir (Şekil 4.10 a).

Bu yolla elde edilen ürün nanotanecik yapısında olmakla beraber sürfaktan kullanmaksızın suda yeniden iyi dispers edilememektedir.

Bu da çapraz bağlanma sonunda reaksiyona girmeden kalan hidroksi gruplarının hidrofilliklerinin dispersiyonu sağlamada yetersiz olmasıdır.

4.4 Poli(2,3-di hidroksi propil metakrilat)-manyetit nanotanecikleri

Yukarıda belirtildiği gibi PGMA'nın hidrolizinden elde edilen polimerin (PDHPM) dioksan-su karışımında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonu ile yine koyu turuncu renkte bir dispersiyon elde edilmiş, bunu takiben yapılan amonyak muamelesi ile koyu siyah renkte bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 4.11).

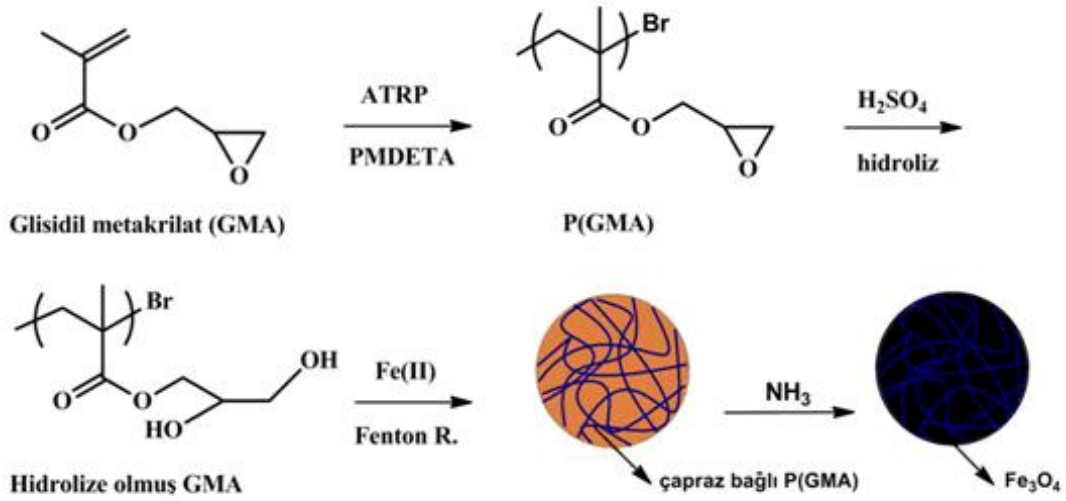


Şekil 4.10 : PVA kaplı (a), P(DHPM) kaplı (b) ve PS-b-P(DHPM) içeren tanecik-kabuk tipindeki (c) magnetik nanopartiküllerin ESEM fotoğrafları.

Bu çözeltiden uzun süre bekletmekle veya su ilavesi ile herhangi bir çökme meydana gelmediği gibi ısıtmakla da bir çökme gözlenmemiştir.

Şekil 4.10 b'deki ESEM fotoğrafı PDHPM-manyetitlerinin küresel yapıda olduğunu ve ortalama manyetit boyutlarının da 12-29 nm arasında olduğunu göstermiştir.

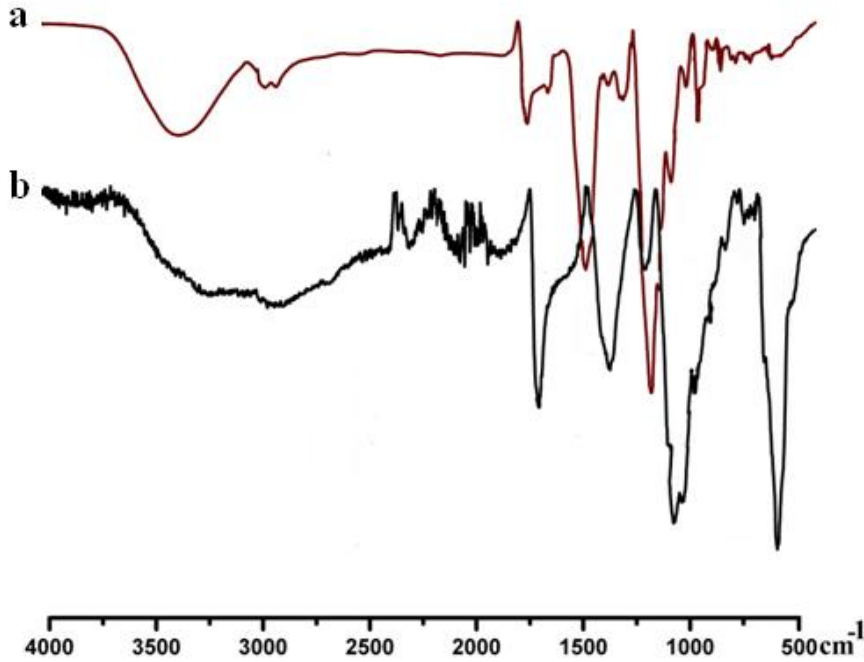
Bu sonuç yukarıdaki PVA ile gerçekleştirilen reaksiyondan farklı olarak burada elde edilen nanotaneciklerin suda tamamen homojen dağıldıklarını ve stabil halde uzun süre kalabildiklerini göstermektedir.



Şekil 4.11 : PGMA'nın hidroliz ürünü PDHPM ile gerçekleştirilen suda redispers edilebilen manyetit nanotaneciklerinin elde edilmesi.

Literatürde de suda dispers halde kalabilen manyetit nanotaneciği elde edildiğine dair bir kayıt bulunmadığından burada elde edilen sonuç orijinal bir sonuçtur.

Şekil 4.12'de PDHPM ve PDHPM-manyetit'in FT-IR spektrumu görülmektedir.



