

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ (SÜLFONİK DİFENİL ANİLİN)'İN VE POLİ (ETİLEN GLİKOL) İLE DİBLOK
KOPOLİMERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DİBLOK
KOPOLİMERİN ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT PARTİKÜLLERİNİN
HAZIRLANMASI**

ÖZLEM YAZICI

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. FERDANE KARAMAN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ (SÜLFONİK DİFENİL ANİLİN)'İN VE POLİ (ETİLEN GLİKOL) İLE DİBLOK
KOPOLİMERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DİBLOK
KOPOLİMERİN ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT PARTİKÜLLERİNİN
HAZIRLANMASI**

Özlem YAZICI tarafından hazırlanan tez çalışması 11.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Huceste GİZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2009-01-02-DOP03 ve TUBİTAK'ın 107T697 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Zorlu ve uzun doktora çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini eksik etmeyen, yaşadığım sıkıntılı dönemlerde hep yanımda olan, bilimi anlatan, öğreten ve sevdiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a,

En umutsuz anlarımda yanımda olan, her zaman bana moral veren ve mesleğine gösterdiği özveriyle bana örnek olan sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN'a

Güleryüzü ve sıcaklığıyla bana destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN'a

Pozitif enejisini bana her zaman yansıtan Sayın Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU'na

Lisans ve lisansüstü eğitim hayatım boyunca karşılaştığım her türlü zorlukta hiçbir zaman yardımlarını eksik etmeyen hocam Sayın Doç. Dr. Dolunay ŞAKAR'a

Gerek doktora çalışmam süresi boyunca gerekse tez aşamasında yardımları ve anlayışı için Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇAKAR'a

Başta değerli arkadaşım Dr. Bilge BEKER olmak üzere kimya bölümündeki arkadaşlarıma,

Doktora eğitimim boyunca sağladıkları burs için TÜBİTAK-BİDEB 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı'na

Ve bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, her zaman yanımda, attığım her adımda arkamda olan, hayattaki en büyük şansım olan sevgili aileme,

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım...

Ağustos, 2012

Özlem YAZICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT.....	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	7
1.3 Hipotez.....	7
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	9
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi	9
2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	9
2.1.1.1 Blok Kopolimerler	11
2.1.1.1.1 Suda Çözünen Blok Kopolimerler	12
2.1.1.1.2 Blok Kopolimerlerin Kendiliğinden Düzenlenmesi	12
2.1.1.1.2.1 Yumak-Yumak (coil-coil) Blok Kopolimerler.....	13
2.1.1.1.2.2 Çubuk-Yumak (rod-coil) Blok Kopolimerler	15
2.1.1.1.2.3 Çubuk-çubuk blok kopolimerler	19
2.1.1.2 Zwitteriyonik Polimerler.....	21
2.1.1.2.1 Poliamfolitler.....	22
2.1.1.2.1.1 Poliamfolitlerin Sulu Çözeltilerinin Özellikleri.....	23
2.1.1.2.2 Polibetainler	24
2.1.1.2.2.1 Polibetainlerin Sulu Çözeltilerinin Özellikleri	25

2.2	Kolloidal Çözeltiler	26
2.2.1	Giriş	26
2.2.2	Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri.....	27
2.2.3	Kolloidal Sistemlerin Tipleri	29
2.2.3.1	Liyofilik Kolloidler	29
2.2.3.2	Liyofobik kolloidler	29
2.2.3.2.1	Dispersiyon yöntemi	30
2.2.3.2.2	Kondensasyon Yöntemi	31
2.2.3.3	Asosiasyon Kolloidleri.....	31
2.2.4	Kolloidal Sistemlerin Özellikleri	31
2.2.4.1	Optik Özellikler	32
2.2.4.1.1	Optik Mikroskop	32
2.2.4.1.2	Elektron Mikroskobu	33
2.2.4.1.3	Faraday Tyndall Etkisi	33
2.2.4.1.4	Işık Saçılımı (Light Scattering)	34
2.2.4.2	Kinetik Özellikleri	35
2.2.4.2.1	Termal Özellikler	35
2.2.4.2.2	Yer Çekimi Etkisi ile Olan Olaylar	37
2.2.4.2.3	Dıştan Uygulanan Etki ile Olan Özellikler.....	39
2.2.4.3	Elektriksel Özellikler.....	40
2.2.4.3.1	Yüzey Yükünün Orijini	40
2.2.4.3.1.1	Yüzey Gruplarının İyonizasyonu.....	40
2.2.4.3.1.2	İyonların Kristal Kafesten Diferansiyel Kaybı	41
2.2.4.3.1.3	Yüklü Türlerin Adsorpsiyonu (İyonlar ve İyonik Yüzey Aktif Maddeler)	41
2.2.4.3.2	Elektriksel Çift Tabaka.....	42
2.2.4.3.3	Zeta Potansiyeli ve Önemi	45
2.2.4.3.4	Zeta Potansiyelinin Tayin Edilmesinde Kullanılan Elektrokinetik Olaylar	46
2.2.4.3.4.1	Elektroforez	46
2.2.4.3.4.2	Akış potansiyeli	47
2.2.4.3.4.3	Elektro-osmoz	48
2.2.4.3.4.4	Sedimentasyon potansiyeli.....	49
2.2.4.3.5	Zeta Potansiyelinin Hesaplanması.....	49
2.2.4.3.6	Zeta Potansiyeli Etkileyen Faktörler	50
2.2.4.3.6.1	pH.....	50
2.2.4.3.6.2	İletkenlik	51
2.2.4.3.6.3	Formülasyon bileşeninin konsantrasyonu	52
2.2.5	Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi.....	52
2.2.5.1	DLVO Teorisi	53
2.2.5.2	Kolloid Sistemlerde Görülen Stabilité Sorunları	55
2.3	Ters Gaz Kromatografisi	56
2.3.1	TGK Metodu ile Polimerin Davranışının İncelenmesi	58
2.3.2	TGK ile Yüzey Özellikleri Parametrelerinin Bulunması.....	60
2.3.2.1	Dispersif Yüzey Enerjisinin Hesaplanması	60
2.3.2.1.1	Schultz-Lavielle Yöntemi	61

2.3.2.1.2	Dorris-Gray Yöntemi	61
2.3.2.2	Spesifik Adsorpsiyon Serbest Enerjisi	62
2.3.2.3	Asitlik-Bazlık Sabitleri.....	62
2.4	Organik/İnorganik Hibritler	64
2.4.1	Fonksiyonel Hibritlerin Tasarımı için Genel Stratejiler	66
2.4.2	Kalsiyum Karbonat/Organik Hibrit Materyaller	70
2.4.3	Kalsiyum Fosfat/Organik Hibrit Materyaller	71
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		73
3.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	73
3.1.1	Kullanılan Kimyasallar	73
3.1.2	Kullanılan Cihazlar	74
3.1.2.1	Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared Spektrometresi	74
3.1.2.2	Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi	74
3.1.2.3	Ultraviyole -Görünür Bölge Spektrometresi.....	74
3.1.2.4	Partikül Büyüklüğü Ölçer (Particle Sizer)	74
3.1.2.5	Zeta Potansiyel Ölçer (Zeta Sizer).....	74
3.1.2.6	Gaz Kromatografi Cihazı	75
3.1.2.6.1	Taşıyıcı Gaz.....	75
3.1.2.6.2	Örnek Giriş Kısmı.....	76
3.1.2.6.3	Kolon.....	77
3.1.2.6.4	Dedektör	77
3.1.2.7	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)	78
3.2	Deneysel Yöntemler	78
3.2.1	Kullanılan Polimerlerin Sentezi	78
3.2.2	Partikül Büyüklüğü Ölçümleri	79
3.2.3	Zeta Potansiyel Ölçümleri	80
3.2.4	Yüzey Özelliklerinin TGK ile Belirlenmesi.....	80
3.2.4.1	Kolonların Hazırlanması.....	80
3.2.4.2	TGK Analizi	80
3.2.5	Organik/İnorganik Hibrit Partiküllerin Hazırlanması	81
3.2.5.1	Kalsiyum Karbonat Partikülleri	81
3.2.5.2	Kalsiyum Fosfat Partikülleri	83
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER		84
4.1	Prepolimerlerin ve Blok Kopolimerin Karakterizasyonu.....	84
4.2	Prepolimerlerin ve Blok Kopolimerin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi.....	90
4.2.1	Dispersif Yüzey Enerjileri.....	100
4.2.1.1	Schultz - Lavielle Yöntemine Göre γ_S^D Değerleri	100
4.2.1.2	Dorris - Gray Yöntemine Göre γ_S^D Değerleri	104
4.2.2	Asitlik-Bazlık Sabitleri	110

4.2.2.1	$-\Delta G^{sp}$ Değerlerinin Hesaplanması	110
4.2.2.2	$-\Delta H^{sp}$ Değerlerinin Hesaplanması.....	113
4.2.2.3	K_A ve K_D Değerlerinin Hesaplanması.....	114
4.3	Zeta Potansiyeli ve Partikül Büyüklüğü Sonuçları.....	119
4.3.1	PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının Polimer Konsantrasyonu ile Değişimi.....	119
4.3.2	PSDA1'in Zeta Potansiyelinin Polimer ve KCl Konsantrasyonu ile Değişimi	121
4.3.3	PSDA1'in Zeta Potansiyelinin Tuz Cinsi ve Konsantrasyonu ile Değişimi	123
4.3.4	PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının pH ile Değişimi	125
4.3.5	PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının pH ve NaCl Konsantrasyonu ile Değişimi.....	129
4.4	Organik/İnorganik Hibrit Partiküller	144
4.4.1	Kalsiyum Karbonat Hibrit Partikülleri	145
4.4.1.1	Çözeltiden Çöktürme	145
4.4.1.2	Gaz-Sıvı Difüzyon Yöntemi.....	147
4.4.1.2.1	Blok Kopolimer Olmadan Elde Edilen Kalsiyum Karbonat Kristalleri	147
4.4.1.2.2	PSDA-b-PEG Varlığında Kalsiyum Karbonat Hibritlerin Eldesi.....	149
4.4.1.2.2.1	PSDA-b-PEG Konsantrasyonunun Etkisi	149
4.4.1.2.2.2	Çözeltilinin Başlangıç pH'sinin Etkisi	153
4.4.2	Kalsiyum Fosfat Hibrit Partikülleri	158
4.4.2.1	Kalsiyum Fosfatın Blok Kopolimersiz Ortamda Mineralizasyonu	159
4.4.2.2	Blok Kopolimer Varlığında Kalsiyum Fosfat Hibritlerinin Eldesi	162
4.4.2.2.1	Blok Kopolimer Konsantrasyonunun Etkisi	162
4.4.2.2.2	Çözeltilinin Başlangıç pH'sinin Etkisi	169
4.5	Genel Değerlendirme ve Öneriler	172
KAYNAKLAR		175
ÖZGEÇMİŞ		190

SİMGE LİSTESİ

a	Çözücünün absorplayıcı molekülde işgal ettiği alan
AN^*	Gutmann'ın elektron alıcı sayısı
B	Etkileşme sabiti
C_i	İyonun konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
DN	Gutmann'ın elektron verici sayısı
F	Faraday sabiti
g	Yerçekimi ivmesi
ΔG^{sp}	Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔH^{sp}	Spesifik adsorpsiyon entalpisi
J	Basıncın düşmesi yüzünden eklenmesi gereken düzeltme faktörü
k	Boltzman sabiti
K_A	Asitlik sabiti
K_B	Bazlık sabiti
K_0	Elektrolit çözeltisinin iletkenliği
M	Molekül ağırlığı
n	Kırılma indisi
N	Avogadro sayısı
P_i	Kolonun giriş basıncı
P_0	Kolonun çıkış basıncı
r	Yarıçap
R	İdeal gaz sabiti
R_h	Hidrodinamik yarıçap
s	Sedimentasyon sabiti
T	Sıcaklık
T_f	Termometreden okunan ortam sıcaklığı
t_A	Hava için alıkonma zamanı
t_R	Çözücü için alıkonma zamanı
t'_R	Ayarlanmış alıkonma zamanı
v	Kısmi spesifik hacim
V_N	Net alıkonma hacmi
$V_{N,n}$	n sayıda karbon içeren alkanın alıkonma hacmi
$V_{N,n+1}$	$n+1$ sayıda karbon içeren alkanın alıkonma hacmi
Q	Bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi

Z_i	İyonun değeri
η	Viskozite
η_0	Dispersiyon ortamının viskozitesi
η_{rel}	Relatif viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
$[\eta]_{int}$	İntrinsik viskozite
ε	Elektrolit ortamının elektriksel geçirgenliği
γ_L^D	Çözücünün dispersif yüzey enerjisi
γ_S^D	Katının dispersif yüzey enerjisi
γ_S^{sp}	Spesifik yüzey enerjisi
μ_e	Mobilite
Ψ_0	Yüzey potansiyeli
ζ	Zeta potansiyeli
κ^{-1}	Elektriksel çift tabaka kalınlığı
ρ	Yoğunluk
π	Osmotik basınç
Φ	Hacim kesri
χ	Flory-Huggins etkileşim parametresi

KISALTMA LİSTESİ

ACP	Amorf kalsiyum fosfat
Ace	Aseton
D	Dekan
DKM	Diklorometan
FTIR-ATR	Fourier transform infrared -azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
EA	Etil asetat
Hk	Hekzan
Hp	Heptan
LED	Işık yayan diotlar
N	Nonan
NBB	Nano yapıli blokli
NMR	Nükleer manyetik rezonans
O	Oktan
OPV-b-PEG	Oligofenilenvinilen-blok-polietilen glikol
PEG	Poli(etilen glikol)
PF-b-PAA	Poli(2,7-9,9-diheksilflorene)-blok-poli(akrilik asit)
PSDA	Poli(sülfonik difenil anilin)
PSDA1	Asitle doplanmış poli(sülfonik difenil anilin)
PSDA2	Nötrali poli(sülfonik difenil anilin)
PSDA3	İndirgenmiş nötrali poli(sülfonik difenil anilin)
PSDA	Poli(sülfonik difenil anilin)-blok-poli(etilen glikol)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STEM	Taramalı transmisyon elektron mikroskobu
TCD	Termal iletkenlik detektörü
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TGK	Ters gaz kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
TKM	Triklorometan
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime noktası
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Blok kopolimer yapıları 11
Şekil 2. 2	a) Her iki bloğu da amorf olan yumak-yumak tipi diblok kopolimerin faz diyagramı: S:küresel, C: silindirik, G: jiroid, L: tabakalı, C': ters silindirik, S':ters küresel şekillerin oluştuğu bölgeler, DIS: blok kopolimerin izotropik (mikrofaz ayrılmasına uğramamış) bölgesini göstermektedir. b) Sırasıyla küresel (S), silindirik (C), jiroid (G), tabakalı (L), ters jiroid (G), ters silindirik (C') ve ters küresel (S') morfolojiler [121]..... 14
Şekil 2. 3	Doğusal yumak-yumak yapısındaki diblok kopolimerin seçici çözücüsü içinde oluşturduğu kendiliğinden düzenlenmiş yapılar 15
Şekil 2. 4	PPV-b-P4VP çubuk-yumak blok kopolimerlerinin mikrofaz ayrılması morfolojilerinin deneysel sonuçlarının teorik öngörülerle karşılaştırılması [133] 19
Şekil 2. 5	Çubuk-çubuk blok kopolimerlerin kendiliğinden düzenlenmesi için ileri sürülen şematik model [106] 20
Şekil 2. 6	Poliamfolitlerin dört alt sınıfından temsili yapılar 22
Şekil 2. 7	Literatürde rapor edilmiş polimerik sülfö-ve karboksî- betainleri temsil eden örnekler 25
Şekil 2. 8	Kolloidal partiküllerin şekilleri 28
Şekil 2. 9	Partikül boyutu ölçümünde yaygın olarak kullanılan teknikler 32
Şekil 2. 10	Asidik grupların iyonizasyonu ile negatif yüklü bir yüzey veren yüzey yükünün oluşumu 40
Şekil 2. 11	Bazık grupların iyonizasyonu ile pozitif yüklü bir yüzey veren yüzey yükünün oluşumu 41
Şekil 2. 12	Agl yüzeyinden gümüş iyonlarının diferansiyel çözünmesi ile yüzey yükünün orijini 41
Şekil 2. 13	Bir katyonik yüzey aktif maddelerin spesifik adsorpsiyonu ile yüzey yükünün orijini (R=hidrokarbon zinciri). 42
Şekil 2. 14	Bir anyonik yüzey aktif maddelerin spesifik adsorpsiyonu ile yüzey yükünün orijini (R=hidrokarbon zinciri) 42
Şekil 2. 15	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri [146] 44
Şekil 2. 16	Mikroelektroforez hücresi dikey düzleminin şeması 47
Şekil 2. 17	Akış potansiyeli ölçümü için kullanılan bir aparatın şeması 48
Şekil 2. 18	Elektroosmoz ölçümlerinde kullanılan kapiler metodunun şeması..... 49
Şekil 2. 19	Dispersiyonun izoelektrik noktasını ve kararlı olduğu bölgeleri gösteren pH'ye karşı zeta potansiyel grafiği 51

Şekil 2. 20	DLVO Teorisinin şematik gösterimi.....	54
Şekil 2. 21	Bir kromatogramın görünümü	58
Şekil 2. 22	Kristalin polimerin alıkonma diyagramı	59
Şekil 2. 23	Organik-inorganik hibritlerin sentezi için temel kimyasal yolların şeması ..	69
Şekil 3. 1	Kullanılan partikül büyüklüğü ve zeta potansiyel ölçer	75
Şekil 3. 2	Gaz kromatografi cihazı	76
Şekil 3. 3	PSDA-b-PEG blok kopolimerinin sentez aşamaları	79
Şekil 3. 4	Gaz-sıvı difüzyon yönteminin şematik gösterimi [169]	82
Şekil 4. 1	PEG'in FTIR-ATR spektrumu.....	85
Şekil 4. 2	PEG-Tos'un FTIR-ATR spektrumu	85
Şekil 4. 3	PSDA1, PSDA2 ve PSDA3'ün FTIR-ATR spektrumları.....	86
Şekil 4. 4	PSDA-b-PEG'in FTIR-ATR spektrumu.....	86
Şekil 4. 5	PEG-Tos'un ^1H -NMR spektrumu	87
Şekil 4. 6	PSDA1'in ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil 4. 7	PSDA2'nin ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil 4. 8	PSDA-b-PEG'in ^1H -NMR spektrumu	89
Şekil 4. 9	PSDA1-2-3'ün sulu çözeltilerinin çeşitli pH'lerde UV-vis spektrumları.....	90
Şekil 4. 10	PSDA1 üzerinde alkanların 40–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	93
Şekil 4. 11	PSDA1 üzerinde polar çözücülerin 40–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı	93
Şekil 4. 12	PSDA2 üzerinde alkanların 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	94
Şekil 4. 13	PSDA2 üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı	94
Şekil 4. 14	PSDA-b-PEG üzerinde alkanların 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı. 95	
Şekil 4. 15	PSDA-b-PEG üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	95
Şekil 4. 16	CaCO_3 üzerinde alkanların 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı	96
Şekil 4. 17	CaCO_3 üzerinde çalışılan polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	96
Şekil 4. 18	CaCO_3 /PSDA-b-PEG üzerinde alkanların 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	97
Şekil 4. 19	CaCO_3 /PSDA-b-PEG üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	97
Şekil 4. 20	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerinde alkanların 30-80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı	98
Şekil 4. 21	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	98
Şekil 4. 22	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG üzerinde alkanların 30-80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	99
Şekil 4. 23	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı.....	99
Şekil 4. 24	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA1 için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği	100
Şekil 4. 25	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA2 için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği	101
Şekil 4. 26	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği	101
Şekil 4. 27	Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği.....	102
Şekil 4. 28	Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 /PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği	102

Şekil 4. 29	Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği.....	103
Şekil 4. 30	Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği.....	103
Şekil 4. 31	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA1 için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği	105
Şekil 4. 32	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA2 için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği	105
Şekil 4. 33	Çalışılan sıcaklıklarda PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği	106
Şekil 4. 34	Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği.....	106
Şekil 4. 35	Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 /PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği.....	107
Şekil 4. 36	Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için $\text{RTln}V_N$ – Alkanların karbon sayısı grafiği	107
Şekil 4. 37	Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği.....	108
Şekil 4. 38	30 °C de PSDA-b-PEG için $\text{RTln}V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği.....	111
Şekil 4. 39	PSDA1’in $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği.....	115
Şekil 4. 40	PSDA2’nin $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği	115
Şekil 4. 41	PSDA-b-PEG’in $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği	116
Şekil 4. 42	CaCO_3 ’ün $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği.....	116
Şekil 4. 43	CaCO_3 /PSDA-b-PEG’in $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği.....	117
Şekil 4. 44	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ’nin $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği.....	117
Şekil 4. 45	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG’in $(-\Delta H^{\text{SP}}/\text{AN}^*)$ - (DN/AN^*) grafiği.....	118
Şekil 4. 46	Tuz içermeyen PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in zeta potansiyellerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi	120
Şekil 4. 47	PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in hidrodinamik yarıçaplarının polimer konsantrasyonu ile değişimini	121
Şekil 4. 48	PSDA1 çözeltilerinin zeta potansiyellerinin polimer ve KCl konsantrasyonu ile değişimi	122
Şekil 4. 49	İletkenliğin PSDA1 ve KCl konsantrasyonu ile değişimi	123
Şekil 4. 50	PSDA1 çözeltisinin (1,0 g/L) zeta potansiyelinin tuz cinsine ve konsantrasyonuna göre değişimi.....	124
Şekil 4. 51	0,0067 M KCl içeren 0,2 g/L PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in zeta potansiyellerinin pH ile değişimi.....	125
Şekil 4. 52	0,0067 M KCl içeren 0,2 g/L PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi.....	126
Şekil 4. 53	PSDA1 in asidik ve KCl içeren ortamdaki STEM görüntüleri	126
Şekil 4. 54	PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in 1,2 M HCl içinde 80 °C e ısıtılıp soğutulduktan sonraki zeta potansiyellerinin pH ile değişimi	127
Şekil 4. 55	PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in 1,2 M HCl içinde 80 °C e ısıtılıp soğutulduktan sonraki hidrodinamik yarıçaplarının, pH ile değişimi.....	128
Şekil 4. 56	Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA1 (1,0 g/L) çözeltilerinin zeta potansiyellerinin pH ile değişimi.....	129
Şekil 4. 57	Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA1 (1,0 g/L) çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi	130
Şekil 4. 58	Tuzsuz PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10’daki STEM görüntüleri	131

Şekil 4. 59	0,01 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri	133
Şekil 4. 60	0,1 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri	134
Şekil 4. 61	0,2 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri	136
Şekil 4. 62	Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA-b-PEG (1g/L) çözeltilerinin zeta potansiyellerinin pH ile değişimi.....	137
Şekil 4. 63	Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA-b-PEG (1g/L) çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi.	138
Şekil 4. 64	Tuzsuz PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri	140
Şekil 4. 65	0,01 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri.....	142
Şekil 4. 66	0,1 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri.....	143
Şekil 4. 67	0,2 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri.....	144
Şekil 4. 68	CaCl ₂ çözeltisinde PSDA-b-PEG misellerinin pH=7'deki STEM görüntüleri [Ca ²⁺]=[CO ₃ ²⁻]=10 ⁻² M, [Blok]=1 mM	146
Şekil 4. 69	pH=7'de çöktürülmüş CaCO ₃ 'ün SEM görüntüleri a) PSDA-b-PEG katılmadan b) PSDA-b-PEG katılarak ([Blok]= 1mM) c) Gridin genel görüntüsü [CaCl ₂]=[(NH ₄) ₂ CO ₃]=10 ⁻² M	147
Şekil 4. 70	Gaz-Sıvı difüzyon yöntemi ile a) 3 saatte (500 büyütme), b) 3 saatte (4000 büyütme), c) 5 günde çöktürülen saf CaCO ₃ 'ün SEM görüntüleri	148
Şekil 4. 71	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi ile a) 0,5 g/L, b) 1,0 g/L, c) 2,0 g/L ve d) 3,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 saat sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri	150
Şekil 4. 72	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak 2,0 g/L PSDA-b-PEG ile 5 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin a)500 büyütme b)30000 büyütme SEM görüntüleri	151
Şekil 4. 73	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak 3,0 g/L PSDA-b-PEG ile 5 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin a) 500 büyütme b) 15000 büyütme SEM görüntüleri	152
Şekil 4. 74	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=4'de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri	154
Şekil 4. 75	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=5'de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri	156
Şekil 4. 76	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=7'de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri	157
Şekil 4. 77	Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=8'de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri	158
Şekil 4. 78	Nötral ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri	161
Şekil 4. 79	Asidik ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri	161

Şekil 4. 80	Bazik ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri	162
Şekil 4. 81	1,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	163
Şekil 4. 82	1,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	164
Şekil 4. 83	2,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	165
Şekil 4. 84	2,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	166
Şekil 4. 85	3,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	167
Şekil 4. 86	3,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri.....	168
Şekil 4. 87	1,0 g/L blok kopolimer varlığında asidik ortamda çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri	170
Şekil 4. 88	1,0 g/L blok kopolimer varlığında bazik ortamda çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri	171

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bazı tipik kolloidal sistemler [142] 27
Çizelge 2. 2	Kullanılan çözücülerin AN^* , DN , γ_L^D ve α sabitleri [162].....63
Çizelge 3. 1	$CaCO_3$ örnekleri ve hazırlanma koşulları.....82
Çizelge 3. 2	Kalsiyum fosfat örnekleri ve hazırlanma koşulları.....83
Çizelge 4. 1	Alkanların ve polar çözücülerin PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ üzerinde 30–80 °C de net alıkonma hacimleri.....91
Çizelge 4. 2	Çeşitli sıcaklıklarda, PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ 'nin blok Schultz-Lavielle yöntemine göre hesaplanmış dispersif yüzey enerjileri, γ_S^D (mJ/m ²).... 104
Çizelge 4. 3	Çeşitli sıcaklıklarda, PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ 'nin Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanmış dispersif yüzey enerjileri, γ_S^D (mJ/m ²)... 108
Çizelge 4. 4	PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri 111
Çizelge 4. 5	PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri 114
Çizelge 4. 6	PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış $CaCO_3$ ve $Ca_3(PO_4)_2$ için hesaplanan asitlik ve bazlık sabitleri..... 118

**POLİ (SÜLFONİK DİFENİL ANİLİN)’İN VE POLİ (ETİLEN GLİKOL) İLE DİBLOK
KOPOLİMERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DİBLOK
KOPOLİMERİN ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT PARTİKÜLLERİNİN
HAZIRLANMASI**

Özlem YAZICI

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Poli(sülfonik difenil anilin) (PSDA) ve onun poli(etilen glikol) (PEG) ile diblok kopolimeri olan poli(sülfonik difenil anilin)-blok-poli(etilen glikol) (PSDA-b-PEG) sentezlendiler ve karakterize edildiler. Bir poliamfolit olan suda çözünebilir PSDA, çözeltinin pH’sine göre pozitif ya da negatif yükler taşıyabildiği ve bu yüzden pH’ye duyarlı agregatlar oluşturabildiği için, PSDA’nın ve PSDA-b-PEG’in, çözeltilerindeki zeta potansiyeli ve hidrodinamik yarıçapı, pH, tuz cinsi ve konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve onların SEM/STEM görüntüleri alındı. PSDA ve PSDA-b-PEG’in, pH>1 olan çözeltilerinde zeta potansiyel daima negatif bulundu. pH<1 olan çözeltilerdeki PSDA’nın hidrodinamik yarıçapı, pH=2’ye kadar azaldı ve bu pH’dan sonra, 0,1 M NaCl içeren çözeltilerde artarken, diğerler tuz konsantrasyonlarında azalmaya devam etti. Blok kopolimerin pH<1 çözeltilerindeki ise hidrodinamik yarıçapı pH=1’e kadar azaldı ve pH artışıyla, tuz içermeyen çözeltilerde artmazken, tuz içeren çözeltilerde artarak 500 nm’nin üstüne çıktı.

Ters gaz kromatografisi (TGK) tekniği ile asidik ve nötral PSDA’nın, PSDA-b-PEG’in, aynı zamanda blok kopolimer ile kaplanmış ve kaplanmamış kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfatın çeşitli sıcaklıklardaki dispersif yüzey enerjileri ve asitlik bazlık sabitleri bulundu. Asidik PSDA örneklerinin dispersif yüzey enerjileri oda sıcaklığında düşüken, sıcaklıkla arttı, nötral PSDA örneklerinde ve blok kopolimerde ise oda sıcaklığı dolaylarında, diğer

polimerlerinki ile aynı büyüklükte iken, sıcaklıkla beklendiği gibi azaldı. Elde edilen asitlik ve bazlık sabitleri oranı, asidik PSDA örneklerinin asidik, nötral PSDA ve blok kopolimer örneklerinin ise bazik olduğunu önerdi.

Çeşitli pH ve blok polimer konsantrasyonlarında templat olarak PSDA-b-PEG'i içeren kalsiyum klorür çözeltilerinden, amonyum karbonat yardımıyla, hem çözeltiden hem de gaz-sıvı difüzyon yöntemleri ile kalsiyum karbonatın organik/inorganik hibrit partikülleri sentezlendi. Çözeltiden çöktürme ile sentezlenen partiküllerin elektriksel çekim kuvvetlerinin olduğu, fakat spesifik şekillerinin olmadığı gözlemlendi. Gaz-sıvı difüzyon yöntemiyle elde edilenlerin ise çözeltinin pH'si ve blok kopolimer konsantrasyonundan etkilenen spesifik şekilleri olan hibrit partiküller olduğu gözlemlendi. Templat olarak PSDA-b-PEG içeren kalsiyum klorür çözeltilerinden amonyum fosfat yardımıyla çözeltiden çöktürme yöntemiyle kalsiyum fosfat hibrit partikülleri hazırlandı. Kalsiyum fosfat partiküllerinin yapısının blok kopolimer tarafından sıkılaştırıldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Poli (sülfonik difenil anilin)-b-poli (etilen glikol), poliamfolit, organik/inorganik hibrit, zeta potansiyel, ters gaz kromatografisi.

INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF POLY(SULFONIC DIPHENYL ANILINE) AND ITS DIBLOCK COPOLYMER WITH POLY(ETHYLENE GLYCOLE) AND PREPARATION OF ORGANIC/INORGANIC HYBRID PARTICLES OF THE DIBLOCK COPOLYMER

Özlem YAZICI

Department of Chemistry

Phd. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Poly(sulfonic diphenylaniline) (PSDA) and its diblock copolymer with poly(ethylene glycol), poly(sulfonic diphenylaniline)-block-poly(ethylene glycol) (PSDA-b-PEG) were synthesized and characterized. The zeta potential and hydrodynamic radius of PSDA and PSDA-b-PEG were measured and their SEM/STEM pictures were taken as a function of pH, salt type and concentration since PSDA which is a polyampholyte can bear positive or negative charges due to pH of the solution thus, they can form aggregates sensitive to pH and salt. The zeta potential of the PSDA and PSDA-b-PEG in solutions of pH>1 was found always negative. The hydrodynamic radius of the PSDA in the solutions of pH<1 decreased up to pH=2; and then, it increased in the solutions of 0,1 M NaCl but it decreased in other salt concentrations after this pH. The hydrodynamic radius of the block copolymer in solutions of pH<1 decreased up to pH=1; and then it did not increase in solutions without salt but increased beyond to 500 nm in the solutions with salt with increasing pH.

By inverse gas chromatography (TGC) technique, dispersive surface energy as well as acid, base constants of acidic and neutral PSDA, PSDA-b-PEG as well as calcium carbonate and calcium phosphate as uncoated and coated with the block copolymer was obtained at various temperatures. As the dispersive surface energy of acidic PSDA samples was lower around room temperature, it was increased with temperature. The

dispersive surface energy of neutral PSDA samples and block copolymer was same as that of other polymers at room temperature and decreased with temperature as expected. The obtained ratio of acidity and basicity constants of acidic PSDA samples suggested that acidic PSDA sample was acidic and neutral PSDA and block copolymer samples were basic.

At several pH and block copolymer concentrations, organic/inorganic hybrid particles of calcium carbonate were synthesized by precipitation from calcium chloride solution including PSDA-b-PEG as a template by means of ammonium carbonate both solution precipitation and gas-liquid diffusion methods. It was observed that the particles obtained by solution precipitation have electrical attractive forces but they do not have specific shapes. The ones obtained by gas-liquid diffusion method have specific shapes affected by pH and block copolymer concentration in the solution. The organic/inorganic hybrid particles of calcium fosfate were synthesized by solution precipitation method from calcium chloride solution including PSDA-b-PEG as a template by means of ammonium phosphate. It was observed that the structure of calcium phosphate particles were strenghten by the block copolymer.

Keywords: Poly (sulfonic diphenyl aniline)-b-poly (ethylene glycole), polyampholyte, organic/inorganic hybrid, zeta potential, inverse gas chromatography.

1.1 Literatür Özeti

Nanobilim ve nanoteknolojinin çekici konularından biri, nano boyutta iyi tanımlanmış şekilleri ve fonksiyonları olan supramoleküler yapıların yaratılmasıdır. Bu yapılar, hidrofilik, hidrofobik etkiler, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı gibi moleküller arası etkileşimler yoluyla moleküllerin kendiliğinden organize olması ile elde edilir. Nano boyuttaki taneciklerin üstün özellikleri, geniş yüzey alanları nedeniyle çok kuvvetli hale gelen çekim kuvvetlerinden doğmaktadır. Birbiri ile karışamayan polimerik zincirlerin kovalent bağlarla bağlandığı blok kopolimerler, mikrofaz ayrılmasına uğrayarak nanoboyutta supramoleküler yapılar oluştururlar. Blok kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu konusunda yayınlanmış çok sayıda çalışma mevcuttur [1], [2], [3]. Makromoleküllerin kendiliğinden düzenlenebilmesi sayesinde kimyasal olarak elde edilmesi mümkün olmayan nano boyutta objeler elde edebilmek mümkündür [4], [5], [6]. İstenilen şekildeki supramoleküler yapılardan, nano boyutta ilaç taşıyıcılar, elektronik cihazlar ve organik/inorganik hibrit nanopartiküller gibi malzemeler üretilmeye çalışılmaktadır. Sindirim sisteminden etkilenmeden geçen ya da dağılmadan sadece tek bir organa gidebilecek ilaç taşıyıcılar, gen taşıyıcılar üretmek ve bunları organizmadan zararsızca çıkarmak gibi çeşitli amaçlarla blok kopolimerlerden ilaç taşıyıcı sistemler üretilmeye çalışılmaktadır [7], [8], [9]. Bu nano objelerin kararlı hale getirilmesi konusunda da yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bir diğer yoğun araştırma konusu ise bu nano objelerin bir dış uyarana cevap olarak kontrollü bir şekilde hacim, renk, elektrik iletkenlik ve piezoelektrik vs. gibi özelliklerini değiştiren akıllı objeler üretilmesidir [10], [11], [12], [13].

İncelenen blok kopolimerler arasında konjuge çubuk-yumak blok kopolimerlerin büyük bir öneme sahip olduğu anlaşılmıştır çünkü bunlardan yeni moleküler mimarileri, fonksiyonları ve fiziksel özellikleri olan elektronik ve optoelektronik özellikleri ayarlanabilen nano boyutta elektronik malzemelerin üretilmesi mümkün olacaktır [14], [15], [16]. Literatürde, π -konjuge bloğu fluoren [17], [18], [19], [20], fenilen [21], [22], [23], [24], tiyofen [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31] ve kinolin [32], [33], [34] olan çubuk-yumak blok kopolimerler rapor edilmiştir. Literatür çalışmaları, konjuge materyallerin supramoleküler nanoyapılarını kontrol etmenin mümkün olduğunu ve böylece çubuk-yumak blok kopolimerlerinin, kimyasal yapılarının uygun dizaynı ile optoelektronik özelliklerinin ayarlanabileceğini göstermektedir [35], [36], [37], [38], [39], [40]. Konjuge çubuk bloğu ve konjuge olmayan esnek bloktan oluşmuş blok kopolimerlerden optoelektronik ve elektronik özellikleri olan ince filmler yapılabilir. Blok kopolimerlerin kendiliğinden düzenlenebilme yeteneğinin, konjuge çubuk moleküllerin fonksiyonallitesi ile birleşmesi, optoelektronik uygulamalar için faydalı fırsatlar yaratır.

Poliamfolitler ise yapılarında hem pozitif hem de negatif yükler bulundurlar. Pozitif ve negatif iyonlarının iyonik bağ ile bağlanması sonucunda, poliiyon kompleks denilen, 100 nm'nin altında büyüklüğü olan miseller oluştururlar. Burada moleküllerin bir araya gelerek misel oluşturmalarına neden olan kuvvet, pozitif yük ile negatif yük arasındaki elektrostatik çekim kuvvetidir [41]. Büyüklüğü, iyonik yüklerinin olması ve çekirdek-kabuk yapısı nedeniyle bu misellerinin, gen terapisinde DNA taşınması için kullanım potansiyeli yüksektir. Literatürde asidik grubuna göre adlandırılan, alifatik karbo-, sülfö-, fosfo- betainlerin polimerlerinin sentezi, özellikleri ve miselleri hakkında yayınlar mevcuttur. Bu misellerin sulu çözeltilerinde oluşum koşulları incelenmiştir [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49]. Bu çalışmalarda, sulu çözeltinin pH'sine, çözeltiliye eklenen tuzun cinsine ve konsantrasyonuna göre misel oluşum ve dağılım koşulları belirlenmiştir. Literatürde incelenen poliamfolitler, genellikle alifatik yapıdadır ve bu nedenle miselleri çok kararlı değildir. Aromatik yapıdaki poliamfolitlerin daha kararlı miseller oluşturmaları beklenebilir.

Maddeler, molekülleri yeterince hareketli ise yüzey enerjilerini minimuma indirmek için sahip oldukları yüzeyi olabildiğince küçültme eğilimindedirler. Isı verilerek akışkan

hale getirilip, soğumaya bırakıldığında veya çözeltilerinde, kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü ölçüsünde yüzeylerindeki molekülleri iç taraflara çekip küçük bir yüzey alanı sağlamaya çalışırken, bir taraftan da adezyon kuvvetlerine bağlı olarak yüzeylerindeki molekülleri vasıtasıyla komşu molekülleri çekmeye, itmeye çalışırlar. Doğal olarak, malzemelerin dispersif yüzey enerjileri ve polar etkileşimlerini gösteren asitlik ve bazlık sabitleri termodinamik etkileşimlerini öngörebilmek açısından önemlidir. Yüzey enerjilerini ölçmek için bazı spektroskopik yöntemler, temas açısı ölçümleri ve TGK kullanılmaktadır. Bunlardan TGK hızlı, ucuz ve güvenilir olduğu, yüksek sıcaklıklarda da kullanılabildiği ve düzgün yüzeyler gerektirmediği için en uygun olandır [50], [51], [52]. Her laboratuarda bulunan gaz kromatografi cihazı ile prob olarak adlandırılan ve kolona enjekte edildiğinde buharlaşabilen sıvı maddelerin alıkonma zamanı, yani dedektörde tespit edilme zamanından yararlanarak, kolona doldurulan katı ile prob arasındaki termodinamik etkileşimler vasıtasıyla, kolondaki maddenin çözünürlüğü, termal geçişleri, kristalin oranı, yüzey enerjisi, yüzeyin asit ve bazlığı, karışım ise oluşturan maddeler arasındaki etkileşimi hakkında kantitatif veriler elde edilebilir. TGK metodu ile bulunan yüzey özelliklerinin temas açısı, kalorimetri, buhar basıncı vs. gibi diğer yöntemlerle bulunanlar ile kıyaslanabilir olduğu gösterilmiştir [53], [54], [55], [56], [57]. TGK yaygın bir şekilde polimerlerin yüzey enerjilerini tayin etmek, bu yüzey enerjilerini değiştirmek için yapılan muamelelerden sonra işlemin başarılı olup olmadığını anlamak için kullanılmıştır [58], [59], [60], [61]. Blok kopolimerlerin yüzey enerjileri de TGK ile incelenmiştir [62]. Polimerlerin içine katılan dolguların, pigmentlerin ve diğer inorganik malzemelerin yüzey enerjilerinde yaptığı değişikliklerin tayininde ve polimerik malzeme ile inorganik katkılar arasındaki kuvvetlerin tayininde de kullanılmaktadır [63], [64], [65]. Polimerik madde ile dolgu ya da inorganik malzeme arasındaki etkileşim, χ -Flory-Huggins etkileşimin parametresi, ikinci dereceden geçişlerdeki değişim, asitlik bazlık sabitlerindeki değişim ve dispersif yüzey enerjideki değişim ile kantitatif olarak ifade edilmiştir. TGK iletken polimerlerin dispersif yüzey enerjisinin doplanma ile değişimini incelemekte de oldukça kullanılmıştır [66], [67]. Kullanılan kolonun cinsi, taşıyıcı gaz ve bunların akış hızları, destek katısı kullanılması ya da kullanılmaması gibi deney şartlarının değiştirilmesi ile dispersif yüzey enerjisinin değişmediği, asitlik-bazlık özelliklerinin de biraz değişmekle birlikte çok fazla etkilenmediği gösterilmiştir [68].

iletken olmayan formların yüzey enerjilerinin daha düşük, iletken formlarının ise yüzey enerjilerinin daha yüksek olduğu, doplanma ile yüzey enerjisinin de arttığı bulunmuştur [69]. Mikro veya makro gözenekli maddelerin adsorpsiyon izotermelerinin ve yüzey enerjilerinin bulunması ayrı bir önem arz etmektedir ve TKG ile bazı önlemler alınarak kolayca tayin edilebilir [70], [71]. Toz halindeki katalizörlerin yüzey özellikleri ve belli bir reaksiyon için en uygun oran, sıcaklık ve sürenin tespiti de TKG ile başarılı bir şekilde yapılmıştır [72], [73]. Kristalin formların yüzey enerjileri amorf formlara göre daha düşüktür. Amorf formun oranı %15'den daha az iken karışımın yüzey enerjisi ikisinin ağırlıklı ortalaması iken, bu oranı aştığında amorf kısım kristalin yüzeyleri örttüğünden yüzey enerjileri beklenenden daha yüksek bulunmaktadır [74]. Kimyasal yapıları tamamen aynı olan optik izomerlerin TKG ile tayin edilen yüzey enerjileri farklı olduğu için, izomerik yapıların tanımlanması ve yapı aydınlatılmasında kullanılabilirliği gösterilmiştir. Toz halindeki kristalin maddelerin polimorfik yapıları ile yüzey enerjileri değiştiği için, kristalin yapı morfolojisinin tayininde de kullanılabileceği gösterilmiştir. İlaç hammaddelerinde de ürünün kalitesi TKG ile başarılı bir şekilde tayin edilmiştir [75], [76], [77]. TKG'nın en büyük avantajı, diğer yöntemlerle yüzey enerjilerinin tayininin mümkün olmadığı sıcaklıklarda da kolayca uygulanabilir olması ayrıca temas açısı gibi yöntemlerle yüzey enerjilerinin tayini mümkün olmayan tozlar, partiküller, elyaflar ve nanopartiküllerin yüzey enerjilerinin tayininde rahatça kullanılabilmesidir. Endüstriyel, doğal ve karbon elyafların, kağıt ve kağıt dolgu maddelerinin yüzey özellikleri ve elyaflara uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemlerin bu yüzey enerjilerini nasıl değiştirdiği de TKG ile başarılı bir şekilde incelenmektedir [78], [79]. Toz ve nanopartiküllerin ölçülmesi zor olan yüzey enerjileri TKG ile tayin edilerek diğer malzemelerle etkileşimleri hakkında bilgi edinilmektedir [80], [81], [82], [83].

Bir sıvı içindeki taneciklerin yüzeyleri hakkında bilgi veren en değerli teknik zeta potansiyeldir. Yüzeydeki asit-baz etkileşimleri, Coulomb kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleri hakkında kantitatif veri sağlar [84], [85]. Bir polimerin, adezyon, hidrofilik, şişme ve diğer fizikokimyasal özelliklerini karakterize etmek için değerli bir araçtır. Partiküllerin geniş bir pH aralığında zeta potansiyelleri ölçülmekte ve zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değeri (izoelektrik nokta), asidik bölgede ise partiküllerin yüzeyi asidik, bazik bölgede ise bazik denilmektedir. TKG ile de zetametri ile de silika yüzeylerinin

asidik olduğu bulunmuştur [86]. Polimerik bir malzemenin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla yapılan grafting ile yüzeyde meydana gelen değişimlerin incelenmesine de zeta potansiyel ölçümleri kullanılmaktadır [87]. Polimerik mikroakışkanların yaygın uygulanmasına ve elektroosmotik akışkan için yüzey yüklerinin bilinmesinin çok önemli olmasına karşın polimerlerin zeta potansiyel ölçümlerine ait çalışmalar çok azdır [88]. Zeta potansiyel ortamdaki iyonların konsantrasyonu ve pH ile değişir. Bu iki değişkeni de içine alacak scaling çalışmaları az sayıdaki deneyel çalışmalarla bile başarılı sonuçlar vermiştir. Bu alanda yapılacak daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir.