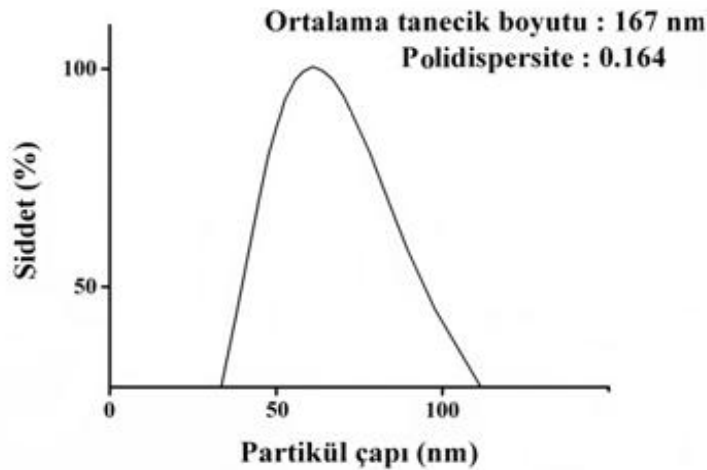
Şekil 4.12 : PDHPM'nin (a) ve PDHPM -manyetit ürününün FT-IR spektumu (b).

Buradaki manyetit-polimer kompozit ürünün spektrumunda Şekil 4.12 a'daki polimerinkinden farklı olarak yine 545 cm⁻¹'de manyetitten kaynaklanan ve Fe-O gerilme bandını gösteren ilave pik gözükmemektedir.

Bunun yanı sıra 800-1000 cm⁻¹ aralığında yeni ve kuvvetli pikler gözükmemektedir ki buna benzer pikler PVA'lı örnekte görülmemektedir. Bunun nedeni muhtemelen manyetitın yapısındaki Fe iyonlarının dış yüzeylerinin polimerin yapısındaki visinal diol grupları ile kompleks oluşturması ve bunun C-O gerilme vibrasyonlarının enerjisini azaltması olabilir.

Bu yolla elde edilen ürün PVA kullanarak elde edilenden farklı olarak suda yeniden dispers olabilmektedir.

Bu manyetitın sulu dispersiyonda yapılan ışık saçılımı (DLS) denemeleri ortalama tanecik boyutlarının 167 nm civarında olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13).



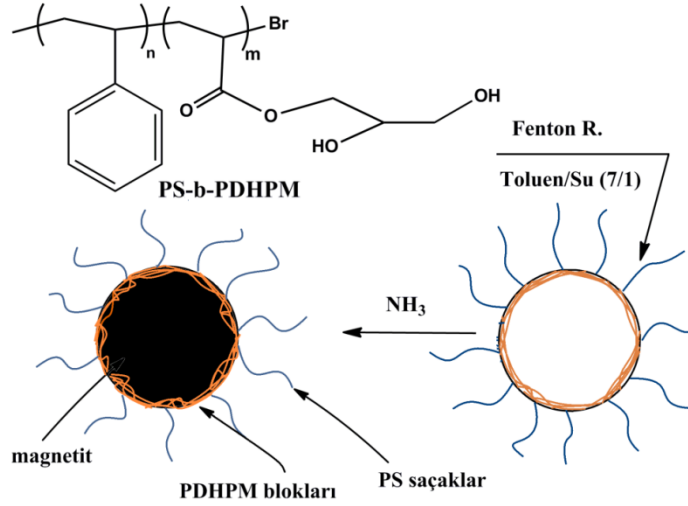
Şekil 4.13 :PDHPM kaplı magnetik nanopartiküllerin dinamik ışık saçılımı (DLS).

4.5 PS-b-PDHPM içeren çekirdek-kabuk tipindeki magnetit nanopartiküllerin

sentezi ve karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde öncekilerden farklı olarak çekirdek-kabuk tipi magnetit nanotancikleri elde edilmesi hedeflenmiştir. Bunun için ATRP yöntemiyle elde edilen ve 116 tekrarlanan ünite içeren stiren bloğu ve 42 GMA tekrarlanan ünitesini içeren blok kopolimer yapısındaki epoksi grupları hidrolize uğratarak çok hidroksil gruplu ve hidrofil-lipofil dengesi iyi sağlanmış amfifilik blok kopolimer elde

edilmiştir. Elde edilen blok kopolimerin su/toluen (1/7) ters emülsiyonunda Fenton reaksiyonu ve amonyak muamelesi reaksiyonu gerçekleştirilerek ortamda çok iyi dispers olan magnetit nano tanecikler elde edilmiştir. Elde ediliş şeması şekil 4.14’de görülmektedir.



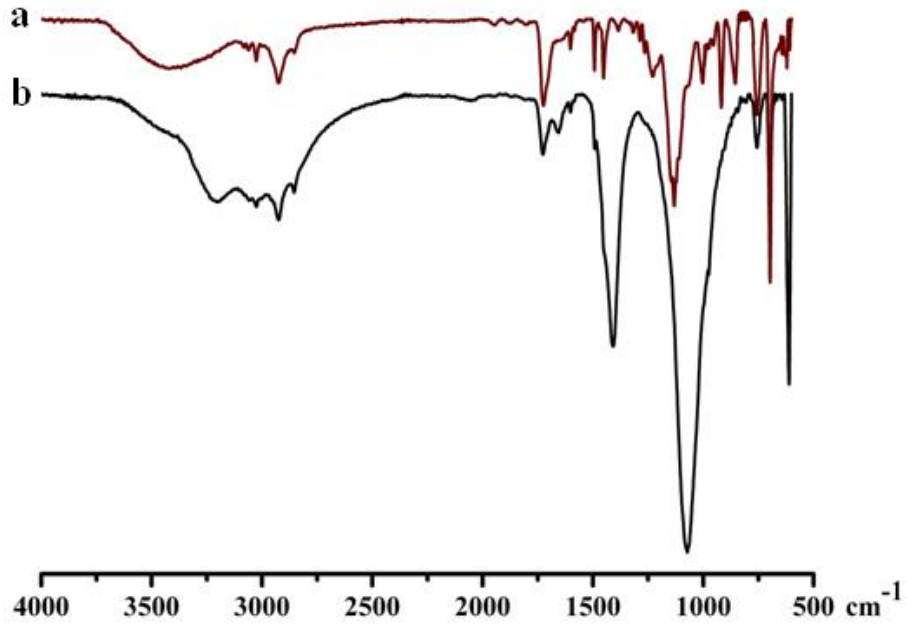
Şekil 4.14: PS-b-P(GMA)'nın hidroliz ürünü PS-b-PDHPM içeren çekirdek-kabuk yapısındaki magnetit nanotaneceklerinin elde ediliş şeması.

Elde edilen ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.15 b) yine polimerden farklı olarak 545 cm⁻¹'deki tipik magnetit bandını göstermektedir.

Bunun yanı sıra 1430-1490 cm⁻¹ aralığındaki C-H eğilme vibrasyonlarının şiddetinin 1730 cm⁻¹'de gözlenen GMA bileşeninin C=O gerilme vibrasyonunkine göre çok fazla artmış olması aslında tanecik-kabuk yapısının oluştuğuna bir delil sayılabilir. Çünkü buradaki IR spektrumları ATR tekniği ile çekilmiş olduğundan ve PDHPM bloğu iç çekirdekte kaldığından dış yüzeydeki stirene ait alifatik zincir piklerinin daha şiddetli gözükmesine sebep olmaktadır.

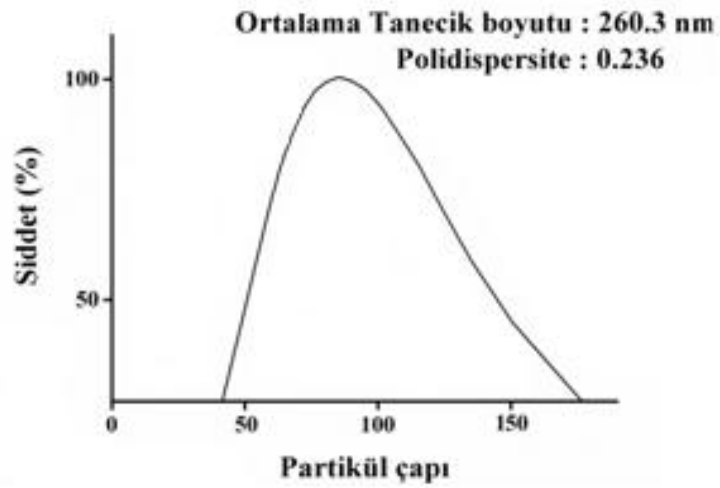
Bu ürünün DMF çözücündeki dispersiyonunda yapılan Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ölçümleri ortalama tanecik boyutunun öncekilerden çok daha büyük (268 nm) olduğunu göstermektedir (Şekil 4.16).

ESEM fotoğrafları (Şekil 4.10 c) bu yolla elde edilen nano tanecik boyutlarının 24-38 nm aralığında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15: PS-b-PDHPM'nin (a) ve bu polimeri içeren çekirdek-kabuk yapısındaki magnetitin (b) FT-IR spektrumları.

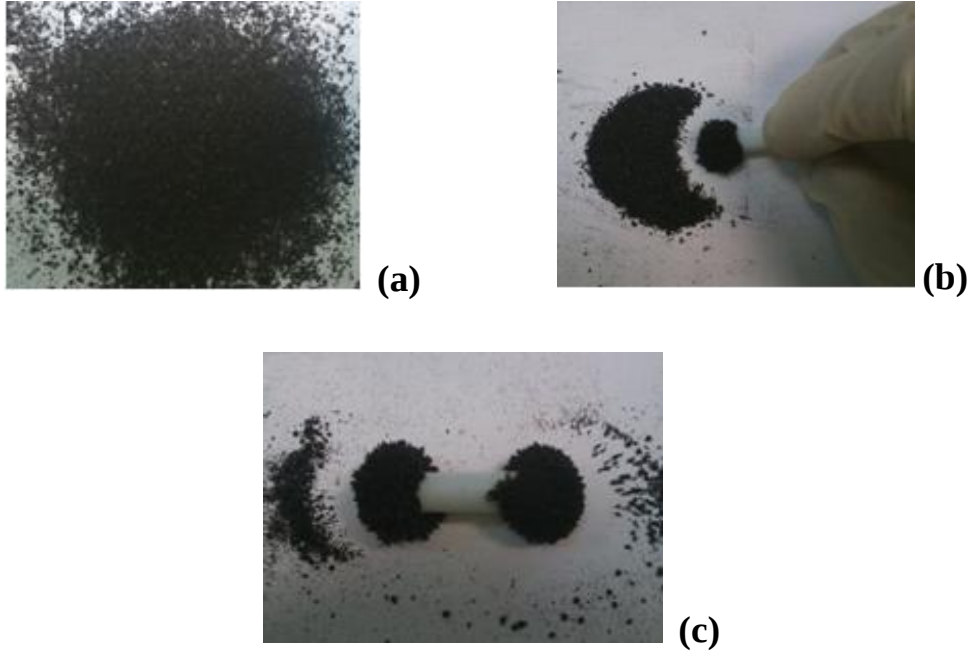
Önemle belirtmek gerekir ki PVA varlığında elde edilen nano taneciklerden farklı olarak burada elde edilen manyetik ürün DMF çözücünde yeniden dispers edilebilmekte ve elde edilen dispersiyon uzun süre stabil halde kalabilmektedir.



Şekil 4.16: PS-b-P(DHPM) içeren tanecik-kabuk tipi magnetit'in DLS eğrisi.

4.6 Nano Taneciklerin Mıknatıslanma Özellikleri

Yukarıda tarif edilen üç farklı yolla üretilen ve nanotanecik yapısında oldukları DLS ve ESEM ölçümleri ile belirlenen ürünlerin mıknatıslanma özelliği gösterdikleri görülmüştür.