Blok kopolimerlerin kendiliğinden organize olmasından yararlanarak, istenilen şekle ve büyüklüğe sahip organik/inorganik nanopartiküller elde edilmesi de üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir [89], [90]. Blok kopolimerlerin bloklarından birinin belli inorganik maddelere ilgisinden yararlanarak, organik blok kopolimer içinde düzgün desenler oluşturacak şekilde inorganik maddelerin çöktürülmesi ile organik/inorganik hibrit nanopartiküller elde edilmektedir. Blok kopolimer bir templat olarak kullanılmakta ve inorganik madde çökerken onu yönlendirerek morfolojisini değiştirmektedir. Oluşan mezomorfik yapılara pH, diğer maddelerin mevcudiyeti, reaksiyon süresi vs. gibi parametrelerin etkisi incelenmektedir. Kullanılan organik ve inorganik maddelerin özelliklerine göre, yakıt pillerinde ve güneş pillerinde ve elektronik cihazlarda kullanılan nanoyapılı objelerden, sensörlere, kapasitesi çok arttırılmış iyon değiştiricilere ve fonksiyonlu yüzey kaplamalara kadar çok çeşitli alanlarda kullanılması düşünülmektedir. İnorganik maddelerin sertliğini organik polimerik maddelerin esnekliğini alan malzemelerin kullanım alanı genişlemektedir. Çeşitli inorganik maddeleri bir blok kopolimer içinde düzenli bir şekilde biriktirerek optik, elektrik, manyetik, katalitik ve sensör özelliklerinin optimize edildiği malzemeler elde edilebilir. Bu konuda yapılmış çalışmalarda, hibrit nanopartikül, seçici membran, iyon değiştirici, ısıya dayanıklı hibrit filmler, biyomimetik hibrit malzemeler üretilmiştir [91], [92], [93], [94], [95].

Metal ve metaloksitlerin, inorganik yarıiletkenlerin polimerlerle hibritlerinin sentezine yönelik çalışmaların yanı sıra, en yaygın olarak araştırılan hibrit partikül kalsiyum karbonattır (CaCO_3) [39], [96], [97], [98], [99], [100], [101]. Kayalarda ve çökme ile

oluşan tabakalardaki ana mineral komponent ve birçok organizmanın iskelet ve dokularının biyo-inorganik yapılarının en bilinen bileşeni olarak doğada en sık karşılaşılan mineral CaCO_3 'dür. Kompleks biyomineral yapılar, normal ortam koşullarında yaşayan organizmalar tarafından inorganik kristalin veya amorf mineralimsi materyallerin oluşumu olarak tanımlanan biyomineralizasyon prosesi ile oluşmaktadır. Bu prosesin aydınlatılması doğanın sırlarından birinin anlaşılmasına yol açacaktır. Bu proses sırasında canlılar normal atmosfer koşullarında, proteinlerini, başka iyonları ve organik molekülleri kullanmaktadırlar. Çeşitli blok kopolimerlerin mevcudiyetinde minerallerin kristallendirilmesi ile biyominerallizasyon taklit edilmekte ve kullanılan makromoleküller değişikçe bazen nano fakat daha ziyade mikro boyutta elde edilen partiküllerin morfolojisi, amorf tan, küresele, diske, halkaya, yıldız şekline v.s değişmektedir [102], [103], [104], [105], [106], [107]. Blok kopolimerler çökeltilerin kristalizasyon çekirdeklenmesini, büyümesini ve şekillenmesini hayli kontrollü bir şekilde düzenlemektedirler.

Hibrit partikülleri elde edilmeye çalışılan bir diğer mineral kalsiyum fosfattır. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler üstün biyouyumluluğu ve biyoaktivitesi nedeniyle, kemik graftingi ve sert doku mühendisliğinde tercih edilmektedirler [108]. Biyoseramik araştırmalarındaki son eğilim hidroksiapatit biyoaktif camlar, trikalsiyum fosfat ve bikalsiyum fosfatlar gibi biyoaktif seramiklere odaklanmıştır. Bu seramikler diğer maddelerden daha üstün özelliklere sahiptirler. Kemik minerali ince nano boyutta hidroksiapatit kristalleri içerir. Nanokristalin hidroksiapatit tozlarının yoğunluğunun arttırılmasının kırılmaya dayanıklılığı ve diğer mekanik özellikleri arttırdığı bulunmuştur. Nanokristalin kalsiyum fosfatın kemik tamirinden kontrollü ilaç taşınmasına kadar sert doku mühendisliği alanında devrim yaratma potansiyeli vardır.

Kalça, diz, diş protez yapımında, diş hastalıklarında, rekonstruktif yüz düzeltme, çenenin ve omurganın sabitleştirilmesi ve sağlamlaştırılmasında biyoseramikler çok geniş uygulama alanları bulmaktadır. Sorplanabilen trikalsiyum fosfattan, biyoaktif olan hidroksiapatite kadar kalsiyum fosfatlar biyomühendisliğin vazgeçilmez materyalleri haline gelmiştir. Diğer metalik malzemelere göre biyolojik olarak daha üstün olmalarına rağmen, mekanik dayanımları onlara göre azdır. Nanoteknolojinin avantajlarından yararlanarak kalsiyum fosfatların özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar

yapılmaktadır [109], [110], [111], [112]. Bu amaçla yoğunluğu arttırılmış, sinterleşmeye dayanıklı nano kalsiyum fosfatlar çeşitli katkılar ve templatlar ve reaksiyon koşulları uygulanarak elde edilmeye çalışılmaktadır. Alkoksilatlarla veya etanolle, sol-jel tekniği, birlikte çöktürme, blok kopolimer varlığında çöktürme gibi çeşitli yollarla farklı morfolojiler elde etmektedir [113], [114], [115], [116].

1.2 Tezin Amacı

Çubuk bloğunu, π -konjuge bağları olan PSDA, yumak bloğunu da poli(etilen glikol)'ün oluşturduğu çubuk-yumak blok kopolimeri (PSDA-b-PEG) sentezlenerek karakterize edilmiştir. Bir poliamfolit olan PSDA ve PSDA-b-PEG, ilaç salımı ve nonviral gen transferinde kullanılabilecek kararlı miseller verebilecek yapıdadırlar. Hem çubuk-yumak yapısında hem de poliamfolitik yapıda olduğu için sentezlenen blok kopolimerin supramoleküler yapıda agregatlar oluşturması beklenir. Bu nedenle, PSDA'nın ve blok kopolimerin sulu çözeltilerindeki zeta potansiyelleri, partikül büyüklükleri ölçülerek ve taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri alınarak, oluşturdukları agregatlar üzerine pH ve tuz cinsi ile konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. TKG ile yüzey enerjilerini tayini yöntemlerinin poliamfolitlere de uygunluğunu araştırmak için, asidik ve bazik PSDA'nın, dispersif yüzey enerjileri, asitlik ve bazlıkları TKG ile tayin edilmiştir. Ayrıca poliamfolitlerin organik/inorganik hibrit sentezinde kullanılabilirliğini araştırmak için, blok kopolimerin templat olarak kullanıldığı kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat hibrit partikülleri sentezlenerek daha sonra bunların da dispersif yüzey enerjileri, asitlik ve bazlıkları TKG ile tayin edilmiştir.

1.3 Hipotez

Poliamfolitik yapıdaki iyonik polimerler ilaç salımı ve gen transferinde kullanılabilecek, asit ve tuz etkisiyle dağılıp yeniden oluşabilecek agregatlar verdiği için, PSDA ve PSDA-b-PEG, ilaç salımı ve gen transferinde kullanılmaya uygun, sulu çözeltilerinde pH ve tuz etkisiyle oluşup dağılabilen agregatlar oluşturabilir. Bu agregatların oluşum koşulları zeta potansiyel, partikül büyüklüğü ve elektron mikroskobu görüntüleri ile ortaya konabilir. Genellikle nonpolar ya da düşük polariteli polimerlerin dispersif yüzey enerjileri ile asitlik ve bazlığını tayin etmede kullanılan TKG tekniğinin poliamfolitik

yapıdaki PSDA ve PSDA-b-PEG'in dispersif yüzey enerjileri ile asitlik ve bazlığını tayin etmede de kullanılabileceği öngörüldü. Çubuk bloğu bir poliamfolit olan ve her iki bloğu da suda çözünebilen, çubuk-yumak yapısındaki PSDA-b-PEG'in kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfatın organik/inorganik hibritlerini elde etmek için iyi bir templat oluşturacağı düşünüldü.

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak olduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir [117].

2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için, amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- Doğada bulunup, bulunmamalarına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristalin, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığına ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır.

Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir.

Polimerik malzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

Uzun zincirler halinde bulunan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur [118].

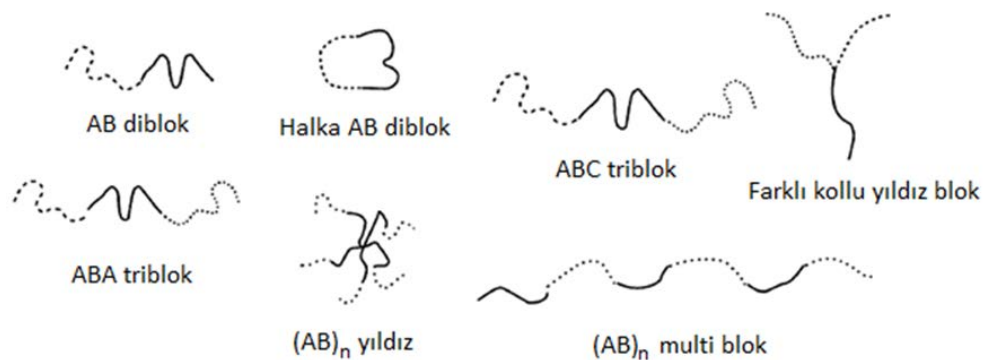
Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Örneğin, A ve B monomerinin oluşturabileceği kopolimer türleri aşağıda şematik olarak verilmiştir. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rasgele (random) kopolimeri oluştururlar. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbirini ardına gelir.

Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma şeklinde ikinci polimer bloklarını içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Alternatif kopolimer
-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-	Rasgele (Random) kopolimer
-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-	Blok kopolimer
<pre> A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- B B B B-B-B B-B-B B-B-B </pre>	Graft (aşı) kopolimer

2.1.1.1 Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki ya da daha fazla polimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. Bir yıldız blok kopolimer, ortak bir dal noktasına bağlanmış en az iki doğrusal blok kopolimer içerirken, lineer blok kopolimerler, birbirini izleyen iki ya da daha fazla polimer zinciri içermektedirler. Multigraft kopolimerler olarak görülebilmelerine rağmen, ortak bir dallanma noktasına bağlanmış en az üç homopolimer içeren polimerler, farklı kollu yıldız blok kopolimer olarak adlandırılmışlardır. Şekil 2.1’de blok kopolimer yapıları verilmiştir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır [119].



Şekil 2. 1 Blok kopolimer yapıları

2.1.1.1.1 Suda Çözünen Blok Kopolimerler

Suda çözünen blok kopolimerler iki gruba ayrılabilir. Birinci grup, hidrofilik bloğun nötral, katyonik, anyonik veya betain yapılı olduğu hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerdir. Çeşitli hidrofilik komonomerler (nötral etilen oksit, anyonik (met)akrilik asit, bazik vinil piridinler ve bunların katyonik türevleri vs.) kullanılarak hazırlanan polistiren esaslı, pek çok hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin sentezi ve sulu çözelti özellikleri incelenmiştir. Suda çözünür polimerlerin ikinci grubu, hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerdir. Bu kopolimerlerde her iki blok da nötral olabildiği gibi, nötral-anyonik, katyonik-nötral veya çift iyonlu bloklar da olabilir. Bu kopolimerlerin her iki bloğu da suda çözündüğünden, hidrofilik-hidrofobik polimerlere oranla önemli avantajlar sunarlar. Hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, alternatif bir yaklaşım sağlamaktadırlar. Suda çözünür nötral polimerlerin en yaygın davranışı, çözelti sıcaklığı polimerin bulanıklaşma noktasının üzerine çıkarıldığında sulu çözeltiden çökmeleridir. Bu yüzden hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, her iki bloğun çözünmesinden dolayı, oda sıcaklığında moleküler olarak çözünmelidirler. Bu iki bloğun bulanıklaşma noktaları çok farklı ise, çözelti sıcaklığı artırıldığında, öncelikle bloklardan birinin çökmesi ile (daha sonra ikinci blok çöktüğünde bunu makroskopik çökme izler) bir unimer-misel geçisi meydana gelmelidir. Sıcaklığa ve blok bileşimine bağlı olarak miselleşme ve jelleşme davranışı gözlenebilir; böyle kopolimerler, polimerik yüzey aktif maddeler olarak ve ilaç salımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [120].

Bu tür polimerler, inorganik tuzlar ve yüzeyler ile etkileşime girmek üzere dizayn edilmiş olan bir hidrofilik blok ile suda çözünmeyi sağlayan, ama çözünen iyonlarla etkileşime girmeyen (veya çok zayıf bir şekilde etkileşen) diğer bir hidrofilik bloktan oluşur.

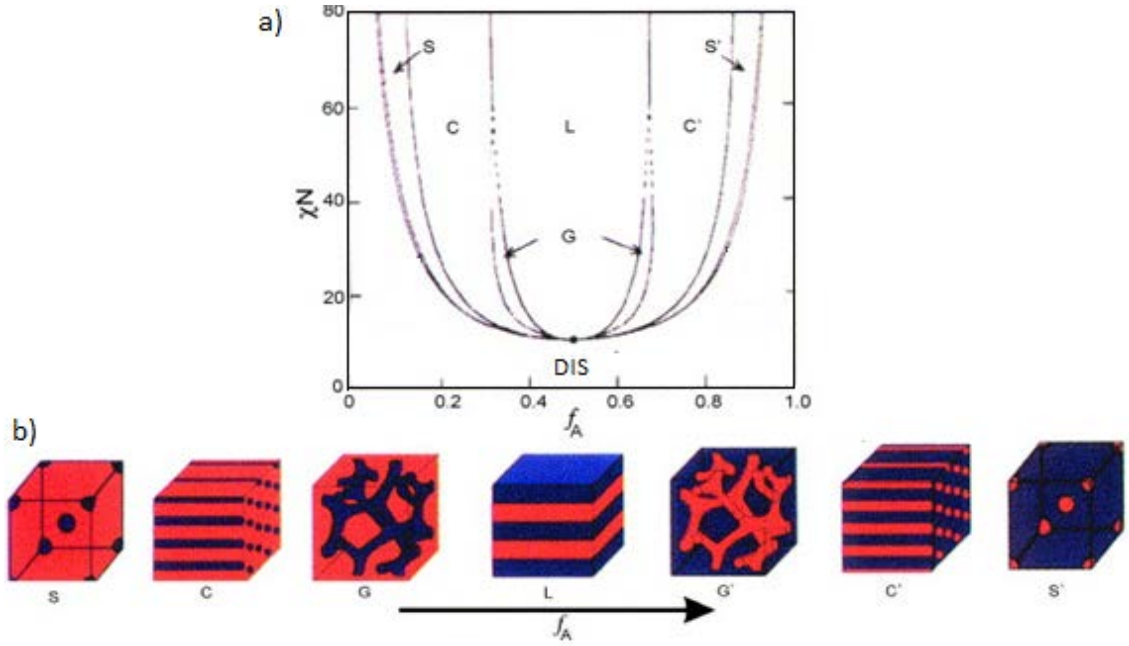
2.1.1.1.2 Blok Kopolimerlerin Kendiliğinden Düzenlenmesi

İki veya daha fazla, farklı homopolimer zincirinin doğrusal veya radyal olarak bağlanması ile oluşan makromoleküller olan blok kopolimerler, bloklarının birbiri ile karışabilir olmaması nedeniyle mikrofaz ayrılmasına uğrayarak, katı halde ve çözeltiğinde, kendiliğinden organize olabilen düzenli şekiller oluştururlar. Bloklar, ana zinciri kendi etrafında dönebilen tekli kovalent bağlardan oluşan ana zincire sahipse

esnektir (flexible). Fakat aromatik, ikili veya üçlü, konjuge karbon-karbon bağları, α -heliks yapıda ise veya kristalin ise serttir (rigid). Blok kopolimerler, blok zincirlerinin esnek veya sert olmasına göre üç sınıfa ayrılarak incelenebilir: Her iki bloğu da esnek olan yumak-yumak (coil-coil) yapısındakiler; bir bloğu esnek diğer bloğu sert olan çubuk-yumak (rod-coil) yapısındakiler ve her iki bloğu da sert olan çubuk-çubuk (rod-rod) yapısındakiler.

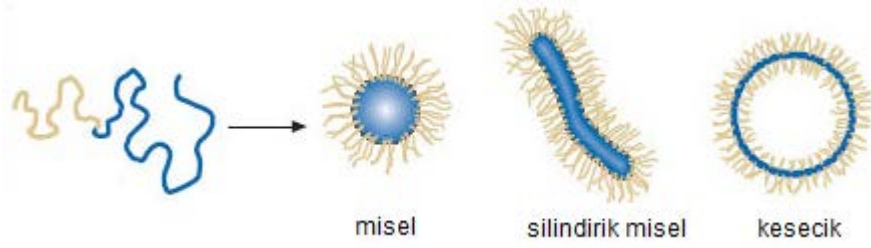
2.1.1.1.2.1 Yumak-Yumak (coil-coil) Blok Kopolimerler

Yumak-yumak yapısındaki blok kopolimerlerin hangi koşullarda hangi desenleri oluşturacakları, yapılan yoğun deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Yumak-yumak yapısındaki bir blok kopolimerin çözücüsüz akışkan halden (melt), soğutularak oluşturacağı morfolojiler Şekil 2.2’de verilmiştir. Hangi morfolojinin oluşacağı, blok kopolimerin toplam uzunluğu olan N ile blokların etkileşimini gösteren χ parametresinin çarpımının (χN) büyüklüğüne ve bloklardan birinin uzunluğunun toplam blok zincir uzunluğuna oranı olan f fraksiyonuna bağlıdır. Oluşacak şekiller de altta gösterilmiştir. Faz diyagramı bu şekillerdeki koyu renkli bloğun zincir uzunluğunun artışına göre blok kopolimerde hiç bulunmadığı, 0’dan %100 olduğu 1’e kadar çizilmiştir. Ters çan şeklindeki eğrilerin dışında kalan bölgede (DIS) faz ayrılması yoktur. Koyu renkli fazı oluşturan blok diğerine göre çok kısa ise küresel, yaklaşık üçte biri kadar ise silindirik, dar bir bölgede jiroid, iki blok uzunluğu birbirine yakınsa tabakalı şekiller oluşur. Koyu renkli bloğun fraksiyonu daha arttıkça, dispers faz değil dispersiyon ortamı olmaya başlar ve oluşan şekiller, ters sırada, artık dispers fazı oluşturan açık renkli bloğa aittir. Kopolimer yeterince uzunsa ve aralarındaki etkileşim parametresi yeterince büyükse, blokların birbirine göre uzunluğu değiştirildiğinde istenilen desenler elde edilebilir.



Şekil 2. 2 a) Her iki bloğu da amorf olan yumak-yumak tipi diblok kopolimerin faz diyagramı: S:küresel, C: silindirik, G: jiroid, L: tabakalı, C': ters silindirik, S':ters küresel şekillerin oluştuğu bölgeler, DIS: blok kopolimerin izotropik (mikrofaz ayrılmasına uğramamış) bölgesini göstermektedir. b) Sırasıyla küresel (S), silindirik (C), jiroid (G), tabakalı (L), ters jiroid (G'), ters silindirik (C') ve ters küresel (S') morfolojiler [121]

Çözeltiden kendiliğinden düzenlenmiş düzgün şekiller oluşturmak için ya blok kopolimeri, bir blok için iyi diğer blok için zayıf çözücü olan seçici bir çözücüde çözmek ya da her iki blok için iyi çözücü olan bir çözücüde çözerek daha sonra ortamın bileşimi, iyonik şiddeti, pH'si, sıcaklığı gibi parametrelerini değiştirerek bloklardan birinin çözünürlüğünü azaltmak gerekir. Böylece zayıf çözünürlüğü olan blok içeride, iyi çözünen blok dışarıda olacak şekilde bir düzenlenmeye uğrayan kopolimer misel denilen şekiller oluşturur. Blok kopolimerin misel oluşturmak için kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki bir konsantrasyonda olması gerekir. Blok kopolimerlerin kritik misel konsantrasyonları küçük moleküllü yüzey aktif maddelere göre çok daha düşüktür ve çok seyreltik çözeltilerinde bile kritik misel konsantrasyonunu aşarlar. Fakat misellerin dengeye ulaşma zamanları çok uzundur. Bu nedenle kritik misel konsantrasyonu tayininde floresans spektroskopisi tekniği kullanılır veya tayin edilmesine gerek görülmez. Blokların camısı geçiş sıcaklığı (T_g), erime noktası (T_m) gibi termal özelliklerinin çalışma sıcaklığının altında ya da üstünde olması da misellerin denge koşullarını ve kararlılıklarını etkiler.



Şekil 2. 3 Doğrusal yumak-yumak yapısındaki diblok kopolimerin seçici çözücüsü içinde oluşturduğu kendiliğinden düzenlenmiş yapılar

Çözeltide oluşan misellerden en yaygını küresel olandır. Silindirik, oval ve içi boş kesecikler şeklindeki misellerin de oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.3). Küresel misellerin oluşum koşulları ile ilgili çeşitli teorik çalışmalar mevcuttur ve deneysel verileri iyi bir şekilde açıklamaktadır. Misellerin karakterizasyonu için daha ziyade mikroskopik, spektroskopik ve saçılma teknikleri kullanılmaktadır. Çok kararlı olmayan miseller, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntülerinin alınması için çözücüsü uçurularak film oluşturma sırasında bozunduklarından, son yıllarda genellikle, miselleri içeren çözeltinin dondurularak görüntülerin alındığı kriyo-TEM kullanılmaktadır. Misellerin büyüklüğünü ve dağılımını ölçmek için dinamik ışık saçılması da kullanılmaktadır.

2.1.1.1.2.2 Çubuk-Yumak (rod-coil) Blok Kopolimerler

Yumak-yumak blok kopolimerler, zincirlerinin blok uzunluklarına ve bloklarının karışmazlık derecelerine göre düzenlenirken ($N\chi$), çubuk-yumak blok kopolimerlerinin düzenlenmesi, ayrıca esnek olan yumak boyutunun (a), sert olan çubuk uzunluğuna (L) oranına da bağlıdır ($(Na^2/L^2/f)^3\chi$ ile f) [122]. Çeşitli modeller kullanılarak teorik olarak çok sayıda faz diyagramı hazırlanmıştır ancak yumak-yumak blok kopolimerlerdeki gibi genel kabul görmüş ve deneysel verilerle doğrulanmış bir faz diyagramı yoktur. Sert çubuksu ve esnek yumaksı blokların zincir katılıklarındaki farklılığın moleküler paketlenme detaylarını ve termodinamik açıdan kararlı supramoleküler yapıların doğasını büyük ölçüde etkilemesi beklenir. Ayrıca çubuk bloğunun birbirine paralel dizilme isteği, blokların zincir sertliklerindeki farklılık, küçük molekül ağırlıklı oligomerlerin bile mikrofaz ayrılmasına uğramasına ve düzenli periyodik yapıların oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda çubuk-yumak blok kopolimerler, yumak-

yumak yapısındakilerde görülmeyen, birkaç nanometre boyutunda supramoleküler yapılar oluştururlar. Kopolimere çubukların girmesiyle, paftalar (sheet), silindirler, sınırları belli nanoyapılar, hatta 1-, 2- ve 3-boyutlu süper ağ olarak organize olmuş delikli paftalar oluşturabilirler. Nanoboyutta çok farklı supramoleküler yapılardan başka, çubuk şeklindeki sert segmentler yapıya fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikler gibi çeşitli fonksiyonalliteler katar. Çubuk-yumak blok kopolimerlerin meltleri veya çözeltilerinin, sıvı kristal fazlar sergilemesi mümkündür.