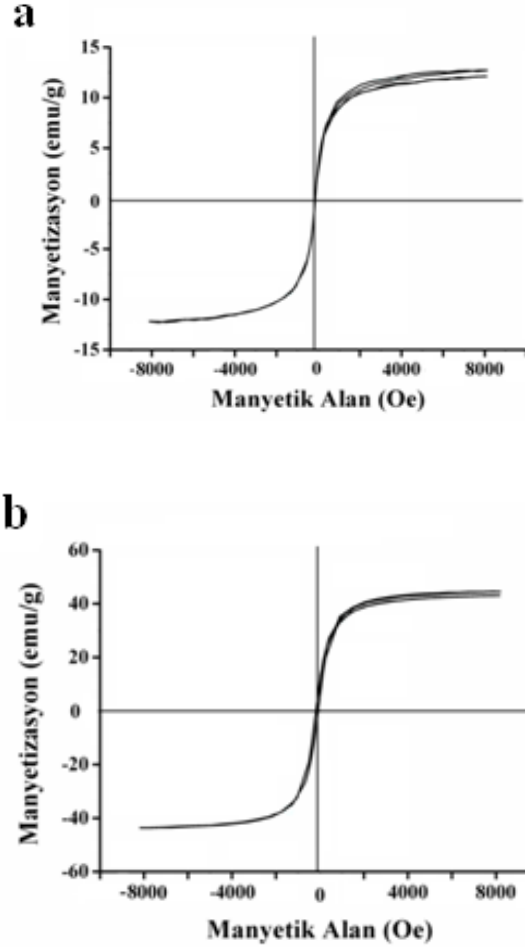


Şekil 4.17 : PVA-magnetit'in genel görünümü (a), mıknatısla manyetize olması (b), mıknatıs kutupları üzerinde toplanması (c).

Ürünlerin mıknatıslanma özelliği toz halindeki ürünlerin en basit şekilde manyetik çubuk olarak kullanılan karıştırıcı çubukların yüzeyinde toplanması ile çıplak gözle kanıtlanabilmektedir.

Şekil 4.17 'de PVA-magnetit nano kompozit örneğinin manyetik çubuk üzerinde dizilerek toplandıkları görülmektedir.

Nanotanecik ürünlerin titreşen örnek-manyetometre tekniği ile yapılan mıknatıslanma (magnetization) ölçümleri her üç örneğin manyetik alanda yönlenebildiklerini ve doygunluk mıknatıslanması gösterdiklerini ortaya koymaktadır (Şekil 4.18 a,b ve Şekil 4.19).

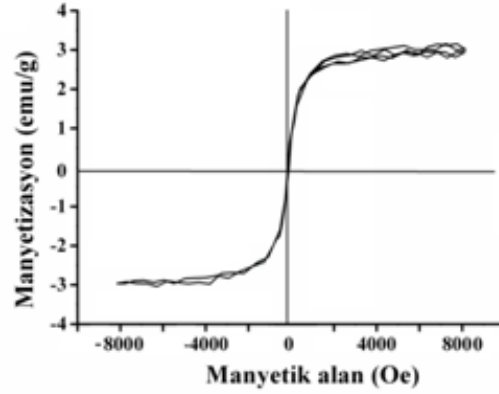


Şekil 4.18 : Manyetitin PVA (a) ve PDHPM (b) ile oluşturduğu nano kompozitlerin mıknatıslanma eğrileri (-1000-1000 Oe).

Burada en yüksek doygunluk mıknatıslanması 44.5 emu/g olan PDHPM-manyetitin nano kompozit örnekte rastlanmıştır olup bunun nedeni elde edilişi sırasında demir / polimer oranının büyük seçilmiş olmasıdır. Nitekim saf manyetitin doygunluk mıknatıslanması 90 emu/g alınarak yapılan hesaplamada ağırlıkça manyetitin oranı % 49,4 bulunmuştur.

Demir/ Polimer oranı en küçük olan nano kompozit örneğin beklendiği gibi en küçük doygunluk mıknatıslanması (3,4 emu/g) gösterdiği ve sifıra yakın koservite gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.1’de manyetitin nanotaneceklerinin ölçüm sonuçları özetlenmiştir.



Şekil 4.19 : PS-b-PDHPM tanecik kabuk tipindeki nano kompozitlerin mıknatıslanma eğrisi (-1000-1000 Oe).

Koeservitenin tanecik boyutu ile ters orantılı olduğu düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur.

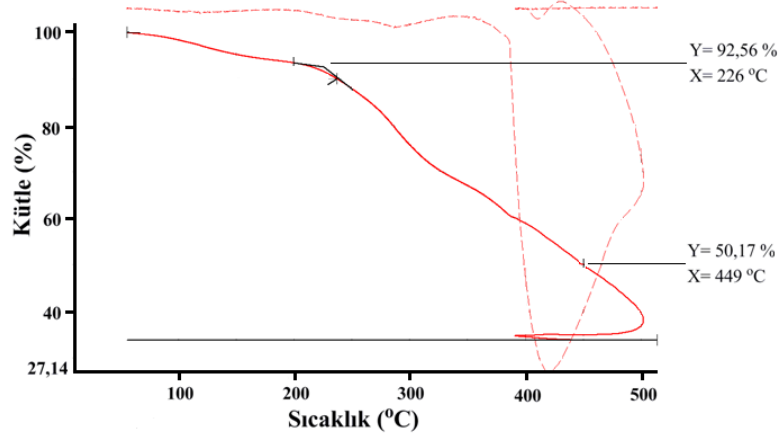
Çizelge 4.1 : Polimer kaplanmış magnetit nanotaneceklerinin boyutsal ve mıknatıslanma özellikleri.

<u>Ölçülen Özellik</u>		<i>Mini Emülsiyonda PVA-magnetit</i>	<i>Organik Çözücüde PDHPM-magnetit</i>	<i>Ters mikroemülsiyon PS-b-PDHPM-magnetit</i>
Dinamik ışık saçılımı (DLS)	Polidispersite	70.8 nm	167.0 nm	260.3 nm
	Ortalama manyetit boyutu	0.271	0.164	0.236
ESEM	Magnetit boyutu	17-19 nm	19-29 nm	24-38 nm
Mıknatıslanma (Magnetization)	Doygunluk mıknatıslanması	12.7 emu/g	44.5 emu/g	3.1 emu/g
	Koersivite	0 Oe	50 Oe	0 Oe
	Manyetit yüzdesi	14.1 % (w/w)	49.4 % (w/w)	3.4 % (w/w)

4.7 Magnetit Nanotaneceklerin Termogravimetrik Analizleri (TGA)

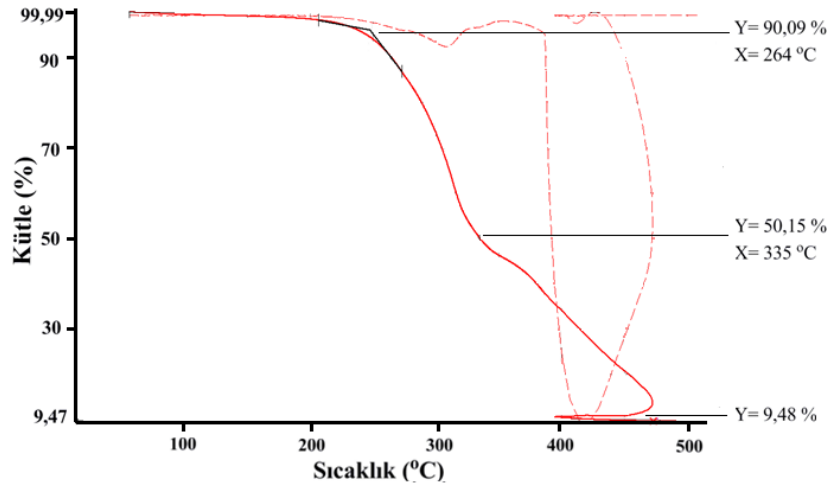
Polimer kaplı magnetit nanotaneceklerin organik madde içeriklerini tahmin edebilmek için TGA ölçümleri yanmanın sağlanabilmesi için 10 mL/dk'lık hava akımında gerçekleştirilmiştir. Bununla ilgili termogramlar Şekil 4.20, 21, 22'de

görülmektedir. Bu termogramların diferansiyel eğrilerinden de görüleceği üzere TGA eğrileri başlıca iki büküm noktası göstermektedir.



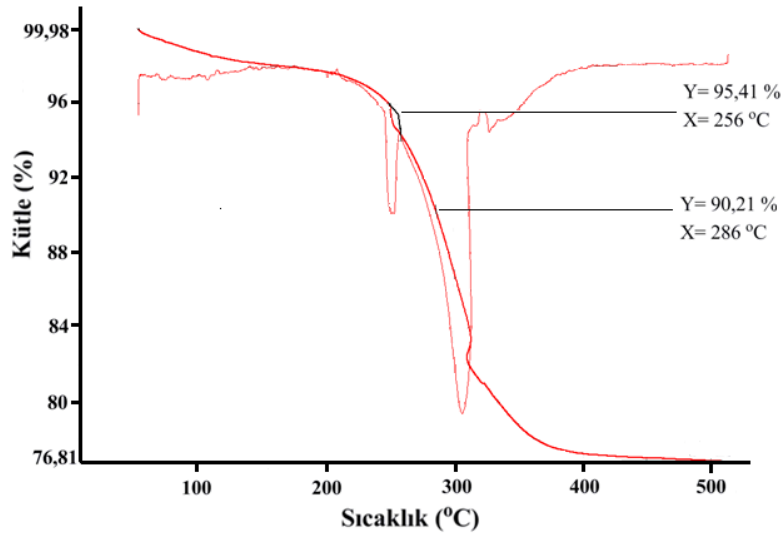
Şekil 4.20 : PVA-manyetit'in TGA eğrisi.

Buradaki birinci büküm noktaları 256-310 °C aralığında yer almakta olup bunların hidroksil içeren polimerlerden dehidrasyonla su çıkışına ait olmaları gerekir. Dolayısı ile Çizelge 4.2'de görülen ağırlık kaybı başlangıçları bu dehidrasyonların başladığı sıcaklığı ifade etmektedir.



Şekil 4.21 : PS-b-PDHPM-manyetit'in TGA eğrisi.

İkinci büküm noktaları ise O₂ atmosferinde polimerlerin parçalanarak ve yanarak yapıdan ayrılmasını gösterirler. 500 °C'deki bakiyeler % 9.5-% 76.8 aralığında kalmakta olup bu sonuçlar aynı çizelgenin üçüncü sütununda verilen ve manyetizasyon ölçümlerinden bulunan sonuçlara kıyasla daha büyük kalmaktadır ki bu deney şartlarında nanotaneceklerin içerdikleri polimerlerin bu sıcaklıkta tam olarak yakılamadığını göstermektedir. Ancak her iki sütundaki sonuçlar birbirlerine paralellik arz etmektedir.



Şekil 4.22 : PDHPM-manyetit'in TGA eğrisi.

Örneğin manyetizasyon ölçümlerinden manyetit içeriği %49.4 olan PDHPM kaplı manyetit örneğin TGA'da bulunan bakiyesi %76.8 olup 500 °C'de hala yapıda % 27 civarında polimer kaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.2 : Polimer kaplı magnetit nanotaneceklerinin TGA verileri.

Kaplama Polimeri	500 °C'de Bakiye	Manyetizasyon Ölçümünden Tahmin Edilen Fe ₃ O ₄	Ağırlık Kaybı Başlangıcı	Büküm Noktası	
PDHPM	% 76.8	% 49.4	250 °C	256 °C	310 °C
PS-b-PDHPM	% 9.5	% 3.4	247 °C	310 °C	420 °C
PVA	% 27.1	% 14.1	226 °C	290 °C	420 °C

4.8 Yorumlar

Özet olarak bu çalışmada literatürde daha önce gerçekleştirildiğine ilişkin bir kayıt bulunmayan tek kapta polimer kaplanmış manyetit nanotaneçiklerin elde edilmesi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu sonuç Fenton reaktifinin hidroksil grubu içeren polimer zincirlerinin çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmasına sebep olması dolayısı ile elde edilmiştir.