Literatürdeki çalışmalarda tabakalı, küresel, silindirik, kesecik ve mikrogözenekli yapılar gözlenmiştir. Çubuk bloğunun konjuge çifte bağlar içermesi durumunda, konjuge çubuklar arasındaki π - π etkileşimi ilave bir yapısal kontrol faktörü ve fonksiyonallitesi sağlar. Ayrıca konjuge çubuk-yumak kopolimerlerinin kendiliğinden düzenlenmesi uyarılarla kapanma ve arayüzey etkileri gibi ilave elektronik proseslere yol açabilir.

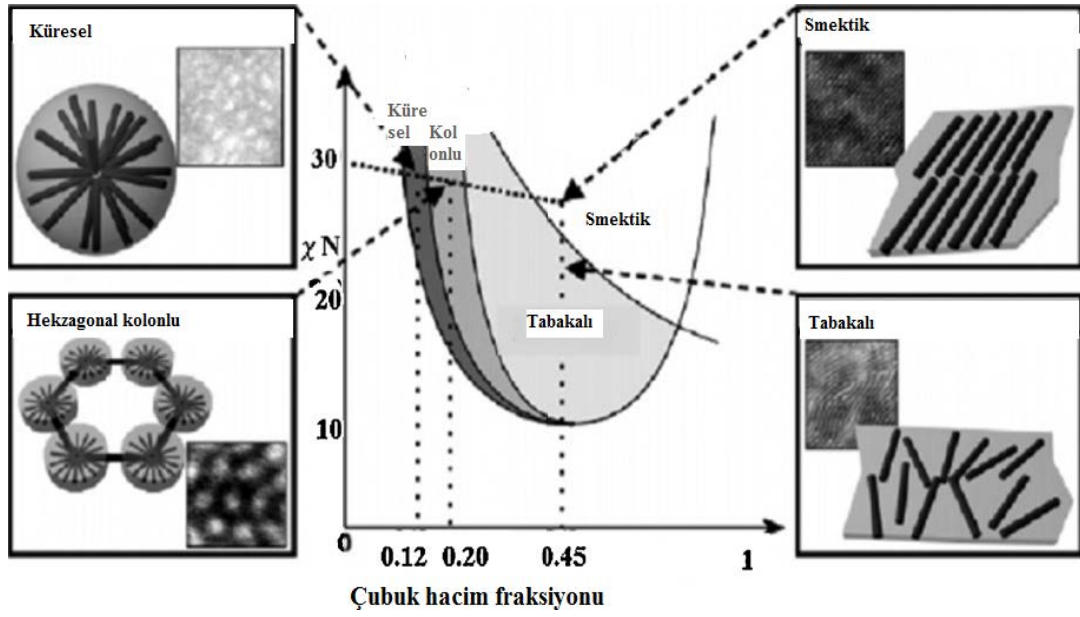
Segalman ve arkadaşları [23] çözeltideki davranışlarını incelerken çubuk-yumak blok kopolimerleri iki sınıfa ayırmıştır: Çubuk bloğunun çözücüsünde ve yumak bloğunun çözücüsünde çözünenler. Tercihen çubukları çözen çözücüde, arayüzeyin bükülmesine sıvı kristalin engellemesine ve yumak bloğu başına arayüzey alanı arasındaki dengeye bağlı olarak, çubukların kabukta (shell) dizildiği, küresel, solucanımsı, vs. kesecik morfolojileri oluştururlar. Tercihen yumakları çözen çözücüde ise çubuk fraksiyonu ile belirlenen paketlenme geometrilerine göre, şekiller küresel, eliptik, çubuk veya disk şeklinde veya solucanımsı olabilir. Chen ve arkadaşları da [18] poli(2,7-9,9-dihekzifloren)]-blok-poli(akrilik asit) (PF-b-PAA) kopolimerinde yumak yapısındaki PAA bloğunun uzunluğunu değiştirdikleri çalışmalarında, çözücüyü çubuk bloğu için giderek daha zayıf hale getirirken, yumak bloğu kısa olanda sadece şerit morfolojisi gözlerken, yumak uzunluğunun artması ile yumak şiştiği için PAA'nın çekirdekte, PF'nin dışta olduğu daha büyük misel, küre veya kesecikler gözlemişlerdir. Yumak uzunluğu daha da artınca ters morfolojileri, yani PF'nin çekirdekte, PAA'nın dışta olduğu küre veya çubukları gözlemişlerdir. Oligofenilenvinilen-blok-polietilen glikol (OPV-b-PEG) diblok kopolimerler seyreltik THF/D₂O çözeltilerinde uzun silindirik miseller oluşturmuştur [123], [124], [125]. Yüksek molekül ağırlıklı PEG bloğu ile OPV nin olduğu çekirdek 8-10 nm çapına gelmiştir. PEG yerini PPG bloğu aldığıda yumak çözen D₂O içinde, muhtemelen OPV nin çekirdekte olduğu, uzun, floresan elyaf kümeleri gözlenmiştir.

Tanaka ve arkadaşları da OPV-b-PEG kopolimerini yumak çözücü THF/su karışımında incelemişler ve kısa PEG bloğu ile (%62 e kadar) silindirik kümelenmeler gözlemişler fakat PEG bloğu daha da uzayınca bozulmuş küresel kümelenmeler gözlemişlerdir. 3,4-etilen dioksitiyofen ve dihekzil floren sert çubuk bloğu ile PEG yumuşak bloğundan oluşan yumak-çubuk-yumak blok kopolimerinde de kısa konjuge çubuk bloğu için çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak küresel ve silindirik miseller, uzun konjuge bloğu durumunda ise kesecik yapısında kümelenmeler gözlenmiştir [126]. Poli (p-fenilen-b-poli-etilen) çubuk-yumak kopolimerlerinde kısa yumaklar için kesecikli miseller, uzun yumaklar içinse daha küçük küresel miseller görülürken, ikiz çubuk yapısında silindirik morfolojiler görülmüştür [127]. Chen grubu diblok PF-b-P2VP ve triblok P2VP-b-PF-b-P2VP'in THF/metanoldeki çözeltilerinden oluşan morfolojileri karşılaştırmışlar ve diblok kopolimerin küresel, triblokların ise uzun silindirler halinde kümelendiğini gözlemişlerdir. PS-b-OPE-b-PS ve OPE-b-PS-b-OPE triblok kopolimerlerin aynı çözücü/çöktürücü ortamında oluşturdıkları kümelenmelerin karşılaştırılmasından PS'nin uçlarda olduğu OPE'nin daha sıkı paketlenildiği ve π - π etkileşimini baskıladığı, OPE'nin uçlarda olduğu kopolimerde ise iki konjuge OPE bloğunun π - π istifli oluşturmak üzere, paralel bir zincir içi assosiasyona uğradığı anlaşılmıştır. Zayıf çözücü olan hekzanın ilavesi de zincirlerarası paralel assosiasyonu indüklemiştir. Konjuge çubuk-yumak blok kopolimerlerin paketlenmelerini anlamak ve yorumlamak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Amfifilik yumak-çubuk-yumak blok kopolimerlerin fotofiziksel özelliklerinin polimer konsantrasyonu ayarlanabileceği anlatılmıştır [126]. Başlangıçta düşük konsantrasyonda küresel miseller gözlenirken, konsantrasyon arttıkça uzun pirincimsi miseller gözlenmiştir. Li grubu OPE-PS-OPE'nin toluendeki çeşitli morfolojilerinin başlangıç konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu gözlenmiştir [128]. Artan konsantrasyon ile OPE kümelenmelerinde inter- ve intramoleküler π elektronik çiftleşmeleri ile komplekslerin oluştuğunu göstermişlerdir. Gözlenen kümelenme karakteristikleri solucanımsı misellerin yüksek konsantrasyonlarda adezyonu, çarpışması ve birleşmesinden oluşmaktadır ve bu kümelenme dönüşümleri yumak çözücü içindeki faz ayrılmasının ve π - π istiflenmesinin ortak etkisine atfedilir.

Konjuge blok kopolimerlerin ince filmlerindeki nano ölçekli, kendiliğinden düzenlenen morfolojiler, ışık yayan diotlar (LED), fotodiotlar, hafıza, güneş pili, ince film transistörler, vs. gibi aygıtların uygulamaları için şu andaki ilgi alanıdır [16], [129], [130], [131]. Nano ölçekli morfolojinin nano boyutta kontrolü, optoelektronik aygıt etkinliğini arttırmanın anahtarıdır. Genellikle film yapıları, iyi çözücü içinde çok iyi disperse olmuş kopolimerden veya seçici bir çözücü içinde oluşmuş misel çözeltisinden hazırlanmaktadır.

Leclerc ve arkadaşları [17] farklı blok oranı ve mimarisi olan PF-b-PEG kopolimerini THF da incelemiştir. Düşük PEG hacim oranlı kopolimerler iyi tanımlanmış nanoşeritler halinde organize olurken, yüksek PEG hacim oranlı kopolimerlerde, muhtemelen segmentlerin uzun mesafeli, düzenli π - π istiflenmesi gerçekleşemediği için, organize yapılar kaybolarak karışık yapılı kümelenmeler oluşmuştur. Jenekhe ve Chen [32], [33] çözeltiden kalıplanmış miselli PPQ-b-PS filmlerinin, çok tabakalı, hekzagonal olarak düzenlenmiş küresel boşluklu yapılardan ibaret olduğunu göstermişlerdir. Chiang ve arkadaşları [132] PPQ-b-PMMA çubuk-yumak blok kopolimerlerin diklorometan çözeltisinden, nemli hava akımı altında çözücüsünün buharlaştırılması ile bal peteği düzeninde gözenekli yapıda film elde etmişlerdir. Hadziioannou ve arkadaşları, [16], [22] çubuk hacim fraksiyonu düzgün bir şekilde azaldıkça, PPV-b-P4VP nin mikrofaz ayrımına uğramış morfolojilerinin tabakalı yapıdan, hekzagonale ve sonra küresele değiştiğini bulmuşlardır. Gözlenen mikrofaz morfolojisi sadece hacim fraksiyonuna değil aynı zamanda, çubuk-çubuk sterik itmesi olarak açıklanan ω , Maier-Saupe sabitine de bağlı olmalıdır. Sabit bir χN değerinde iki katkının oranı, χ/ω , farklı morfolojilere yol açabilir. Örneğin yüksek χ/ω değeri, sıvı kristal davranışın mikrofaz ayrılmasına üstün gelmesi nedeniyle, küresel veya hekzagonal fazı tabakalı smektik faz haline getirebilir. Teorik öngörülerle deneysel sonuçları Şekil 2.4'de karşılaştırılmıştır.

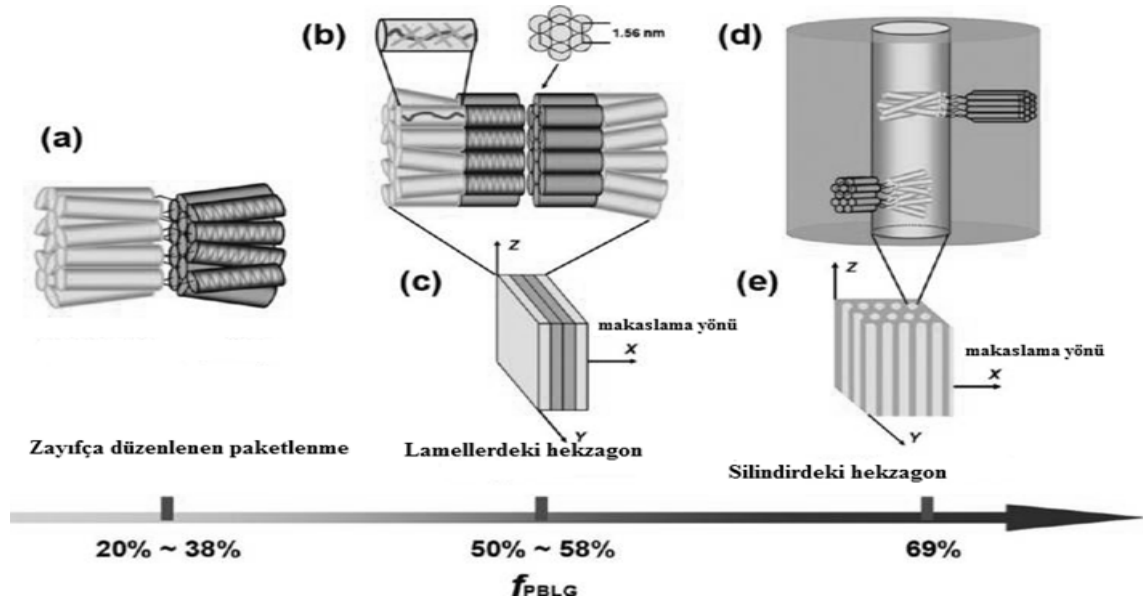


Şekil 2. 4 PPV-b-P4VP çubuk-yumak blok kopolimerlerinin mikrofaz ayrılması morfolojilerinin deneysel sonuçlarının teorik öngörülerle karşılaştırılması [133]

2.1.1.1.2.3 Çubuk-çubuk blok kopolimerler

Yumak-yumak ve çubuk-yumak blok kopolimerlerin tersine, çubuk-çubuk kopolimerler hala başlangıç aşamasındadır [134]. Biyolojik (polipeptidler, DNA) ve elektronik (konjuge polimerler) fonksiyonları nedeniyle son 5–6 yıldır çubuk-çubuk blok kopolimerler üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. İki veya daha fazla farklı sert çubuk blokların bir çubuk-çubuk blok kopolimer içinde birleştirilmesi, biyolojik aktiviteli (fonksiyonel membranlar) veya elektronik aygıtlardaki katı haldeki (bulk) heterobirleşmiş güneş pilleri, (fotodedektörler) yapay sistemler için, bu blokların sofistike heteroyapılı materyallerde, kompleks fonksiyonel nanoyapılı şekilde kontrollü olarak yerleşmesini mümkün kılar. Yapay sistemlerdeki uygulamalarda, böyle çubuksu yapı blokların, sert çubuk yapısından ötürü yumaklaşma yeteneğinin dramatik bir şekilde azalması ve bağımsız uzun makromoleküllerin yüksek devamlılığı, düşük bükülmeye sahip kümelenmelerin oluşması ile sonuçlanır. Bu nedenle çubuk-çubuk blok kopolimerlerin seyreltik çözeltilerinden kesecikli halde veya konsantrasyonlu çözeltilerinden ve katı halden tabakalı nanoyapılar halinde düzenlenmesi beklenir. Bu eğilim temel olarak blok kopolimerin kimyasal yapısı, büyüklüğü ve bileşiminden etkilenmemelidir. Scherf ve çalışma arkadaşları [135] her iki bloğu da konjuge yapı bir grup blok kopolimerde kesecikli ve tabakalı nanoyapılar, Minich ve arkadaşları [136]

çubuk-çubuk blok kopolimerlerde tabakalı nano düzenlenmeler, Higashihara ve arkadaşları [134], çubuk-çubuk-çubuk triblok kopolimerlerde sürekli nanoelyafı bir yapı gözlemişlerdir. Çubuk-çubuk blok kopolimerler, sert çubuk yapılarından ötürü kimyasal yapılarından ya da bileşimlerinden bağımsız olarak düşük bükülebilirliği olan kesecikler ya da tabakalı yapıda düzenlenmeye meyillidirler. Oluşan nano yapıli heteromateriyaller elektronik veya yapay membranlarda uygulama alanı bulabilir. Kros ve arkadaşları [137] konjuge olmayan çubuk-çubuk blok kopolimer çözeltisinde çapları 5 nm'den büyük kesecikler elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Banno ve arkadaşları [138] her iki bloğu da farklı konfigürasyona sahip heliksler olan çubuk-çubuk blok kopolimerler sentezlemişler ve nano boyutta iki tabakalı smektik düzenlenme ve sıvı kristalin hal gözlemişlerdir. Zhou ve arkadaşları [106] da, PMPCS-b-PBLG blok kopolimerlerinin %50 oranında nanoboyutta tabakalı yapıda hekzagonal yerleştiğini, PBLG bloğun artmasıyla hekzagonal yapının sürekli fazı oluşturduğu ve bunun içinde diğer bloğun silindirik yapı oluşturduğunu rapor etmişlerdir. Şekil 2.5'de çubuk-çubuk blok kopolimerlerin kendiliğinden düzenlenmesi için ileri sürülen şematik model verilmiştir.



Şekil 2. 5 Çubuk-çubuk blok kopolimerlerin kendiliğinden düzenlenmesi için ileri sürülen şematik model [106]

2.1.1.2 Zwitteriyonik Polimerler

İyonik gruplar içeren polimerler makromoleküllerin önemli sınıfını oluştururlar. Bu tip polimerler doğal olarak meydana gelen proteinler ve nükleotidler gibi biyopolimerlerden sentetik viskofierler ve sabunlara kadar uzanırlar. İyonik polimerler polielektrolitler ve polizwitter iyonlar olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Polielektrolitler anyonik ya da katyonik gruplar içerirlerken, polizwitter iyonlar hem anyonik hem de katyonik gruplar içerirler. Polizwitter iyonlar iyon değiştirici, içme suyundan eser metallerin (Hg, Cd, Cu ve Ni) ayrılması, toprak arınması, kağıt güçlendirmesi, şampuanların ve saç kremlerinin formülasyonu gibi geniş uygulama alanına sahiptirler [139].

Polielektrolitlerin karakteristiği zincir uzantısıdır ve böylece deiyonize suda düşük konsantrasyonlarda geniş hidrodinamik hacimdir. Bu, polimer zinciri boyunca yüklü grupların Coulombic itmelerinden dolayı polimeri uzun bir çubuk konformasyonuna zorlamasından kaynaklanmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimer ilavesi veya çözelti pH'sinin değişimi itici elektrostatik güçleri örter ve polimer yumağı büzülür, entropik olarak daha tercih olunan konformasyonu benimser. Bu "polielektrolit etki" olarak bilinir.

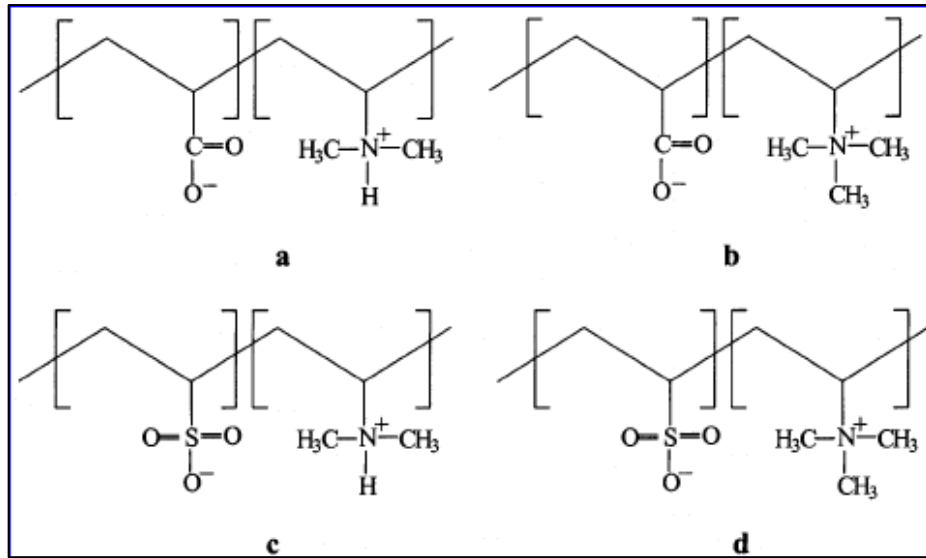
Polizwitter iyonlar için, yükler hem farklı monomer birimlerinin asılı yan zincirlerinde hem de aynı monomer biriminde ya da bazı poliesterler, polifosfazenler ve polibetainlerde olduğu gibi yüklerin biri ya da her ikisi polimer omurgası boyunca yerleşebilir. Zwitteriyonik poliamfolitler ve polibetainler arasındaki ayrım literatürde her zaman net değildir. Polibetainler bu polimerlerin aynı monomer biriminde hem anyonik hem katyonik gruplara sahipken, poliamfolitler bu polimerlerin yüklü gruplarının farklı monomer birimlerinde bulunmasıyla ifade edilir.

Polizwitteriyonların çözelti davranışları genellikle polielektrolitlerinkinin tersidir, sözde antipolielektrolit etkisi sergilerler. Zincir genleşmesi; kimyasal yapıya, kompozisyona ve çözelti koşullarına önemli ölçüde bağlı olmasına rağmen, düşük moleküler ağırlıktaki bir elektrolit ilavesiyle oluşur.

2.1.1.2.1 Poliamfolitler

Poliamfolitler birçok nedenden ilgi çekicidirler. Proteinler gibi doğal olarak oluşan biyolojik moleküllerin sentetik analoglarıdır. Litografik film ve emülsiyon formülasyonlar gibi alanlarda uygulamaları vardır. Poliamfolitlerin yapı-özellik ilişkileri, farklı monomer birimlerinde bulunan anyonik ve katyonik türler arasındaki Coulombic çekim gücü tarafından dikte edilir. Poliamfolitlerin sulu çözelti içindeki davranışları hem kimyasal yapılarına hem de polimerin bileşimine bağlıdır. pH değişimine verdikleri tepkilere göre poliamfolitlerin dört alt sınıfı vardır [139].

1. Poliamfolit nötralize edilebilir hem anyonik hem katyonik türler içerebilir (Şekil 2.6a).
2. Katyonik grup pH değişimine karşı duyarsızken anyonik grup nötralize edilebilir (Şekil 2.6b).
3. Anyonik grup pH değişimine karşı duyarsızken katyonik grup nötralize edilebilir (Şekil 2.6c).
4. Anyonik ve katyonik türlerin her ikisi de çözelti pH değişikliklerine karşı duyarsız olabilir (Şekil 2.6d)



Şekil 2. 6 Poliamfolitlerin dört alt sınıfından temsili yapılar

2.1.1.2.1.1 Poliamfolitlerin Sulu Çözeltilerinin Özellikleri

Poliamfolitlerin sulu çözelti davranışları farklı monomer birimlerine yerleşmiş anyonik ve katyonik türler arasındaki Coulombik etkileşimler tarafından belirlenir. Poliamfolitler, çözelti pH'si, kopolimer birleşimi, düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin yokluğu/ilavesi ve asidik ve bazik kalıntıların relatif güçleri gibi faktörlere bağlı olarak polielektrolit ve antipolielektrolit davranışları açıklama yeteneğine sahiptirler [139]. Poliamfolitlerin (özellikle zayıf asit ve baz türlerinden oluşmuş olanlar) bir izoelektrik noktasına sahip olmaları onların karakteristik özellikleridir. İzoelektrik nokta poliamfolitlerin elektriksel olarak nötral oldukları pH olarak tanımlanır. İzoelektrik noktada bir poliamfolitin çözünürlüğü kopolimer mimarisine ve bileşimine bağlıdır. Örneğin, blok poliamfolitler izoelektrik noktanın altında ve üstünde çözünme eğilimi gösterirlerken (bu kritik pH'de ya da çevresinde çökerler), istatistiksel poliamfolitler izoelektrik noktada çözünme eğilimi gösterebilirler. İzoelektrik nokta titrasyonla ya da indirgenmiş viskozite ölçümüyle deneysel olarak hesaplanabilir.