Bunlardan PVA kullanılarak elde edilen manyetit nanokompozitin yarı hidrofilik olduğu, PDHPM kullanılarak elde edilenin ise suda tamamen dispers olabildiği ortaya çıkmıştır.

Ayrıca amfifilik PS-b-PDHPM blok kopolimeri kullanılarak elde edilen taneçik-kabuk tipi manyetit nanokompozitlerin hidrofobik olduğu ve DMF çözücünde yeniden dispers olabildiği ortaya konulmuştur.

Bu iki yolla elde edilen manyetit nanotaneçiklerinin ölçülemeyecek kadar küçük koeserviteye sahip oldukları yani manyetikleşme sırasında bir enerji kaybına yol açmadıkları görülmüştür.

En büyük koeservite değeri (50 Oe) PDHPM-manyetit örneğinde kaydedilmiş olup bunun nedeni bu maddenin elde edilmesi sırasında seçilen demir/polimer oranının molce yüksek (11.25 / 25) olmasıdır.

Elde edilen polimer kaplı magnetit nanotaneçiklerinin termogravmetrik analiz (TGA) eğrilerinde başlıca iki büküm noktası gözlenmiş olup bunlardan birincisi kaplanan polimerlerden su çıkışını (dehidrasyonu) ikincisi ise polimerin ısısal bozunmasına (thermal decomposition) yorumlanmıştır. 500 °C'deki bakiyelerin manyetit içeriğinden yüksek olması, bu sıcaklıkta halen ortamda polimer bakiye kaldığını göstermektedir.

Bu ürünlerden birincisi kolay ulaşılabilen PVA'dan elde edilmesi nedeni ile uygulamada kullanılmaya aday olarak düşünülebilir. İkinci nano manyetit ürün ise şimdiye kadar literatürde bilinmeyen suda dispers olabilme özelliği nedeni ile önemlidir. Ayrıca sulu ortamda kolayca elde edilebilen nanotaneçik yüzeylerinin hidroksil grupları üzerinde yapılacak bir yüzeyden polimerleşme (surface initiated polymerization) ile yüzeylerinin biyo uyumlu bir polimer tabakayla kaplanarak tıpta hipertermi tedavisinde kullanılması mümkün görülmektedir. Bu çalışma kapsamında

böyle bir çalışma yapılmamış olmakla beraber, bu konunun genişletilerek ilgili tıp uzmanları ile birlikte ayrı bir projeyle ele alınmasının faydalı sonuçlar getirebileceği düşünülmektedir. Çünkü PVA'nın kendisi sentetik polimerler içerisinde biyo uyumluluğu kanıtlanmış bir polimerdir. Ayrıca herhangi bir optimizasyon yapılmaksızın burada elde edilen nanotanecek boyutları 17-19 nm aralığında bulunmuştur ki hipertermi uygulamasında nanotanecek boyutlarının 20 nm altında olması gerektiği göz önüne alınırsa bu yolla nanotanecek elde edilmesi bu tür uygulamalar için umut vaad etmektedir.

Blok kopolimer-manyetit ürünü ise dış yüzeyi tamamen hidrofobik olan polistiren saçakları taşıdığı için bilinen ticari plastiklerle uyumlu olup, bunların nanokompozitlerinin hazırlanmasında ve ticari boyutlarda üretilmesinde kullanılabilecek gibi gözükmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mühlebach, A., Gaynor Scott G., Matyjaszewski, K. (1998). Synthesis of Amphiphilic block copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *Macromolecules*, **31**, 6046-6052.
- [2] Krishnan, R., Srinivasan, K. S. V., (2003). Controlled / Living Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate at Ambient Temperature, *Macromolecules*, **36**, 1769-1771.
- [3] Tsarevsky, N. V., Jakubowski, W., (2010). Atom Transfer Radical Polymerization of Functional Monomers Employing Cu-Based Catalysts at Low Concentration: Polymerization of Glycidyl Methacrylate, *Journal of Polymer Science A*, **49**, 918-925.
- [4] Kato, M., et al., (1995). Polymerization Of Methyl-Methacrylate With The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2,6- Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System-Possibility Of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723.
- [5] Wang, J.S. and Matyjaszewski K., (1995). Controlled Living Radical Polymerization Atom Transfer Radical Polymerization In The Presence Of Transition-Metal Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 5614-5615.
- [6] Patten, T. E., Matyjaszewski, K., (1998). Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials, *Advanced Materials*, **10**, 901-915.
- [7] Matyjaszewski K., (1999). Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, *Chemistry of European Journal*, **5**, 3095-3102.
- [8] Çankaya, G. (2011). *Zinc - Alkyl Halide Initiation System For Controlled / Living Polymerization of Vinyl Monomers*, (master tezi), Kimya Bölümü.
- [9] Cantürk F. (2011). *Removal of The Copper Catalyst From ATRP Mixtures By Chemical Reduction With Zinc Powder*, (master tezi), Kimya Bölümü.
- [10] Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, M., (2000). Controlled/"living" radical polymerization of styrene catalyzed by FeCl₂/ succinic acid, *Macromolecules Chemistry and Physics*, **201**, 2666-2669.
- [11] Sumerlin, B. S., Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., (2005). Initiation Efficiency in the Synthesis of Molecular Brushes by Grafting from via Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 702-708.

- [12] Saçak, M., (2008). Polimer Kimyası, 4., ÖzBaran Yayıncılık.
- [13] Förster, S., Antonietti, M., (1998). Amphiphilic Block Copolymers in Structure Controlled Nanomaterial Hybrids, *Advanced Materials*, **10**, 195-217.
- [14] Matyjaszewski, K., (1998). Overview: Fundamentals of Controlled / Living Radical Polymerization, *American Chemical Society*, **685**, 2-30.
- [15] Matyjaszewski, K., Xia, J., (2001). Atom Transfer Radical Polymerization, *American Chemical Society*, **101**, 2921-2990.
- [16] Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Nakagawa, Y.; Jo, S. M., (1998). Preparation of novel homo- and copolymers using atom transfer radical polymerization, *United States Patent*, No: 5789487.
- [17] Schmitz, W. J. C., (2009). *Synthesis, Micellar Properties and Application of Amphiphilic Linear Block Copolymers with Different Microstructure but Same Molecular Weight* (doktora tezi).
- [18] Lindman, B., Alexandridis, P., (2000). Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications, Elsevier Press.
- [19] Fishbane, P. M., Gasiorowicz, S., Thornton, S. T., Yalçın, C., (2006). Temel Fizik, 2th, Arkadaş Yayıncılık.
- [20] Sears, F. W., Kürkçüoğlu N., (1959). Fizik Prensipleri II, 2th, İTÜ Yayıncılık.
- [21] Keller, F. J., Getty, W. E., Skove, M. J., Akyüz, Ö., (1995). Fizik, Literatür Yayıncılık.
- [22] Halliday, D., Resnick, R., Yalçın, C., (1991). Fiziğin Temelleri 2, Arkadaş Yayıncılık.
- [23] Can Mutlu M., (2005). *Investigation Of Physical Properties Of Magnetic Nanoparticles* (master tezi). Physical Engineering Department.
- [24] Majewski P., Thierry B., (2007). Functionalized Magnetite Nanoparticles Synthesis, Properties and Bioapplications, *Critical Reviews in Solid State and Mat. Science*, **32**, 203-215.
- [25] Güven G., (2005). *Monosize, Cationic, Functional / Non-Functional Group Carrying, Magnetic Nanoparticle Synthesis, Characterization and Their Nucleic Acid Applications* (master tezi).
- [26] Url-1 < <http://education.mrsec.wisc.edu/Edetc/background/ferrofluid/>>, alındığı tarih: 20.03.2013.
- [27] Vekas, L., Bica, D., Avdeev, M. V., (2007). Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications, *China Particuology*, **5**, 43-49.
- [28] Charles, S. W., (2002). The preparation of magnetic nanoparticles, 594, 3-18
- [29] Vicente, J. D., Klingenberg, D. J., Alvarez, R. H., (2011). Magnetorheological fluids: a review, *Soft Matter*, **7**, 3701-3710.
- [30] Uzun H. E., (2008). *Synthesis of Magnetorheological Fluids* (master tezi). Chemistry Engineering Department.

- [31] Goksel M., (2007). Control of Semiactive Suspension System for Quarter Car Model, *Electronics Letters on Science & Engineering*, **2**, 1-14.
- [32] Yazıcı İ., Özdemir A., Şahin İ., Engin T., (2008). Yarı aktif Koltuk Süspansiyon Sisteminin Bilgisayar Tabanlı Gerçek Zaman Uygulaması, 545-549.
- [33] Li Z., Kawashita, M., Araki, N., Mitsumori, M., Hiraoka, M., Doi, M., (2010). Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer, **30**, 990-996.
- [34] Lee H-E., Kim C-Y., Choa Y-H., (2012). Magnetite nanoparticles dispersed within nanoporous aerogels for hyperthermia application, **12**, 47-52.
- [35] Gilchrist R. K., Shorey W.D., Hanselman R.C., Taylor C. B., Parrot J. C., Yang J., Medal R., (1957). Selective inductive heating of lymph nodes, **146**, 596-606.
- [36] Guedes M. H. A., Sadeghiani N., Peixoto D. L. G., Coelho J. P., Barbosa L. S., Azevedo R. B., Küchelhaus S., Da Silva M. F., Morais P. C., Lacava Z. G. M., (2005). Effects of AC magnetic field carboxymethyldextran-coated magnetite nanoparticles on mice peritoneal cells, **293**, 283-286.
- [37] Pacheco R. F., Marquina C., Valdivia J. G., Gutierrez M., Romero M. S., Cornudella R., Laborda A., Vilorio A., Higuera T., Garcia A., De Jalon J. A. G., Ibarra M. R., (2007). Magnetic nanoparticles for local drug delivery using magnetic implants, **311**, 318-322.
- [38] Wozniak P, M. J., Bystrzejewski M., Cudzilo S., Huczko A., Jelen P., Kaszuwara W., Kozubowski J. A., Lange H., Leonowicz M., Szumiel M. L., (2006). Magnetic nanoparticles of Fe and Nd-Fe-B alloy encapsulated in carbon shells for drug delivery systems: Study of the structure and interaction with the living cells, **423**, 87-91.
- [39] Stephen, Z. R., Kievit, F. M., Zhang, M., (2011). Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Materialstoday*, **14**, 7-8.
- [40] Bulte J. W.M., (2005). Magnetic nanoparticles as markers for cellular MR imaging, **289**, 423-427.
- [41] Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T., (2006). Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles, **100**, 1-11.
- [42] Yang H., Zhang C., Shi X., Hu H., Du X., Fang Y., Ma Y., Wu H., Yang S., (2010). Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging, **31**, 3667-3673.
- [43] Kim, E.H., Lee, H.S., Kwak, B.K., Kim, B.K., (2005). Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI agent, *J. Magn. Magn. Materials*, **289**, 328-330.
- [44] Faraji, M., Yamini, Y., Rezaee, M., (2010). Magnetic Nanoparticles: Synthesis Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications, **7**, 1-37.