İzoelektrik nokta poliamfolitin elektriksel olarak nötral olduğu pH'yi temsil eder, aynı zamanda bu noktada kopolimer indirgenmiş viskozitede (η_{sp}/c) minimum olarak ifade edilen en küçük konformasyonundadır.

Özet olarak, seyreltik sulu çözeltileri incelendiğinde sentetik poliamfolitlerin tipik olarak bazı özellikleri vardır:

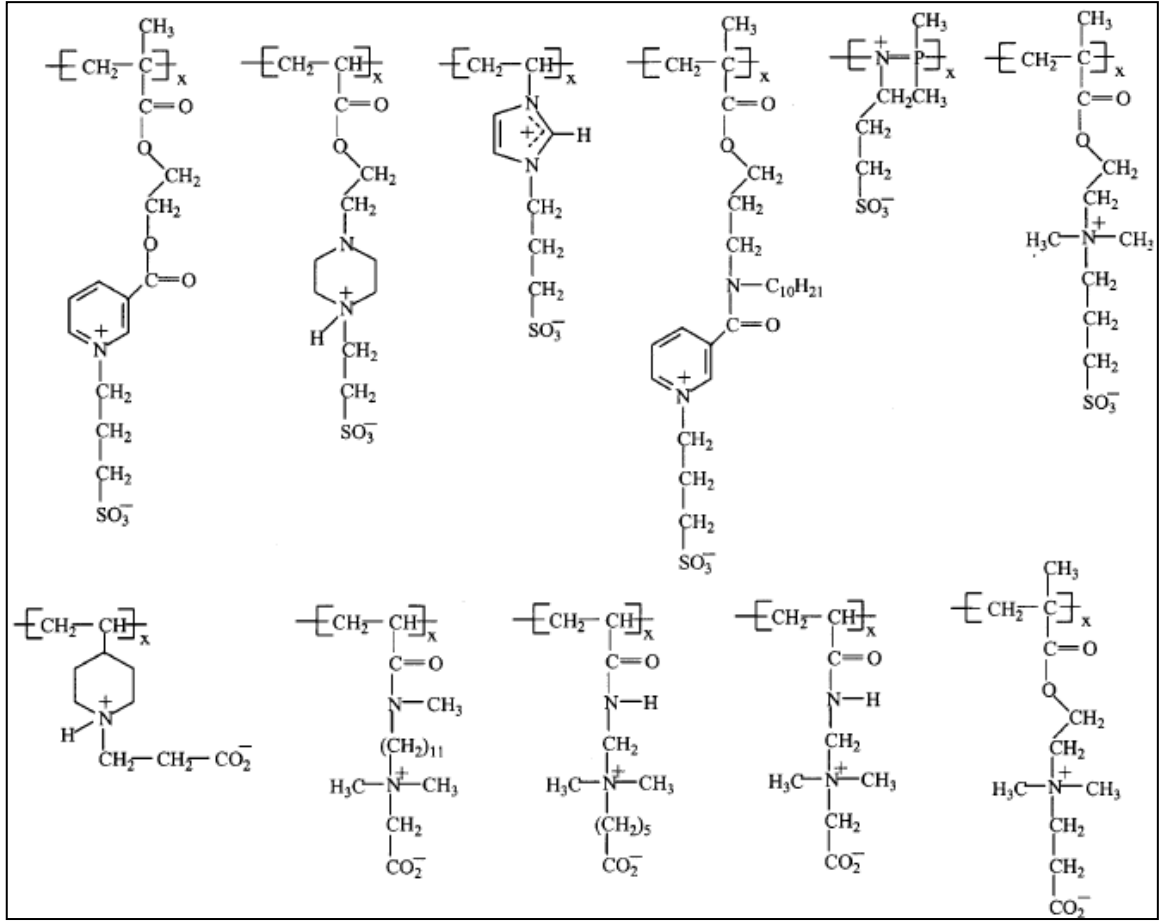
1. Poliamfolitlerin yüksek hidrofobik olanları ya da bir kuraldan ziyade istatistiksel mimarilere sahip olanları, izoelektrik noktada ya da çevresinde çökmeye eğilimlidirler.
2. Yük dengesine yakın poliamfolitler için, sulu çözeltiye tuz ilavesi sonucunda viskozite artar ve böylece yumak boyutu artar. Bu antipolielektrolit etki olarak adlandırılır.
3. Büyük bir net yüklü (pozitif veya negatif) poliamfolitler için, tuz ilavesi çözelti viskozitesini ve yumak boyutunu azaltır. Büyük net yüklü poliamfolitler polielektrolitler gibi davranırlar ve böylece polielektrolit etki gösterirler.

4. İzoelektrik noktada ya da çevresinde çözelti viskozitesi ve yumak boyutu minimumdur.
5. Blok poliamfolitler daha karmaşık yapılar oluşturmak için polimerik miseller gibi kendi kendilerine düzenlenebilirler. Kendiliğinden düzenlenebilme işlemi, genellikle blok kopolimer bileşimi / molekül ağırlığı ve çözelti koşullarının makul bir seçimini gerektirir.

2.1.1.2.2 Polibetainler

Polimerik betainler hem katyonik hem de anyonik türlerin aynı monomer biriminde olması bakımından poliamfolitlerden farklıdırlar. Tipik olarak katyonik kısım kuarterner amonyumken, anyonik türler bir sülfonat (sülfobetainler), bir karboksilat (karbo- ya da karboksibetainler) ya da bir fosfat/fosfonat/fosfinat (fosfobetainler) olabilirler (Şekil 2.7) [139].

Betainlerin mantar ilaçları, yangına dayanıklı polimerler, yağ katkı maddeleri, yağlama emülsifiye edici ajanlar, temizlik sektöründe ıslatıcı ve kriyoprotektan olarak çok çeşitli uygulamaları bulunmaktadır.



Şekil 2. 7 Literatürde rapor edilmiş polimerik sülfö-ve karboksi- betainleri temsil eden örnekler

2.1.1.2.2.1 Polibetainlerin Sulu Çözeltilerinin Özellikleri

Pek çok araştırmacı ayrıntılı olarak polimerik betainlerin sulu çözeltilerinin özelliklerini açıklamıştır. Belki de sulu bir çözelti özelliklerinin en ilginç özelliği genel olarak saf suda çözünürlüğün olmamasıdır. Bu çözünmeme bir iyonik çapraz bağlanmış ağ yapısı ile sonuçlanan zincirler içi-arası ve iyonik temasın oluşmasındandır. Saf suda çözünmeyen, bu polibetainler düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin, örneğin sodyum klorür (NaCl) ilavesi ile çözünür hale gelir. Bu çözünme süreci en iyi iyonik ağa elektrolit nüfuz ile polimer zincirleri arasında net çekici elektrostatik etkileşimlerin perdelenmesi vasıtasıyla anlaşılabilir ve dolayısıyla çözünürlüğü teşvik eder. Tuzun ilavesi ayrıca antipolielektrolit davranış, yani, zincir genişlemesi ile sonuçlanır. Konsantrasyonlarının yanı sıra farklı tuzların, farklı çözünürlüğü destekleme yeteneklerine sahip oldukları iyi bilinmektedir [139].

2.2 Kolloidal Çözeltiler

2.2.1 Giriş

Kükürdün, kilin, sabunun suda dağılması gibi homojen bir ortamda çözünmeyen bir maddenin tanecikler halinde dağılmasından kolloidal çözeltiler meydana gelir. Süt kanın serumu, bir zamkın sudaki çözeltisi ve polimerlerin kendilerine uygun çözücülerdeki çözeltileri kolloidal çözeltilerdir. Genel olarak kolloidal tanecikler 1 nm ile 1 μm arasında varsayılmaktadır. Kolloidal bir çözeltiliye dispers sistemler de denilebilir. Bu homojen bir ortamda değişik boyutlarda taneciklerin dağılmış olduklarını gösterir [140].

Kolloidal dispers sistemler, genel olarak dağılan fazın (dispers faz) sürekli faz (continuous phase) veya dispersiyon ortamı içinde dağılması ile oluşan sistemlerdir. Dispers faz, dispersiyon ortamı içinde dağılır. Dağılan faz iç fazı, devamlı faz ise dış fazı oluşturur [141].

Dispers sistemler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Dispers faz ile dispersiyon ortamının fiziksel durumuna göre sınıflandırılmaları Çizelge 2.1'de görülmektedir. Dispers faz ve dispersiyon ortamı katı, sıvı ve gaz olabilir.

Diğer bir sınıflandırma ise, dispers fazın partikül büyüklüklerine göre:

1) Moleküler Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1,0 nm'den küçük olup, elektron mikroskopunda dahi görünmeyen sistemlerdir. Partiküller yarıgeçirgen membranlardan geçebilirler. Genel olarak oksijen molekülleri, suda çözünen potasyum ve klorür iyonları hızla difüze olurlar.

2) Kolloidal Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1 nm ile 1 μm arasında değişen ve elektron mikroskopunda görünen sistemlerdir. Yarıgeçirgen membranlardan geçemezler, ancak filtre kağıdından geçebilirler. Genellikle yavaş difüze olurlar. Örneğin kolloidal gümüş solları, sulu bir faz içinde yüzey etkin madde miselleri ve sulu lateksler gibi.

3) Kaba (Coarse) Dispersiyonlar: Partikül büyüklükleri 1 μm 'den büyük olan kolloidal sistemlerdir. Işık mikroskopunda çok net olarak görülebilirler. Normal filtre kağıdından ve yarı geçirgen membranlardan geçemezler.

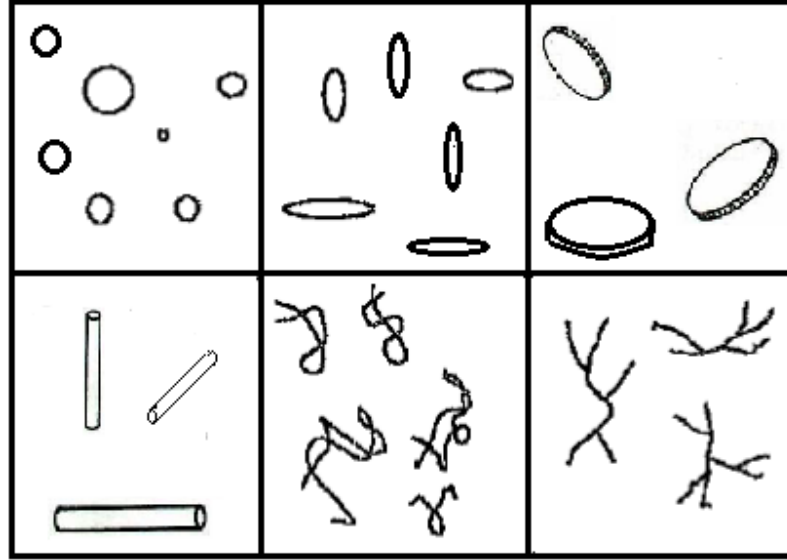
Çizelge 2. 1 Bazı tipik kolloidal sistemler [142]

Örnek	Sınıf	Dispers Faz	Dispersiyon Ortamı
Dispers Sistemler			
Sis, duman, aerosol spreylar	Sıvı aerosoller	Sıvı	Gaz
Endüstriyel dumanlar	Katı aerosoller	Katı	Gaz
Süt, yağ, mayonez, asfalt, kremler	Emülsiyonlar	Sıvı	Sıvı
İnorganik kolloidler (altın, gümüş iyodür, sülfür, metalik hidroksitler vb.), boyalar	Soller ya da kolloidal süspansiyonlar	Katı	Sıvı
Kil çamurlar, diş macunu, çamurlar, polimer latisler	Macun	Katı	Sıvı
Opal, inci, renkli cam, pigmentli plastik	Katı süspansiyon ya da dispersiyon	Katı	Katı
Köpükler	Köpük	Gaz	Sıvı
Lületaşı, genişlemiş plastikler	Katı köpük	Gaz	Katı
Makromoleküler Kolloidler			
Jöleler, yapıştırıcılar	Jeller	Makromoleküller	Çözücü
Asosiyasyon Kolloidleri			
Sabun/su, deterjan/su, boya çözeltileri	----	Miseller	Çözücü
Biyokolloidler			
Kan		Korpüsküller	Serum
Kemik		Hidroksiapatit	Kolajen
Kas, hücre zarı		Protein yapıları	

2.2.2 Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri

Bir dispers sistemin partiküllerinin büyüklüğü ve şekli en önemli özellikleridir. Her iki özellik ürünün görünüşüne, çökme hızına, tekrar dağılılabirliğine ve dolayısıyla fiziksel stabilitesine etki eder. Daha önce de belirtildiği gibi, kolloidlerin partikül büyüklükleri 1–10 nm arasında olabildiği gibi, mikrometre boyutunda da olabilir. Kolloidal dispersiyonların renkleri, partikül büyüklükleri ile ilgilidir. Altın solünde dispersiyonun

rengi, partiküller küçük iken kırmızı, partiküllerin büyüklüğü artınca mavi renk alır. Kolloidal partiküllerin şekilleri, küre şeklinde olabildiği gibi, küçük elips, iğneler, çubuklar şeklinde veya gevşek bağlı iplikler şeklinde de olabilir (Şekil 2.8)[141].



Şekil 2. 8 Kolloidal partiküllerin şekilleri

Partiküllerin şekil farklılıkları, kolloidal dağılımların fiziksel stabilitelelerinde sorun yaratır. Şekil farklılıkları agregasyon (topaklanma) oluşumuna neden olur. Süspansiyonların saklanmaları sırasında, süspansiyon olan partiküllerin şeklinin, çökme hızına ve dolayısı ile tekrar süspansiyon olmasına ve stabilitesine önemli etkileri olabilir. Özellikle küresel partikülleri içeren süspansiyonların ambalaj dansitelerinin etkilenebileceği gösterilmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımının geniş sınırlar içinde olması, yüksek yoğunlukta bir süspansiyonun; dar sınırlar içerisinde olması ise, düşük yoğunlukta bir süspansiyonun oluşmasına neden olur. Dispers fazı oluşturan partiküllerin şeklinden kolloidal partiküllerin viskozitesi de etkilenir. Küresel partiküllerden oluşan dispersiyonların viskozitesi düşüktür. Partikül şekli ile viskozite arasındaki ilişki partiküllerin ortam sıvısı ile etkileşmesine bağlıdır. Kolloidlerin partikül şekillerinin değişmesi ile çökme hızı, osmotik basınç ve akış gibi özellikleri de etkilenir.

Kolloidal sistemlerin partikül büyüklüğü ve şekli dışında, partiküllerin yüzey özellikleri, partikül-partikül ve partikül-çözücü etkileşmeleri de stabilitelelerinin değerlendirilmesinde oldukça önemlidir.

2.2.3 Kolloidal Sistemlerin Tipleri

Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki ilgi veya etkileşmeye göre kolloidal sistemler liyofilik, liyofobik ve assosiasyon kolloidler olmak üzere üç grupta incelenebilir [141].

2.2.3.1 Liyofilik Kolloidler

Bu tip kolloidler dispersiyon ortamını severler ve kolayca kolloidal dağılımlar veya solları oluştururlar. Eğer dispersiyon ortamı su ise, bu sistemlere *hidrofilik kolloid-hidrosol* denir. Liyofilik kolloidal dağılımların çeşitli özellikleri, dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki solvasyon ile sonuçlanan çekme kuvvetlerine dayanır. *Solvasyon*, dispers faz moleküllerine çözücü moleküllerinin bağlanmasıdır. Hidrofilik kolloidlerde, suyun dispersiyon ortamı olduğu durumlarda bu terim, *hidratasyon* adını alır. Liyofilik kolloidler çoğu organik moleküllerdir. Örneğin jelatin, arap zamkı, insulin, albumin, kauçuk ve polistiren gibi. Bunlardan insülin, albumin, jelatin ve arap zamkı sulu dispersiyon ortamında liyofilik kolloidler oluştururlar. Kauçuk ve polistiren ise organik çözücülerde liyofilik kolloidleri oluştururlar. Bunlar *lipofilik kolloidler* olarak adlandırılırlar. Lipofilik maddelerin yağa afiniteleri vardır. Yağı severler. Yağlar temel olarak hidrokarbonları içermektedir ve düşük dielektrik sabitleri vardır. Örneğin mineral yağ, benzen, karbon, bitkisel yağlar (pamuk yağı, fındık yağı) gibi. Liyofilik dispersiyonlarda, dispers faz ile dispersiyon ortamı arasında etkileşme yüksek olduğu için, kendiliğinden oluşur. Termodinamik açıdan dayanıklı ve geri dönüşümlüdürler.

Dispersiyon ortamı dispers fazdan ayrıldığında, kolayca eski haline gelebilir. Ortamda elektrolit bulunduğu zaman bile dispersiyonları dayanıklıdır. Dispersiyon ortamının viskozitesi dispers faza bağlı olarak artar. Yüksek derişimlerde sol, jele dönüşür[141].

2.2.3.2 Liyofobik kolloidler

Dispersiyon ortamı ile dispers faz arasındaki etkileşme çok azdır veya hiç yoktur. Dispersiyon ortamını sevmezler. Lipofilik materyaller genellikle hidrofobiktirler. Yani suyu sevmezler. Dispers faz inorganik bileşiklerden oluşur. Örneğin kükürt, gümüş klorür ve altın gibi. Termodinamik olarak dayanıklı olmayıp, geri dönüşümsüzdür.

Dispers fazların dispersiyon ortamından ayrıldığı zaman tekrar eski hallerine gelmeleri zordur. Ortamda, çok düşük derişimde bile elektrolit bulunduğu zaman stabil değildirler. Dispers fazın derişimi arttıkça dispersiyon ortamının viskozitesi artmaz. Liyofilik kolloidlerin aksine hazırlanmaları kolay değildir. Özel hazırlama teknikleri bulunmaktadır. Genel olarak, küçük partiküllerin kolloidal büyüklüğe getirilmeleri veya kaba partiküllerin boyutlarının küçültülmesi ile hazırlanabilirler. Bu işlemler için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [141].

2.2.3.2.1 Dispersiyon yöntemi

Bu yöntem, kaba boyuttaki partiküllerin veya agregatların değişik tekniklerle küçültülmesi esasına dayanmaktadır. Bu amaç için kullanılan başlıca teknikler ve aletler aşağıda verilmiştir:

a) Mekanik Parçalama: Bir sıvı yardımı ile ve toplu değirmenler kullanılarak kaba dispersiyonlar küçültülür. Emülsiyonlar için homojenizatörler kullanılır. İnert ve suda çözünebilen seyreltici bir madde yardımı ile kuru öğütme işleminde kolloidal dağılımlar hazırlanabilir.

b) Ultrasonik Jeneratörler: Yüksek enerji ile (20000 dak/dev.) çalışan jeneratörler kullanılarak çok küçük damlacıklı emülsiyonlar hazırlanabilir. Emülsiyon oluşumu ultrasonik dalgalarla olur. Bu yöntemin bir üstünlüğü ise, işlem sırasında ürünü bulaştıracak hiçbir yabancı maddenin girmeyişidir. Mekanik parçalama işleminde dispers faz partikülleri parçalanabilir ve bunun sonucunda faz ayrışması, koagülasyon, koalesans gibi olaylar görülebilir. Bunu önlemek için dispersiyon işlemi sırasında veya kısa bir süre sonra stabilize edici ajanlar ilave edilmelidir. Soya yağı emülsiyonlarını stabilize etmek için lesitin kullanılabilir.

c) Peptizasyon: Kolloidal dispersiyonların hazırlanması için kullanılan diğer bir yöntemdir. Agregatların daha küçük agregatlara veya kolloidal boyutlara getirilme işlemi olarak tanımlanmıştır. Peptizasyon, deflokülasyon ile eş anlamlıdır. Bu işlem, flokülasyon ajanları (elektrolitler) veya deflokülasyon ajanları/peptizasyon ajanlarının (yüzey etkin maddeler ve suda çözünebilen polimerler) ilavesi ile sağlanabilir.

2.2.3.2 Kondensasyon Yöntemi

Küçük partiküllerin kolloidal büyüklüğe getirilme işlemidir. Kükürt hidrosolleri, kondensasyon ve agregasyon yöntemleri ile hazırlanabilir. Süpersatürasyon (aşırı doygunluk) ve kimyasal reaksiyonlar ile liyofobik kolloidler hazırlanabilir [141].

a) *Süpersatürasyon*: Stabilize edici ajanların ilavesi ile partiküller aglomere olur ve çöker. Bu işlem süpersatürasyon işlemidir. Sıcaklığın düşürülmesi veya ikinci bir çözücünün ilavesi sonucu çözünürlüğün azaltılması ile kolloidal partiküllerin elde edilmesidir. Örneğin, kükürt solü, kükürdün alkol veya asetonadaki doygun bir çözeltisinin suya yavaş yavaş ilave edilmesi ve daha sonra alkol ve asetonun uçurulması ile hazırlanabilir.

b) *Kimyasal Reaksiyonlar*: Hidroliz, oksidasyon ve çift dekompozisyon gibi kimyasal reaksiyon işlemleri ile de liyofobik kolloidlerin hazırlanmaları mümkündür.

2.2.3.3 Asosiasyon Kolloidleri

Bu tip kolloidlerde dispers faz organik moleküllerin agregatları şeklindedir. Moleküllerinde hem hidrofilik, hem de hidrofobik gruplar bulunmaktadır. Amfifilik moleküller olarak da adlandırılırlar. Partiküller çok küçük olup, sulu ve yağlı çözeltilerde birleşerek, assosiasyon miseller oluştururlar. Oluşan miseller kolloidal partikül olarak çok büyük oldukları için bunlara *assosiasyon kolloidleri* de denir. Molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları dispersiyon ortamının sulu veya organik oluşuna göre solvate olabilir. Sulu çözeltilerine elektrolit ilavesi ile kritik misel konsantrasyonu düşer. Yüksek konsantrasyonda elektrolit ilave edildiğinde salting out (tuzla çöktürme) denilen dışarı atılma olayı görülür. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, kolloidal agregatlar kendiliğinden oluşmaktadır. Konsantrasyon artıkça kolloidal dağılımın viskozitesi de artar [141].

2.2.4 Kolloidal Sistemlerin Özellikleri

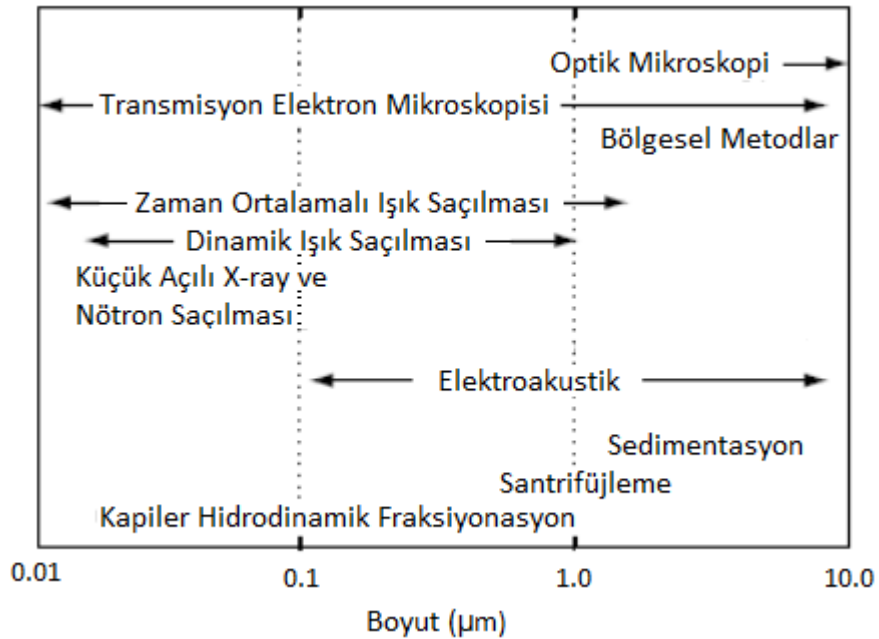
Kolloidal sistemlerin özellikleri optik, kinetik ve elektriksel olmak üzere başlıca üç grupta incelenebilir.

2.2.4.1 Optik Özellikler

2.2.4.1.1 Optik Mikroskop

Modern optikle pek çok kolloidal boyut aralığını görebiliriz. Dispersiyon durumu açıkça gözlenir. Bir sıvının içinde dispers olan partiküller, sistem iyi dispers olmuş, koagüle olmuş ya da zayıf bir şekilde topaklaşmış olduğu takdirde direkt olarak görülebilir. Ya da partiküllerin bir süre için birlikte hareket ettikleri ve daha sonra ayrıldıkları görülebilir. Kesin bir boyut gerekli ise herhangi bir sıvı içerisinde dağılmış parçacıkların Brown hareketi çözünürlükle ilgili problemlere neden olmaktadır. Kurutulmuş örnekler bu sorunu çözebilir ama partiküllerin çalışmalarında genellikle ıslak durumda olanlar önemlidir. İyi bir fotoğraf kayıt sistemi normal transmisyon, karanlık alan veya floresan mikroskobu kullanılmış olsun, yöntem optimize etmek için her zaman gereklidir.

Bir görüntü elde edilirken, elle ya da genellikle bir bilgisayarlı görüntü analiz sistemi ile analiz edilmesi gerekmektedir. Partiküller küresel ise, parçacık büyüklüğü belirlenmesi basittir, basitçe çapı boyut olarak tanımlanır. Ancak küresel olmayan partiküller için bu o kadar basit değildir. Şekil 2.9'da partikül boyutu ölçümünde yaygın olarak kullanılan teknikler özet olarak verilmiştir [143].



Şekil 2. 9 Partikül boyutu ölçümünde yaygın olarak kullanılan teknikler

2.2.4.1.2 Elektron Mikroskobu

Moleküler ve kolloidal büyüklükteki partiküllerin büyüklük, şekil ve yapılarının incelenmesinde kullanılmaktadır. Elektron mikroskobunun radyasyon kaynağı, dalga boyu 0,1 Å civarında olan yüksek enerjili elektronlardır. Aralarında 5Å uzaklık bulunan iki partikül ayırt edilebilmektedir. Bu uzaklık optik mikroskopta 200 Å'dur [141].

Eğer hassasiyet gerekli ise TEM, boyut analiz için tercih edilen bir yöntemdir. TEM, elektron demetinin bir örnek üzerinden geçirilerek örneğin bir görüntüsünün çıkarılmasına dayanır. Örneğin elde edilen bu görüntüsü büyütülerek floresan bir ekrana veya fotografik bir film üzerine yansıtılır. Elektronlar oldukça küçük olduklarından ve hidrokarbon veya gaz molekülleri tarafından kolaylıkla saçılacaklarından vakum ortamında çalışılmalıdır. Burada, dispersiyon örnek, ince polimer veya karbon film kaplı bir grid üzerine yerleştirilir. Grid kuruduktan sonra mikroskop kolonuna yerleştirilir. Elektron ışını floresan ekran üzerine odaklanmış bir görüntü oluşturur. Prensibi normal optik mikroskobunkine benzer. Lensler elektromıknatıslar ve elektron ışınının dalga boyu 10 ya da 20 kV ile mikroskopta kullanılan hızlandırma voltajı ile kontrol edilir, böylece <1 nm çözünürlük mevcuttur. Partikül boyut analizi için güven aralığı ~10 nm ile 1 µm arasındadır. Optik mikroskop gibi, en iyi sonuçlar %3 hassasiyet ile elde edilenlerdir.

SEM'de elektron ışını yaklaşık 5 nm'lik bir noktanın altına odaklanır ve örnek taranır. Sonra alüminyum stub üzerine yerleştirilir ve altın gibi bir iletken maddeyle kaplanır. Bu görüntüyü engelleyen elektrostatik yükün birikmesini önler. Işın taranan örnek yüzeyinden düşük enerjili ikincil elektronlar üretir, bu elektronlar toplanır ve TV monitörü üzerinde gösterilir. Görüntü bize örnek yüzeyinin üç boyutlu perspektifini sağlar. Çözünürlük TEM'den daha azdır ve odaklanan ve taranan noktanın büyüklüğü ile sınırlıdır [143].

2.2.4.1.3 Faraday Tyndall Etkisi

Kuvvetli bir ışık demeti kolloidal solden geçirilirse, kolloidal partiküller tarafından ışığın dağıtılması sonucu görünür bir koni oluşur. Bu olay *Faraday Tyndall* etkisi olarak bilinmektedir. Kolloidal sistemlerin ışığı dağıtması olayıdır. Bu olay gerçek çözeltilerde

gözlenmez. Tyndall konisi oluşturan ışıklı noktaların incelenmesi, *Zsigmondy* tarafından geliştirilen ultra mikroskop ile yapılabilir. Kolloidal partiküller doğrudan görünmemelerine rağmen, ışıklı noktalar partiküller ile ilişkili oldukları için gözlenebilir ve sayılabilirler [141].

2.2.4.1.4 Işık Saçılımı (Light Scattering)

Faraday Tyndall etkisine dayanır ve kolloidlerin molekül ağırlığının tayininde kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda mikroemülsiyonlar ve miseller çözeltiler gibi çok küçük (nanometre boyutunda) partiküller ölçülebilir. Seyreltik kolloidal partiküller üzerine lazer ışığı gönderildiğinde her bir partikülden ışık saçılır. Dağılan her bir ışığın dalgaları birleşir veya birbirini etkiler ve uzaktaki bir küçük delikte net bir saçılım yoğunluğu oluşturur (I_s). Bu yoğunluk foton toplayan tüp dedektöründe ölçülür. Saçılım yoğunluğu partikül difüzyonu (D) ile değişik hızlarda dalgalanmaya neden olur. Partikül büyüklüğü ile difüzyon hızı arasındaki ilişki aşağıda verilen *Stokes-Einstein* eşitliği ile açıklanabilir:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (2.1)$$

Burada, k , Boltzmann sabiti ($1,38054 \times 10^{-16}$ erg/derece); T , Kelvin sıcaklığı; η , çözücünün viskozitesi; D , difüzyon katsayısı ve R_h küresel partiküllerin hidrodinamik çapıdır.

Işık saçılımı türbidite (T) ile tanımlanır.

Türbidite, 1 cm çözeltiden geçen ışığın saçılması nedeniyle, şiddetindeki fraksiyonel azalmadır. Türbidite veya bulanıklık partiküllerin büyüklüğüne ve konsantrasyonuna bağlıdır. Aynı zamanda türbidite, dispers fazın verilen bir konsantrasyonunda liyofilik kolloidin molekül ağırlığı ile orantılıdır. Birçok liyofilik kolloidin türbiditesi çok düşük olduğundan, geçen ışığın ölçülmesinden çok, dağılan ışığın ölçülmesi daha uygundur. Saçılan ışığın şiddetinden türbidite hesaplanabilir. Buradan da kolloidal bir dağılımın molekül ağırlığı bulunabilir.

$$\frac{H_c}{T} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (2.2)$$

Burada, T, türbidite (cm^{-1}); c, katının derişimi (g/cm^3); M, ortalama molekül ağırlığı (g/mol veya dalton); B, etkileşme sabiti; H, belli bir sistem için sabittir ve aşağıda verilen eşitlikle açıklanır

$$H = \frac{32\pi^3 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{3\lambda^4 N} \quad (2.3)$$

Burada, n, γ dalga boyunda c derişiminde kırılma indisi (boyutsuz); dn/dc , c derişimi ile kırılma indisinin değişimi; N, Avogadro sayısıdır ($6,02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$). Derişime karşı H_c/T grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun kesişim değeri $1/M$ 'yi verir ve buradan kolloidin molekül ağırlığı hesaplanabilir [141].

2.2.4.2 Kinetik Özellikleri

Kolloidal sistemlerin bu özellikleri, partiküllerin dispersiyon ortamındaki hareketleri ile ilgilidir [141]. Bunlar:

- a) Termal olanlar (Brown hareketi, difüzyon, osmotik basınç),
- b) Yer ekimi etkisi ile olanlar (sedimentasyon),
- c) Dıştan uygulanan etki ile olan (viskozite) özelliklerdir.

2.2.4.2.1 Termal Özellikler

a) *Brown Hareketi*: İlk defa 1827 yılında Robert Brown tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonra Zsigmondy, bu olayı mikroskop altında kolloidal partiküllerin gelişigüzel hareketi olarak tanımlamıştır. Partiküllerin dispersiyon ortamındaki moleküller tarafından bombardımanı sonucu oluşur. Partikül büyüklüğünün küçültülmesi ile hareket hızı artar, viskozitenin artırılması ile de azalır. Dispersiyon ortamı su olduğunda Brown hareketleri çok hızlıdır. Ortama gliserin, propilen glikol veya benzer bir maddenin ilavesi ile Brown hareketleri azalır. Yüklü partiküllerin agregasyonu üzerine Brown hareketinin etkisi bulunmaktadır. Ayrıca 1 μm 'den küçük partiküllerin kütle transferinde de etkilidir [141].

b) *Difüzyon*: Difüzyon, Brown hareketinin doğrudan bir sonucudur. Kolloidal partiküller, yüksek derişimli bir bölgeden, düşük derişimli bir bölgeye doğru her iki bölgedeki

derişimlerin eşitlenmesine kadar difüze olurlar. Fick'in birinci yasasına göre; "S" alanına sahip bir yüzeyin karşı tarafına "dt" zamanında difüzlenen maddenin "dq" miktarı, "dx" mesafesi içindeki "dc" derişimdeki değişim aşığıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi doğrudan orantılıdır.

$$dq = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad (2.4)$$

Burada; dq, dt zamanında "S" alanından difüze olan madde miktarı; D, difüzyon katsayısı; S, maddenin difüzlendiğı yüzeyin alanı; dc/dx, derişim gradyanı; dt, maddenin difüzlenme süresidir. (-) işareti derişimin gittikçe azaldığını göstermektedir. Eğer kolloidal dağılımdaki partiküller küre şeklinde ise, partiküllerin yarıçapı, partikül ağırlığı veya molekül ağırlıkları aşığıda verilen *Sutherland ve Einstein* eşitliğine göre hesaplanabilir:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte, D, difüzyon katsayısı (Fick yasasından elde edilen); R, molar gaz sabiti; T, mutlak sıcaklık; η , çözücünün viskozitesi; r, küresel partikülün yarıçapı; N, Avogadro sayısıdır.

Ölçülmüş olan difüzyon katsayısından hareketle, yüksek molekül ağırlıklı maddelerin molekül ağırlığı aşığıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N} \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3Mv}} \quad (2.6)$$

M, molekül ağırlığı, v, kısmi spesifik hacim (dansite ölçümlerinden elde edilen, katının 1 gramının cm³ olarak hacmi)dir.

(2.6) eşitliği aşığıda verilen şekilde de yazılabilir:

$$M = \frac{1}{162v} \left(\frac{1}{\pi N} \right)^2 \left(\frac{RT}{D\eta} \right)^3 \quad (2.7)$$

c) *Osmotik Basınç*: Seyreltik bir kolloidin molekül ağırlığı Van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$\pi = cRT \quad (2.8)$$

π , osmotik basınç; c, madde derişimi; R, gaz sabiti; T, mutlak sıcaklıktır. Eşitlikte c yerine c_g/M konulduğunda

$$\pi = \frac{c_g}{M} RT \quad (2.9)$$

veya

$$\frac{\pi}{c_g} = \frac{RT}{M} \quad (2.10)$$

c_g , 1 litre çözeltideki katının gram olarak miktarıdır. Bu eşitliklerden hareketle kolloidal yapıdaki bir maddenin molekül ağırlığını hesaplayabiliriz.

c' 'ye karşı π/c_g grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun denklemi:

$$\frac{\pi}{c_g} = RT \left(\frac{1}{M} + Bc_g \right) \quad (2.11)$$

Burada B, herhangi bir çözücü/çözünen sistem için bir sabittir. Bu değer çözücü ve katı moleküllerin arasındaki etkileşmeye bağlıdır. (2.10) eşitliği sadece ideal çözeltiler için geçerlidir.

2.2.4.2.2 Yer Çekimi Etkisi ile Olan Olaylar

Sedimentasyon (Çökme): Dispers sistemlerde, dispers fazı oluşturan partiküllerin yoğunluğu, dispersiyon ortamının yoğunluğundan fazla olduğunda, partiküller, yerçekiminin etkisi ile çökme gösterirler. Küresel partiküllerin çökme hızı aşağıda verilen *Stokes* yasası ile açıklanabilir [141].

$$V = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta_0} \quad (2.12)$$

Burada; V, partiküllerin çökme hızı; ρ partiküllerin dansitesi; ρ_0 , dispersiyon ortamının dansitesi; η_0 , dispersiyon ortamının viskozitesi; r, partiküllerin yarıçapı; g, yerçekimi ivmesidir. Bu eşitlik, küresel, uniform ve 0,5 μm 'den büyük partiküller için geçerlidir.

Küresel ve aynı boyutta olmayan partiküller için Stokes eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$V = K \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta_0} \quad (2.13)$$

Burada, K sabit olup deneysel olarak hesaplanabilir. Çökme hızı özellikle süspansiyon ve emülsiyonların fiziksel stabilitesinin değerlendirilmesinde çok önemlidir. Kolloidal dispersiyonlarda 0,5 µm'den küçük partiküller Brown hareketi ile süspand halde tutulurlar ve çökmezler. Dolayısı ile karışmaları kolaydır. Çökmeleri ancak santrifüj kuvveti ile mümkün olmaktadır. Ultrasantrifüj işlemi ile çökme sağlanır. Stokes eşitliğinde yerçekimi ivmesi yerine w^2x yer almaktadır.

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)w^2x}{9\eta_0} \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte w , açısal hız (santrifüjün dönüş hızı); x , partikülün santrifüjün rotasyon merkezinden uzaklığı; dx/dt , çökme hızıdır.

Sedimentasyon katsayısı ise, aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$S = \frac{dx/dt}{w^2x} \quad (2.15)$$

Santrifüj kuvvetine bağlı olarak, yüksek molekül ağırlığına sahip partiküller, t_1 zamanında x_1 mesafesinden t_2 zamanında x_2 mesafesine geçer. Burada x_1 ve x_2 mesafeleri, santrifüj tüpünde madde ile çözücü arasındaki sınırın pozisyonlarını göstermektedir. Bu durumda yukardaki eşitlik;

$$S = \frac{\ln(x_2/x_1)}{w^2(t_2 - t_1)} \quad (2.16)$$

şeklini alır.

Difüzyon ve sedimentasyon sabiti bilindiği takdirde, aşağıda verilen eşitlikten bir polimer veya proteinin molekül ağırlığı hesaplanabilir.

$$M = \frac{RTs}{D(1 - v\rho_0)} \quad (2.17)$$

R, gaz sabiti; T, sıcaklık; v, spesifik hacim; D, difüzyon katsayısı; ρ_o çözeltinin yoğunluğu; s, sedimentasyon sabitidir.

2.2.4.2.3 Dıştan Uygulanan Etki ile Olan Özellikler

Viskozite: Seyreltik kolloidal dağılımlar, küresel partiküllerden oluşmuşsa viskozluk ile dispers fazın hacim kesri arasındaki bağıntı Einstein eşitliği ile açıklanmıştır [141]:

$$\eta = \eta_o(1 + 2.5\Phi) \quad (2.18)$$

Burada, η , dispers fazın viskozitesi; η_o , dispersiyon ortamının viskozitesi; Φ , hacim kesri (birim hacimdeki dispersiyonun içinde bulunan partiküllerin hacminin, dispersiyon ortamındaki toplam partiküllerin hacmine oranıdır). Einstein eşitliğinden hareketle, aşağıda eşitlikleri verilen bağıl (relatif) viskozite (η_{rel}), spesifik viskozite (η_{sp}), ve intrinsik viskozite ($[\eta]_{int}$) tanımlanabilir:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2.5 \quad (2.19)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = 2.5\Phi \quad (2.20)$$

Hacim kesrinin doğrudan derişimle ilişkili olduğu yukarıdaki eşitlik,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; k, sabit değer; c, total dispersiyonun her 100 mL'indeki kolloidal partiküllerin g olarak ifadesidir.

Yüksek molekül ağırlıklı polimer maddelerin, çok yüksek olmayan derişimlerde dispersiyon ortamındaki dağılımları aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k_1 + k_2c + k_3c^2 + \dots \quad (2.22)$$

η_{sp}/c 'ye karşı c grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun uzatılması ile kesişim noktası k, elde edilir ve bu değer intrinsik viskozite olarak bilinir. İntrinsik viskoziteden hareketle polimerlerin yaklaşık olarak molekül ağırlıkları *Mark-Houwink* eşitliğine göre hesaplanır:

$$[\eta]_{int} = KM^{\alpha} \quad (2.23)$$

$[\eta]_{int}$, intrinsik viskozite; K ve a ise değişmezlerdir. Bunlar molekül ağırlığından bağımsızdır.

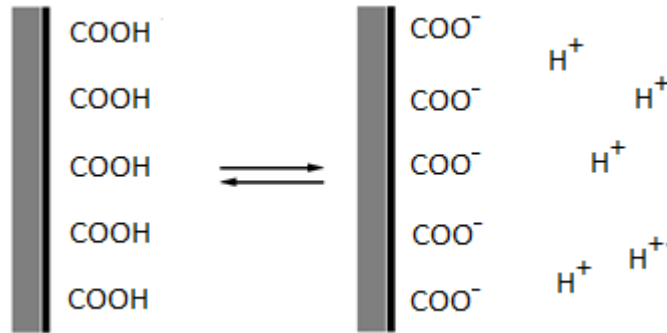
2.2.4.3 Elektriksel Özellikler

2.2.4.3.1 Yüzey Yükünün Orijini

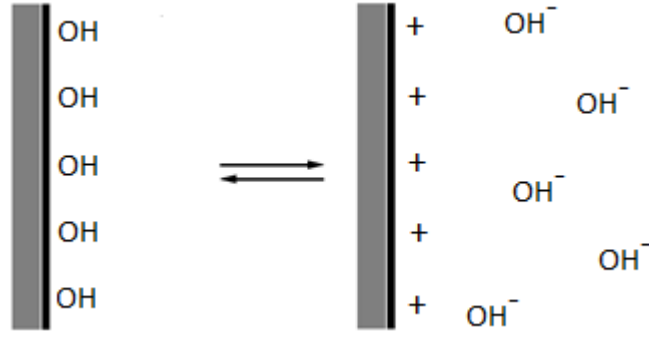
Sulu ortamdaki birçok kolloidal dispersiyonlar elektriksel yük taşırlar. Partikülün niteliğine ve bulunduğu ortama bağlı olarak bu yüzey yükünün birçok orijini vardır ama burada daha önemli mekanizmalar dikkate alınacaktır [143], [144].

2.2.4.3.1.1 Yüzey Gruplarının İyonizasyonu

Bir partikülün yüzeyinde asidik grupların disosiyasyonu negatif yüklü bir yüzey ortaya çıkmasına neden olur. Tersine bazik bir yüzey pozitif yüklenecektir. Her iki durumda da, yüzey yükü büyüklüğü yüzey gruplarının asidik ya da bazik kuvvetlerine ve çözeltinin pH'sine bağlıdır. Yüzey yükü, negatif yüklü partiküller durumunda pH azaltarak (Şekil 2.10) ya da pozitif yüklü partiküller durumunda pH artırarak (Şekil 2.11) yüzey iyonizasyonu bastırılarak sıfıra düşürülebilir.



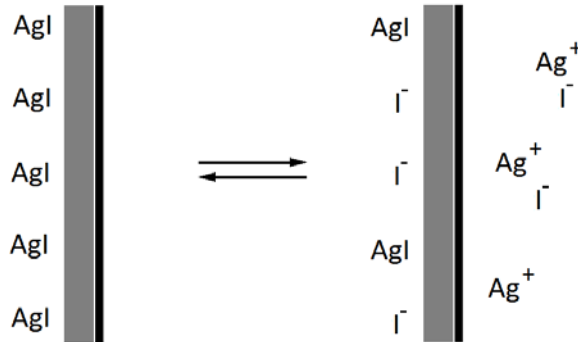
Şekil 2. 10 Asidik grupların iyonizasyonu ile negatif yüklü bir yüzey veren yüzey yükünün oluşumu



Şekil 2. 11 Bazik grupların iyonizasyonu ile pozitif yüklü bir yüzey veren yüzey yükünün oluşumu

2.2.4.3.1.2 İyonların Kristal Kafesten Diferansiyel Kaybı

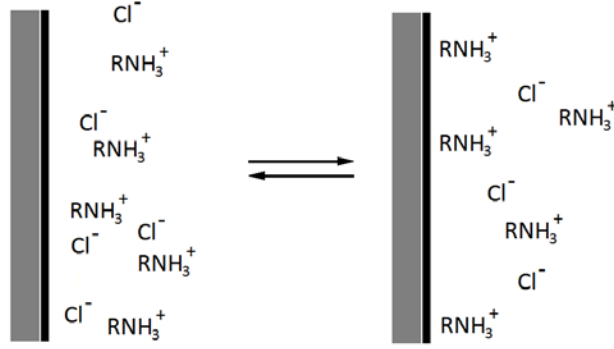
Örnek olarak sudaki gümüş iyodür (AgI) kristali düşünülebilir. İyonların çözeltisi meydana gelir. Eşit miktarda Ag^+ ve I^- iyonu çözülseydi, yüzey yüksüz olacaktı. Aslında gümüş iyonları tercihen negatif yüklü bir yüzey bırakarak çözülür (Şekil 2.12). Eğer gümüş iyonları eklenecek olursa yük sıfıra düşer. Daha da ilave pozitif yüklü bir yüzeye yol açar [144].