- [45] Jeong, U., Teng, X., Wang, H., Yang, H., Xia, Y., (2007). Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications, *Advanced Materials*, **19**, 33-60.
- [46] Lu, A. H., Salabas, E. L., Schüth F., (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1222-1244.
- [47] Scott, J. H., Majetich S. A., (1995). Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc, *Physical Review B*, **52**, 12564-12571.
- [48] Ruoff, R.S., Lorents, D. C., Chan, B., Malhotra, S., Subramoneg, S., (1993). Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles, *Science* **259**, 346-348.
- [49] Todorovic, M., Schultz, S., Wong, J., Scherer, A., (1999). *Applied Physics Letters*, **74**, 2516-2518.
- [50] Cornell, R. M., Schwertmann, U., (2003). Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles, 2 th, *Wiley-VCH Press*.
- [51] Mayo, J. T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomsen, M., Colvin, V. L., (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 71-75.
- [52] Tartaj, P., Morales, M. P., Gonzales-Carreno, T., Veintemillas-Verdaguer, S., Serna, C. J., (2005). Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290**, 28-34.
- [53] Willard, M. A., Kurihara, L. K., Carpenter, E. E., Calvin, S., Harris, V. G., (2004). *Chemically prepared magnetic nanoparticles*, **49**, 125-170.
- [54] Pillai, V., Kumar, P., Hou, M. J., Ayyub, P., Shah, D. O., (1995). Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil micro emulsions as nano-reactors, *Advances in Colloid and Interface Science*, **55**, 241-269.
- [55] Armağan V., (2006). *Studies on development of antitumoral drug loaded microemulsion formulation and investigation of its antitumoral efficiency* (master tezi). Graduate School Of Ege University, Pharmaceutical Programmes.
- [56] Perez L. J. A., Quintela L. M. A., Mira J., Rivas J., Charles S. W., (1997). Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the micro emulsion method, *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 8045-8047.
- [57] Liu C., Zou B., Rondinone A. J., Zhang Z. J., (2001). Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 1141-1145.
- [58] Santra S., Tapeç R., Theodoropoulou N., Dobson J., Hebard A., Tan W., (2001). Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of N Nonionic

Surfactants, *Langmuir*, **10**, 2900-2906.

- [59] Thunemann, A. F., Schutt, D., Kaufner, L., Pison, U., Mohwald, H., (2006). Maghemite Nanoparticles Protectively Coated with Poly (ethylene imine) and Poly(ethylene oxide)-*block*-poly(glutamic acid), *Langmuir*, **22**, 2351-2357.
- [60] Papell, S. S., (1965). Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, *United States Patent*. No: 3215 572.
- [61] Cornell, R. M., Schertmann, U., (1996). The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, *Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim.
- [62] Vestal, C. R., Zhang, Z. J., (2002). Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of MnFe_2O_4 / polystyrene core / shell nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 14312.
- [63] Dresco, H. A., Zaitsev, V. S., Gambino, R. J., Chu, B., (1999). Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles, *Langmuir*, **15**, 1945-1951.
- [64] Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K., Majetich, S., Asher, S., (2001). Superparamagnetic photonic crystals, *Advanced Materials*, **13**, 1681.
- [65] Park, J.-I., Cheon, J., (2001). Synthesis of “Solid Solution” and “Core-Shell” type cobalt–platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions, *Journal of American Chemical Society*, **123**, 5743-5746.
- [66] Shon Y., Dawson, G. B., Porter, M., Murray, R. W., (2002). Hierarchical self assembly of hydrophobically modified pullulan in water: Gelation by networks of nanoparticles, *Langmuir*, **18**, 3880-3886.
- [67] Lyon, J. L., Fleming, D. A., Stone, M. B., Schiffer, P., Williams, M. E., (2004). Synthesis of Fe oxide core/Au shell nanoparticles by iterative hydroxylamine seeding, *Nano Letters*, **4**, 719-723.
- [68] Ban, Z., Barnakov, Y. A., Li, F., Golub, V. O., O’Conner, J., (2005). The synthesis of core–shell iron@gold nanoparticles and their characterization, *Journal of Material Chemistry*, **15**, 4660-4662.
- [69] Ulman, A., (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews*, **96**, 1533-1554.
- [70] Sun, S., Zeng, H., (2002). Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, **124**, 8204-8205.
- [71] Chin, S. F., Pang, S. C., Tan, C. H., (2011). Green synthesis of magnetite nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with controllable size and shape, *Journal of Material Environmental Science*, **3**, 299-302.
- [72] Cai, W., Wan, J., (2007). Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols, *Journal of Colloid and Interface Science*, **305**, 366-370.
- [73] Wen, X., Yang, J., He, B., Gu, Z., (2008). Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions, *Current Applied Physics*, **8**, 531-545.

- [74] Wu, J-H., Ko, S. P., Liu, H-L., Kim, S., Ju, J-S., Kim, Y. K., (2007). Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties, *Materials Letters*, **61**, 3124-3129.
- [75] Hosono, T., Takahashi, H., Fujita, A., Joseyphus, R. J., Tohji, K., Jeyadevan, B., (2009). Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 3019-3023.
- [76] Zhang, Q., (2007). *Synthesis and Characterization of Novel Magnetite Nanoparticle Block Copolymer Complexes* (doktora tezi). Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [77] Sundrarajan, M., Ramalakshmi, M., (2012). Novel cubic magnetite nanoparticle synthesis using room temperature ionic liquid, *E-Journal of Chemistry*, **9**, 1070-1076.
- [78] Daou, T. J., Pourroy, G., Begin-Colin, S., Greneche, J. M., Ulhaq-Bouillet, C., Legare, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., Rogez, G., (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles, *Chemical Communications*, **18**, 4399-4404.
- [79] Chaozhan, W., Sa, Z., Yinmao, W., (2012). Hydrophilic modification of microporous polysulfone membrane via surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization and hydrolysis of Poly (glycidylmethacrylate), *Chinese Journal of Chemistry*, **30**, 2473-2482.
- [80] Xu, Z., Hameed, N., Guo, Q., Mai, Y-W., (2009). Nanostructures and Thermo-mechanical properties of epoxy thermosets containing reactive Diblock copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 2110-2118.
- [81] Gudipati, C. S., Tan, M. B. H., Hussain, H., Liu, Y., He, C., Davis, T. P., (2008). Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)-block-poly(pentafluorostyrene) by RAFT: Precursor to novel amphiphilic poly (glycerylmethacrylate)-block-poly(pentafluorostyrene), *Macromolecular Rapid Communications*, **29**, 1902-1907.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Elif Can Bellikan

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 24/04/87

Adres: Piyale Paşa Mah. Can Sok. No:1 D:9 Okmeydanı/İstanbul

E-Posta: elifcanbellikan@gmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi