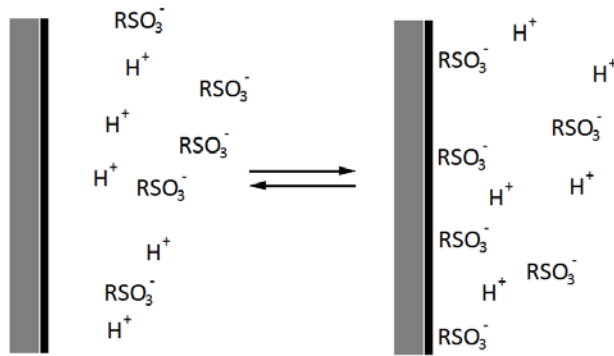
Şekil 2. 12 AgI yüzeyinden gümüş iyonlarının diferansiyel çözünmesi ile yüzey yükünün orijini

2.2.4.3.1.3 Yüklü Türlerin Adsorpsiyonu (İyonlar ve İyonik Yüzey Aktif Maddeler)

Yüzey aktif madde iyonları, katyonik yüzey aktif maddeler olması durumunda pozitif yüklü bir yüzeye (Şekil 2.13), anyonik yüzey aktif maddeler olması durumunda negatif yüklü bir yüzeye (Şekil 2.14) spesifik olarak adsorplanabilirler [144].



Şekil 2. 13 Bir katyonik yüzey aktif maddelerin spesifik adsorpsiyonuyla yüzey yükünün orijini (R=hidrokarbon zinciri).



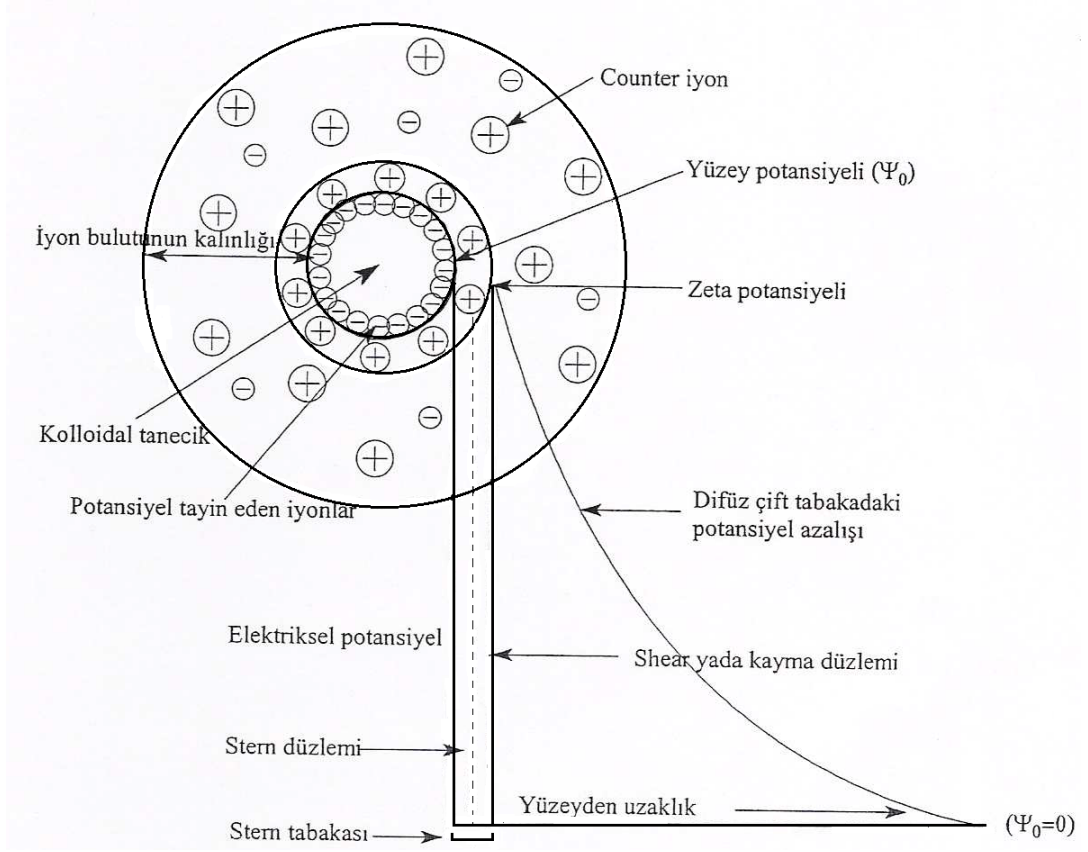
Şekil 2. 14 Bir anyonik yüzey aktif maddelerin spesifik adsorpsiyonuyla yüzey yükünün orijini (R=hidrokarbon zinciri)

2.2.4.3.2 Elektriksel Çift Tabaka

Elektriksel çift tabakanın ilk modeli Helmholtz tarafından 1879 yılında geliştirildi. Helmholtz elektriksel çift tabakayı, iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini fiziksel bir modele dayandırarak matematiksel olarak açıkladı ve modelini basit bir kondansatöre benzetti. Daha sonra Gouy-Chapman (1910-1913) elektriksel çift tabakanın difüz modeline önemli katkılar yaptı. Gouy-Chapman, çözeltiden tanecik yüzeyine dengeleyici (zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etti. Bugün geçerli olarak kullanılan klasik çift tabaka modeli Gouy-Chapman-Stern modelidir. Bu model Gouy-Chapman difüz tabakası modeli ile Helmholtz modelinin bir bileşimi olarak düşünülür [145], [146].

Kolloidal taneciklerin yüzeyindeki yük, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışmasını ya da çözeltiden yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren çok farklı mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Taneciğin yükü, çözeltideki zıt yüklü

iyonların eşdeğer miktarları ile dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar difüz iyon bulutundaki taneciklerin etrafında toplanırlar. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu oluşan tabakaya elektriksel çift tabaka adı verilir [147]. Elektriksel çift tabaka modeli Şekil 2.15’de verilmektedir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir. Katı madde kırılıp suya konduğu zaman, su içinde başka iyonlar olmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır (Şekil 2.15). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır. Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar adı verilir [148],[149] (Şekil 2.15).



Şekil 2. 15 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri [146]

Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli, Ψ_0 yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir [148], [149] (Şekil 2.15). Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütesinin izin vereceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak Gouy tabakası denilmekle beraber Difüz, Gouy-Chapman veya Shear tabakası da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra

düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir [150] (Şekil 2.15).

Çoğu zaman iyonlar koloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü:

- 1) birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına,
- 2) dengeleyici iyonların koloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir.

Böylece koloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Koloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözelti konsantrasyonuna bağlı olan yüzey yükünün büyüklüğüne, çözeltideki elektrolitin konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır [151]. İyon konsantrasyonunun azalması pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değerliği de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eş değer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak da tanımlanır [152].

2.2.4.3.3 Zeta Potansiyeli ve Önemi

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaşıldıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabaka da üstel olarak azalarak sıfıra yaklaşır [152]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani

zeta potansiyelini belirlemek mümkündür [149]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da shear düzlemindeki potansiyel zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılır [151]. Zeta potansiyeli shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür [149].

Zeta potansiyeli değerin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve birçok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat süreçlerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar [146].

2.2.4.3.4 Zeta Potansiyelinin Tayin Edilmesinde Kullanılan Elektrokinetik Olaylar

Bir parçacığın zeta potansiyeli elektroforez, akış potansiyeli (streaming potential), elektro-osmoz ve sedimentasyon potansiyeli gibi elektrokinetik olaylardan hesaplanır [153].

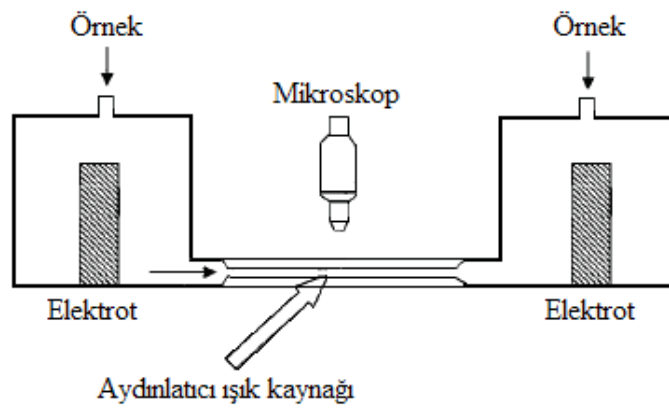
2.2.4.3.4.1 Elektroforez

Uygulanan elektrik alanının etkisi altında bir sabit sıvıya ilişkin olarak bir yüklü yüzeyin adsorplanmış iyonlarla birlikte hareketidir. Bir elektroforez hücresi giriş ve çıkış musluğu bulunan bir yatay cam tüpten ve her iki ucunda bulunan bir elektrottan oluşur. Platin siyah elektrotlar 10^{-3} ile 10^{-2} mol.dm⁻³ aralığındaki tuz konsantrasyonlarında kullanılır ya da Ag/AgCl ya da Cu/CuSO₄ gibi uygun reversibl elektrotlarda gaz devrini önlemek için kullanılmalıdır. Şekil 2.16'da mikroelektroforez hücresi düzlemi gösterilmiştir. Partikülün mobilitesi hücredeki "sabit düzlem"de incelenir, burada hücrenin yüklü yüzeyinden kaynaklanan sıvı elektro-osmotik akışı sıvı geri dönüş akışı ile dengelenmektedir. Silindirik bir hücre için, sabit düzlem tam yeri genişlik/derinlik oranına bağlıdır, 0,2 ve 0,8 toplam derinliğinde yer alır [153].

Elektroforetik mobilite bir partikül sabit bir mesafede harekete başladığı andan itibaren hesaplanır. Zeta potansiyel, ζ (kayma düzlemindeki potansiyel), küresel partiküller için Smolochowsky eşitliği kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\mu_e = \frac{\zeta \epsilon}{\eta} \quad (2.24)$$

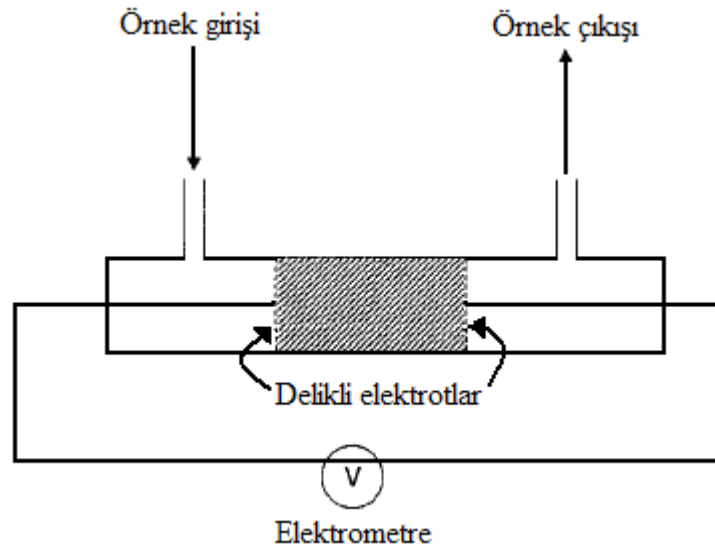
μ_e , uygulanan belirli bir potansiyel altındaki mobilite, ϵ , elektrolit ortamının elektriksel geçirgenliği ve η ortamın viskozitesidir. Elektroforetik ölçüm temelli cihazlar ince partiküllerin zeta potansiyellerinin belirlenmesinde daha uygundur.



Şekil 2. 16 Mikroelektroforez hücresi dikey düzleminin şeması

2.2.4.3.4.2 Akış potansiyeli

Bir gözenekli tıkaçın kapilerindeki sıvı elektriksel çift tabakanın hareketli kısmı tarafından verilen bir net yükü taşır. Sıvı kapilerin ya da tıkaçın içinden aktığında bir akış akımına ve dolayısıyla bir potansiyel farkına yol açar. Akış potansiyellerini çalışmak için uygun bir aparat şekli Şekil 2.17’de gösterilmiştir [153].



Şekil 2. 17 Akış potansiyeli ölçümü için kullanılan bir aparatın şeması

Akış potansiyeli elektrometreler yerine mikrometreler kullanılarak ölçülebilir. Elektrot polarizasyonunu en aza indirmek için, alternatif akış akımı pistonlu bir pompa tarafından tıkaçın içinden sıvının zorlanmasıyla oluşturulabilir.

Eğer E , a yarıçaplı l uzunluğunda bir kapilerin genelinde gelişmiş potansiyel farkı, p uygulanan basınç farkıysa, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

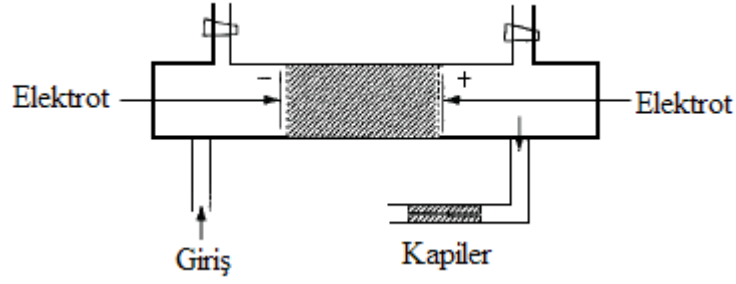
$$E = \frac{\epsilon p \zeta}{\eta K_0} \quad (2.25)$$

ϵ , ortamın elektriksel geçirgenliği, ζ zeta potansiyel, η ortamın viskozitesi ve K_0 elektrolit çözeltisinin iletkenliğidir.

2.2.4.3.4.3 Elektro-osmoz

Bu teknik elektrik alanı uygulanarak sabit yüklü bir yüzeye ilgili bir sıvının hareketini içerir. Deneysel olarak, zeta potansiyeli Şekil 2.18'deki gibi bir aparat vasıtasıyla ölçülebilir. Potansiyel elektrotlar tarafından sağlanır şematik olarak gösterildiği gibi tüp boyunca sıvı taşınması kapiler içindeki bir hava kabarcığıyla izlenmektedir [153].

25 °C deki su için, eğer yüzey potansiyeli (ψ_0) 100 mV ise 1500 V/cm bir alan üretmek için gerekli olan hız 1 cm/s dir.



Şekil 2. 18 Elektroosmoz ölçümlerinde kullanılan kapiler metodunun şeması

2.2.4.3.4.4 Sedimentasyon potansiyeli

Yüklü partiküller durağan akışkana göre hareket ettiklerinde bir elektrik alanının oluşmasıdır. Bu teknik bazı zeta potansiyel ölçüm ve hesaplamalarıyla ilgili limitleri olduğundan zeta potansiyel belirlemede en az kullanılan tekniktir [153].

2.2.4.3.5 Zeta Potansiyelinin Hesaplanması

Bir sıvı içerisinde dağılmış olan parçacıklar genellikle yüzeylerinde bir yük taşırlar. Eğer sıvıya bir elektrik alan uygulanırsa bu yüklü parçacıklar uygulanan alanın pozitif ya da negatif kutbuna doğru hareket ederler. Onların seçtiği yön taşıdıkları yükün işaretini net bir şekilde gösterir ve geçiş hızları da taşıdıkları yükün büyüklüğü ile orantılıdır. Böylece belirli bir elektrik alanın etkisi altında ölçülen parçacık hızı ve yönü kullanılarak mobilite (μ_e) ve zeta potansiyeli (ζ) hesaplanabilir [154].

Mobilitenin hesaplanması basit ve doğrudan olmasına rağmen zeta potansiyelinin değerinin bulunması seçilen teorik modele göre zorluklar içerir. Farklı çözelti şartlarında iki farklı örnek için aynı mobilite ölçülürken zeta potansiyeli tamamen farklı olabilir. Çünkü zeta potansiyeli itme kuvvetlerinin direk ölçümüdür.

Zeta potansiyeli ve mobilite arasındaki ilişki seçilen teorik modele bağlıdır. Belirli zeta potansiyeline sahip standart bir madde olmadığı gibi, mobiliteden bağımsız bir zeta potansiyeli hesabı da yoktur. İki klasik limitle sonuçlanan iki klasik model vardır. Bunlar Smoluchowsky ve Hückel eşitlikleridir. Her iki model birbirine κa değeri limitleriyle zıttır.

Hückel limiti $\mu_e = (2\varepsilon\zeta)/(3\eta) \quad \kappa a \ll 1$

Smoluchowsky limiti $\mu_e = \varepsilon\zeta/\eta \quad \kappa a \gg 1$

Bu eşitliklerdeki η parçacığın dağılmış olduğu sıvının vizkozitesidir. a değeri kinetik birim çapı olarak tanımlanır ve iyonlarla hareket eden tabakalı çap olarak da bilinir. κ değeri ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\kappa^2 = \frac{F^2 \sum C_i Z_i^2}{\varepsilon RT} \quad (2.26)$$

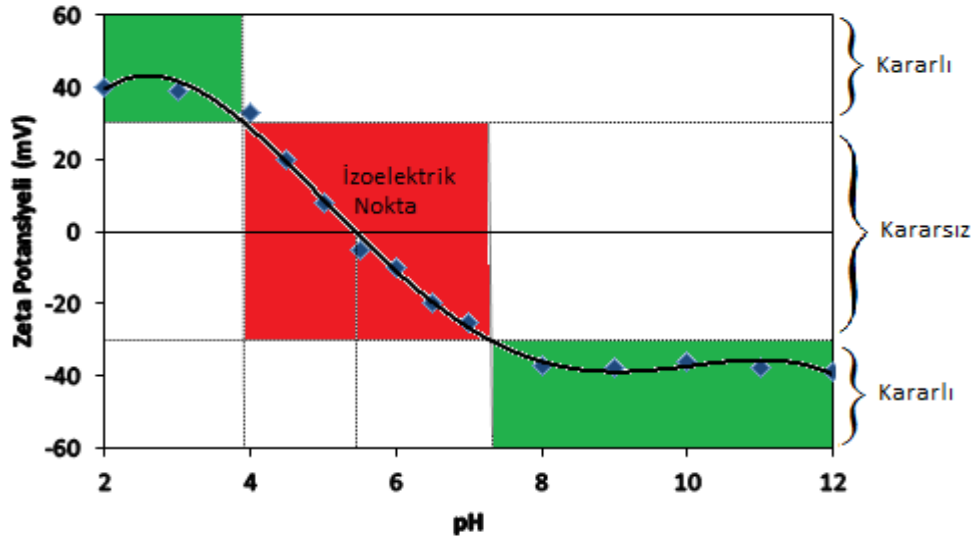
Burada C_i ve Z_i iyonunun konsantrasyonu ve değerliğini, F , Faraday sabiti, ε , sıvının elektrik geçirgenliği, R ideal gaz sabiti, T sıcaklığı gösterir. Hayli polar sıvılarda ve suda dispers olmuş pek çok parçacık için Hückel limitini sağlamak neredeyse mümkün değilken, Smoluchowsky limitinin de tamamen sağlandığı düşünülemez. 100-1000 nm arasındaki boyutlara sahip kolloidal parçacıklar için κa değeri 10^{-3} M potasyum klorür (KCl) içinde 10 ile 100 arasında değişir. κa değerini 1'den büyük tutma şartı sulu çözeltilere tuz eklenerek daha kolay sağlandığından Smoluchowsky eşitliği daha çok kullanılır. Doğru zeta potansiyeli ölçümleri için özellikle ölçümlerin 10^{-3} - 10^{-2} M'lık KCl ya da NaCl çözeltileri içinde yapılması tavsiye edilir.

2.2.4.3.6 Zeta Potansiyeli Etkileyen Faktörler

2.2.4.3.6.1 pH

Sulu ortamda örneğin pH'si zeta potansiyelini etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Çözeltinin pH değeri belirli olmadığı durumlardaki zeta potansiyel değeri neredeyse anlamsız bir sayıdır. Süspansiyondaki bir partikülün zeta potansiyelinin negatif olduğunu düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yük kazanma eğilimine girerler. Eğer bu süspansiyona asit eklenirse yük nötralize edilecek ve daha sonra bir noktaya ulaşılacaktır. Daha fazla asit ilavesi pozitif yüklenmeye neden olacaktır. Böylece pH'ye karşı zeta potansiyeli grafiğindeki eğri yüksek pH'lerde negatif düşük pH'lerde pozitif olacaktır. Grafikteki bir nokta sıfır zeta potansiyelinden geçebilir. Bu nokta izoelektrik nokta olarak isimlendirilir ve pratikte çok önemlidir. Bu nokta kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır.

Tipik bir pH'ye karşı zeta potansiyeli grafiği Şekil 2.19'da verilmiştir. Bu örnekte, örneğin izoelektrik noktası yaklaşık pH 5,5'dedir. Buna ilave olarak, grafik pH'nin 4'den küçük ve 7,5'den büyük olduğu değerlerde örneğin daha kararlı olduğunu tahmin etmekte kullanılabilir. Dispersiyon kararlılığı ile problemler zeta potansiyeli değerleri +30 ve -30mV arasındayken, pH'nin 4 ve 7,5 arasında olduğu değerlerde beklenir [144].



Şekil 2. 19 Dispersiyonun izoelektrik noktasını ve kararlı olduğu bölgeleri gösteren pH'ye karşı zeta potansiyel grafiği

2.2.4.3.6.2 İletkenlik

Çift tabakanın kalınlığı (κ^{-1}) çözeltideki iyonların konsantrasyonuna bağlıdır ve ortamın iyonik şiddetinden hesaplanabilir. Yüksek iyonik şiddette, daha çok sıkıştırılmış çift tabaka oluşur. İyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkiler. Al^{3+} gibi üç değerlikli bir iyon Na^{+} gibi tek değerlikli bir iyon ile karşılaştırıldığında, çift tabakayı daha çok sıkıştırır.

İnorganik iyonlar iki yoldan biriyle yüklü yüzeye etkileşime girebilir: i) izoelektrik nokta üzerinde etkiye sahip olmayan spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu, ii) izoelektrik noktası değerinde değişikliğe yol açacak spesifik iyon adsorpsiyonu. Düşük konsantrasyonlarda partikül yüzeyine iyonların spesifik adsorpsiyonu, partikül dispersiyonunun zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bazı durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu ters yüzey yüküne yol açabilir [144].

2.2.4.3.6.3 Formülasyon bileşeninin konsantrasyonu

Formülasyon bileşeninin konsantrasyonunun zeta potansiyeline etkisi, maksimum kararlı bir ürün formüle etmede yardımcı olmak için bilgi verebilir. Bir örneğin zeta potansiyeli üzerine bilinen kirleticilerin etkisi, örneğin flokülasyona karşı ürün oluşturulmasında güçlü bir araç olabilir [144].

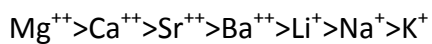
2.2.5 Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi

Kolloidal partikülün üzerindeki yükün varlığı ve büyüklüğü stabilitelerinde çok önemlidir. Stabilizasyon başlıca iki yolla sağlanır:

- Dispers partiküllerin elektrik yüklü olmalarının sağlanması,
 - Her dağılan partikülün koruyucu bir madde ile kaplanması (koruyucu kolloid etkisi).
- Bu etki Brown hareketi nedeni ile çarpışan partiküllerin birleşmelerini önler ve yalnızca liyofilik kolloidler için önemlidir. Liyofobik kolloidler termodinamik açıdan dayanıklı değildir. Liyofilikler ve amfifilikler ise daha dayanıklıdır. Liyofobik kolloidal dağılımlardaki partiküller, ancak yüzeylerindeki elektrik yüklerinin varlığı ile stabilize edilirler. Benzer yükler, partiküllerin koagülasyonunu önler. Liyofobik kolloidlere ilave edilen az miktardaki elektrolitler partiküllerin yüklenmesine neden olur ve böylece stabilizasyonu sağlanır. Partikül yüzeyine adsorbe olabilecek miktarın üzerinde elektrolit ilavesi zıt yüklü iyonların birikimi ile sonuçlanır. Bu da zeta potansiyeli kritik değerinin altına düşürür. Elektrolitler partiküllerin elektrik yüklerini azaltarak, zeta potansiyellerini düşürürler ve çökmelerine neden olurlar. Ayrıca kolloidal dağılımların koalesans (yığılma) ve koagülasyonlarına da etki ederler [141].

Zeta potansiyel ile çözeltinin iyonik kuvveti arasındaki ilişki *Schutze- Hardy* kuralı ile açıklanır. Bu kurala göre zeta potansiyel, iyonik kuvvetin karekökü ile orantılıdır. Çöktürme kabiliyeti iyonların değerlikleri ile birlikte artmaktadır. Hidrofilik kolloidler çöktürme yeteneğine göre anyon ve katyonların sıralanması *Hofmeister serisi* olarak bilinir. Sıralama şu şekildedir:

Katyonlar:



Anyonlar:

Sitrat⁼>Tartarat⁼>Sülfat⁼>Asetat⁼>Klorür⁼

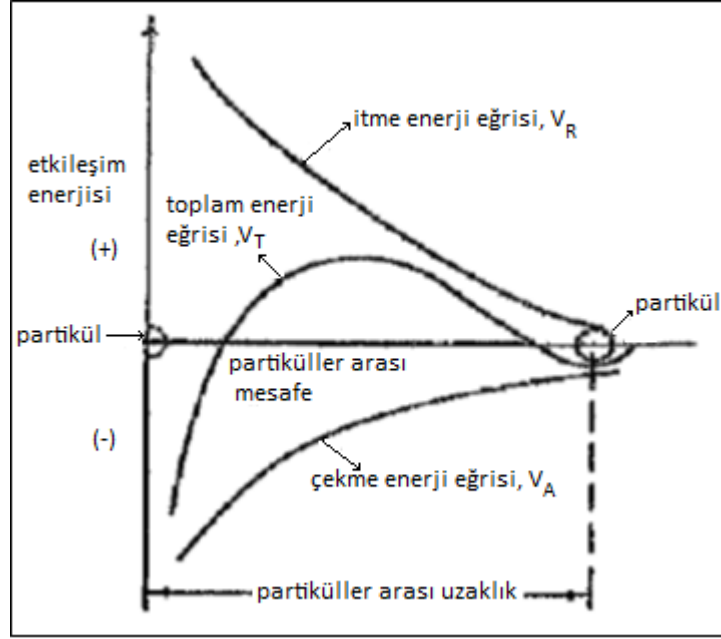
2.2.5.1 DLVO Teorisi

Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek adındaki bilim adamları tarafından 1940'lı yıllarda ortaya atılan ve kolloidlerin stabilitesini açıklayan bir teoridir [141], [144].

Bu teori, süspande ve emülsifiye olan partiküller arasındaki etkileşmenin enerjisini açıklar. İki yüklü partikül arasındaki etkileşme, partiküller arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olarak potansiyel enerji eğrileri şeklinde gösterilmektedir (Şekil 2.20). Bir kolloidal dağılımdaki partiküller üzerindeki kuvvet, elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Şekilde V_A , çekme (attractive) enerji eğrisi; V_R , itme (repulsive) enerji eğrisi ve V_T , toplam enerji eğrisi görülmektedir. V_T iki partikül arasında çekme ve itme enerjilerinin toplamıdır.

$$V_T = V_A + V_R \quad (2.27)$$

Şekil 2.20'de görüldüğü gibi, çekme potansiyel eğrisi partiküller arasındaki kısa mesafelerde baskındır ve net etkileşim potansiyel enerjisi minimumdadır (birinci minimum). Partiküller arası mesafe arttıkça, elektrostatik itme enerjisi, van der Waals çekme enerjisinden daha hızlı bir şekilde düşer ve net etkileşim çekme enerjisi olarak görülür (ikinci minimum). Orta mesafelerde ise elektrostatik itme kuvveti baskındır ve net etkileşme maksimum itme (V_{maks}) potansiyelidir. Partiküller arası çekme kuvveti, partikülün özelliğine ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu değişkenler belirlendikten sonra enerji değişmez. Elektrostatik itme kuvveti ise, yüzey potansiyeline, yüzey yük yoğunluğuna ve çifte tabaka kalınlığına bağlıdır. Bu faktörler aynı zamanda zeta potansiyeli şiddetini de etkiler.



Şekil 2. 20 DLVO Teorisinin şematik gösterimi

Zeta potansiyelin mutlak değerinin büyük olduğu durumlarda oluşan potansiyel pozitifdir. Bütün uzaklıklarda itme potansiyel enerjisi mevcuttur. İki partikülün birbirine yaklaşıp üst üste geldikleri noktada net itme pozitif enerjisi oluşur. Difüze çift tabaka bozulmuş olur. Bir dispers sistemin stabilitesi hakkında bilgi edinmek için, partiküllerin kinetik enerjileri ile toplam enerjilerini karşılaştırmak önemlidir. Dispers sistemin stabilitesi potansiyel enerji eğrisinin maksimum (V_{maks}) yüksekliği ile gösterilir. Bu potansiyel enerji bariyeri partiküllerin kinetik enerjilerini aşarsa, partiküller daha fazla yaklaşamazlar.

Buna karşın partiküllerin kinetik enerjileri, potansiyel enerji engelini aşarsa, partiküller birbirine yaklaştırmaya devam ederler. Partiküllerin geri dönüşsüz yaklaşımlarını önlemek için gerekli olan V_{maks} değerinin 10-20 kT , zeta potansiyelinin ise 50 mV olduğu düşünülmektedir. V_{maks} değerinin azalması ilave edilen bazı maddeler ile sağlanabilir. Bu maddeler:

- Yüzey partikül yüklerinin nötralizasyonu veya hidrasyon tabakasının kaybına neden olurlar
- Çifte tabakayı baskırlar
- Adsorbe olan maddelerin (örneğin yüzey aktif maddelerin) partikül yüzeyinden desorpsiyonuna neden olurlar. Elektriksel çift tabakanın kalınlığı potansiyel enerjinin

düşmesinden tayin edilmektedir. DLVO teorisi ile protein kaplı partiküllerin yüksek iyonik kuvvette stabil oldukları gösterilmiştir.

2.2.5.2 Kolloid Sistemlerde Görülen Stabilité Sorunları

Dispers sistemlerinde agregasyon, flokülasyon, koagülasyon, sedimentasyon (süspansiyonlarda) veya kremalaşma ve koalesans (emülsiyonlarda) gibi stabilité sorunları sıkça görülmektedir [141]. Flokülasyon genellikle partiküllerin birbiriyle gevşek olarak bağlanması şeklinde olur. Koalesans flokülasyon işlemleri sırasında toplam yüzey alanının azalması ile meydana gelir. Deflokülasyon bunun tersidir. Bazı araştırmacılar agregat ve aglomerat terimleri arasında bir fark olduğunu belirtmektedirler. Agregatlarda partiküller flokülatlardan daha sıkı bağlanmaktadır. Böylece bu sistemlerin yeniden dağılmaları daha zordur (redispersibilite). Aglomerat deyimi ise, hem flokülat hem de agregatları içeren genel bir terimdir. Bazı araştırmacılar da agregat ile aglomeratları aynı anlamda kullanmaktadırlar.

Sentetik ve doğal yapılı suda çözünebilen polimerler, kolloidal dispersiyonları stabilize etmek için flokülasyon ajanı olarak kullanılmaktadırlar. Polimerler ile kolloidal dispersiyonların flokülasyonu iki temel mekanizma ile olmaktadır:

- a) Polimerler kolloidal partiküllerin yüzeyine fiziksel ve kimyasal olarak tutunurlar,
- b) Polimer molekülleri dispersiyon ortamında serbest hareket ederler.

Kolloidal partiküllerin yüzeyi üzerinde polimerlerin adsorpsiyonu, yük nötralizasyonu, polimer ve adsorbe olan yüzey etkin maddeler arasındaki etkileşimler gibi mekanizmalarla gerçekleşir. Polimerlerin kolloidal partiküllere adsorpsiyonu sterik stabilizasyon ile mümkün olabilir. Bu da partikül yüzeyinde adsorbe olan polimerlerin özelliklerine bağlıdır. Özellikle polimerlerin molekül ağırlıkları, elde edilmiş yöntemleri, katı-sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyonları sterik stabilizasyonu etkilemektedir. Sterik stabilizasyon, herhangi bir elektrostatik bileşik olmadan kolloidlerin stabilizasyonunun sağlanmasıdır. Belirli şartlar altında elektrostatikten sterik stabilizasyona bir geçiş meydana gelir.

Kolloidal partiküllerin *koagülasyonu* üç mekanizma ile oluşur:

- a) Brown hareketleri ve difüzyon kontrollü koagülasyon,
- b) Karıştırma ile hızlandırılmış veya mekanik koagülasyon,
- c) Yüzey koagülasyonudur.

Koagülasyonun hızı farklı elektrolit derişimlerinde turbidimetre veya ışık saçılımı yöntemleri ile ölçülebilir.

2.3 Ters Gaz Kromatografisi

Kromatografi, çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımıyla durucu bir faz üzerinde farklı hızda göç etmeleri esasına dayanır. Karmaşık karışımlarda bulunan ve klasik ayırma yöntemleri ile ayrılması zor olan benzer yapıdaki komponentlerin ayrılması, izole edilmesi, tanınması ve hatta miktar tayinine olanak sağlar.

Kromatografinin ince tabaka kromatografisi, kağıt kromatografisi vb. pek çok çeşidi vardır. Stasyonere (durucu) fazın dar bir cam kolonda bulunan ince taneli katı madde, mobil (hareketli) fazın ise sıvı olduğu kromatografi türüne ise kolon kromatografisi denir ki bunlar sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi gibi yöntemlerdir.

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler bir cihazla spektrum haline getirilir ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir. Gaz kromatografisi kromatografik yöntemler içinde en fazla kullanılanıdır. Gaz kromatografisinde ayrılacak olan maddenin gaz haline geçirilebilmesi için kolonun ısıtılması gereken sıcaklıkta maddenin bozunmaması gerekir.

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografisi ile analiz edilemezler. Fakat bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Kromatografik analiz, başarılı bir şekilde birçok polimerik sabit fazı, gaz ve sıvı maddelerin kompleks karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır.

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri; bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. TKG'da ise bilinmeyen

sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır [155], [156].

Normal gaz ve TKG arasında teknik açıdan bir fark yoktur. TKG deneyinde polimer durgun faz olarak kromatografik kolona doldurulur. Düşük molekül ağırlıklı çözücü, kolon boyunca akan He gibi bir taşıyıcı gaz içine enjekte edilir. Çözücü, polimer tarafından absorblanma eğilimindedir ve polimere olan ilgilerine göre kolonu farklı zamanlarda terkederler.

TKG yönteminin, çözücü-polimer etkileşimlerini incelemede diğer yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- ✓ Deneylerin süresi daha kısadır
- ✓ Kullanılan polimer miktarı çok azdır.
- ✓ Kullanılan çözücü miktarı da eser miktardadır.
- ✓ Eser miktarda çözücü ve ~0,3 g polimer ile bunların yüzey özellikleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir.

TKG yöntemiyle, polimer-çözücü etkileşimleri ile net alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net alıkonma hacmi, V_N yardımıyla hesaplanır.

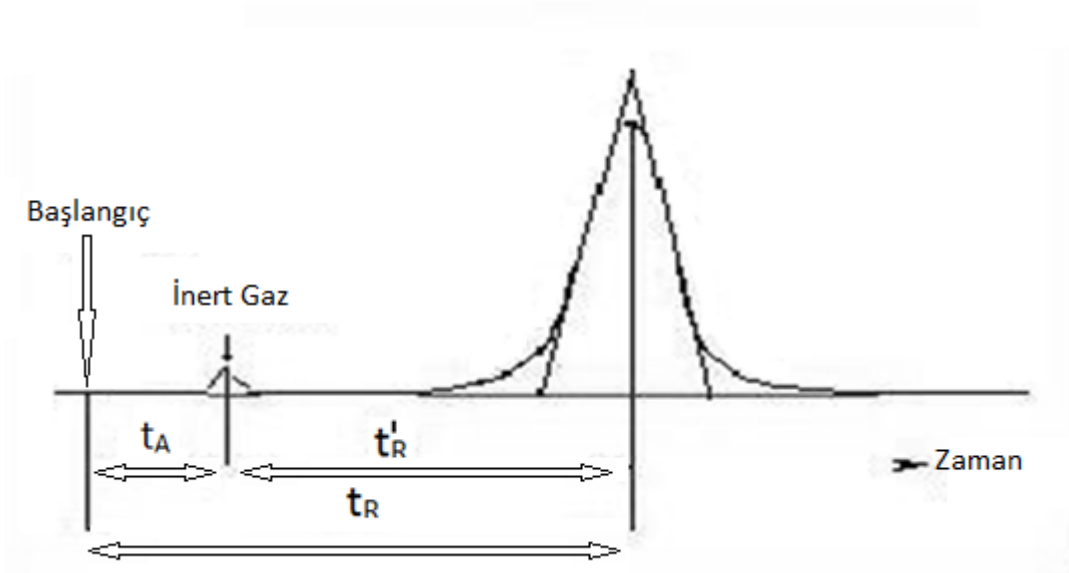
$$V_N = Q(t_R - t_A)(T/T_f)J \quad (2.28)$$

Bu eşitlikte, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; T , taşıyıcı gazın akış hızının ölçüldüğü sıcaklık; T_f , termometreden okunan ortam sıcaklığı; J , basınç düzeltme faktörüdür ve

$$J = \left(\frac{3}{2}\right) \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (2.29)$$

ile verilir. Burada P_i , kolon girişindeki P_0 , kolonun çıkışındaki basınç olup, genellikle atmosfer basıncı olarak bilinir.

t_R ve t_A bir kromatogram vasıtasıyla bulunabilir (Şekil 2.21). Kromatogram kolondan çıkan bileşenlerin konsantrasyonlarının uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiktir.



Şekil 2. 21 Bir kromatogramın görünümü

Devamlı hareketli fazda kalarak durucu faza hiç geçmeyen ve kolon boyunca ilerleyen bileşiğe “alıkonmamış bileşik” denir. Örneğin hava genellikle alıkonmamış bileşik olarak alınır.

$$t_R = t_A + t'_R \quad (2.30)$$

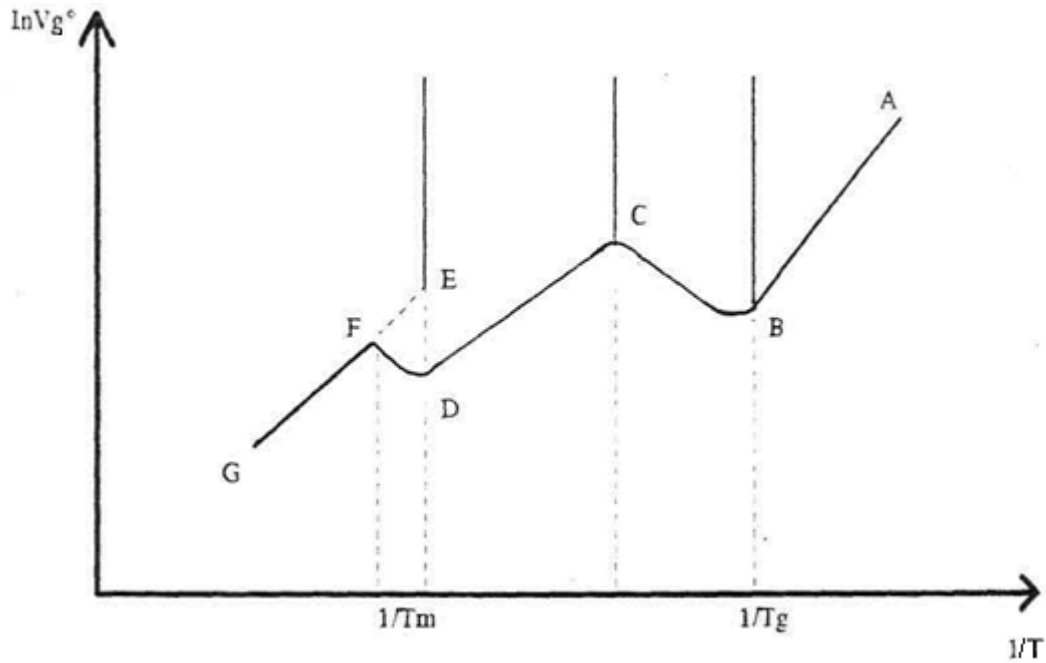
t'_R = Ayrılan madde moleküllerinin durucu fazdaki alıkonma zamanıdır ve “ayarlanmış alıkonma zamanı” denir.

TGK yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin logaritması mutlak sıcaklığın tersine karşı çizilirse elde edilen grafik alıkonma diyagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz geçişi söz konusu değilse alıkonma diyagramı düz bir çizgi halindedir [157].

2.3.1 TGK Metodu ile Polimerin Davranışının İncelenmesi

Çözücü-çözünen etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında mevcut olan ilgi göz önüne alındığında; spesifik alıkonma hacminin logaritması ($\ln V_g^0$)’ın mutlak sıcaklığının tersine karşı grafiğe çizilmesi ile bir diyagram (Şekil 2.22) elde edilir ki, bu

diyagrama alıkonma diyagramı denir. Bu diyagramda gördüğümüz düz çizgi, herhangi bir faz geçişi olmadığının ifadesidir. Eğer camsı geçiş sıcaklığında çalışılıyorsa “z” şeklinde bir grafik elde edilir (ABCD). Polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi).



Şekil 2. 22 Kristalin polimerin alıkonma diyagramı

AB bölgesinde: Polimer camsı geçiş sıcaklığının altındadır. Alıkonma yüzey adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküllerinin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen bilgilerle polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir.

B noktasının apsisi polimerin T_g 'sinin tersini verir. B noktası ile gösterilen doğrusallıktan sapma BC bölgesinde çözücü moleküllerinin polimer fazla dengede olmayan bir adsorbsiyonunu gösterir.

C noktasında: Denge şartına ulaşılır.

CD bölgesinde: Denge sağlanmıştır. Çözücü, polimerin yüzeyinde adsorblanırken bir kısmı da polimerin içinde (amorf faz) çözünür.

DF bölgesinde: Amorf materyalin fraksiyonu artmakta bu yüzden alıkonma hacmi de artmaktadır.

FG bölgesinde: Tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorbsiyonu olan bölgedir.

FE bölgesinde: Polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

Gözlenen alıkonma hacimleri ve amorf polimerin beklenen alıkonma hacimleri oranlanarak polimerin kristal yüzdesi hesaplanabilir.

2.3.2 TKG ile Yüzey Özellikleri Parametrelerinin Bulunması

Polimerlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde genellikle yüzey özelliklerini ve asit-baz özelliklerini tanımlayan parametreler kullanılır. Bir katının yüzey serbest enerjisinin dispersif (dağıtıcı) bileşeni ve spesifik bileşeni olmak üzere iki bileşeni vardır. Dispersif bileşeni γ_D^S , katının London tipi etkileşim potansiyelini tanımlar. Spesifik bileşen γ_S^{sp} hidrojen bağı, polar, asit-baz vb. diğer etkileşimlerin tümünü içerir.

Dispersif bileşenin (polimerin) serbest yüzey enerjisi, γ_D^S ve spesifik etkileşim parametreleri polimer yüzey özelliklerini sayısal olarak ifade edebilmek için elektron alıcı veya elektron verici olarak tanımlanır.

Dispersif bileşenin serbest yüzey enerjisi, γ_D^S materyallerin yüzeylerinde oluşan apolar etkileşimler ve diğer içeriklerin belirlenmesinde çok önemli bir parametredir. Yüzey karakteristiğinin önemli etkileri, maddenin yapıştırıcı özelliği, kaplama yeteneği, geçirgenliği ve aşındırıcı olma özelliğidir. Adsorplanan ve adsorplayıcı sistemi arasındaki moleküller arası etkileşimler dispersif ve spesifik olabilir. Adsorplayıcı maddenin yüzey enerjisinin dispersif bileşeni, γ_D^S ve spesifik bileşeni γ_S^{sp} olmak üzere;

$$\gamma_S = \gamma_D^S + \gamma_S^{sp} \quad (2.31)$$

eşitliği yazılabilir [158].

2.3.2.1 Dispersif Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Dispersif yüzey enerjileri Schultz-Lavielle ve Dorris-Gray olmak üzere iki farklı yöntemle hesaplanabilir.

2.3.2.1.1 Schultz-Lavielle Yöntemi

Schultz-Lavielle yönteminde dispersif yüzey enerjisi hesaplanması için Eşitlik (2.32) önerilmiştir [159]:

$$RT \ln V_N = 2N \sqrt{\gamma_S^D} a \sqrt{\gamma_L^D} + c \quad (2.32)$$

Bu eşitlikte;

a : çözücünün absorplayıcı molekülde işgal ettiği alan

γ_L^D : çözücünün dispersif yüzey enerjisi

c : sabittir.

Alkan serisi için $RT \ln V_N - a \sqrt{\gamma_L^D}$ grafiklerinde doğrunun eğimi polimerin çalışılan sıcaklıktaki γ_D^S değerini verir.

2.3.2.1.2 Dorris-Gray Yöntemi

Dispersif yüzey enerjisi, γ_D^S , deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri yardımıyla,

$$\gamma_S^D = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4N^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} \quad (2.33)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada;

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right) \quad (2.34)$$

denkleminde hesaplanır. Bu eşitliklerde

N : Avogadro sayısı

$V_{N,n}$: n sayıda karbon içeren alkanın alıkonma hacmi

$V_{N,n+1}$: $n+1$ sayıda karbon içeren alkanın alıkonma hacmi

a_{CH_2} : Bir $-CH_2-$ grubu tarafından kaplanan yüzey ($0,06 \text{ nm}^2$)

γ_{CH_2} : Polietilen benzeri yüzeyler için bir $-CH_2-$ grubunun yüzeyi kaplaması ile oluşan yüzey serbest enerjisidir ve

$\gamma_{CH_2} \text{ (mJ/m}^2\text{)} = 35,6 + 0,058(293-T(K))$ ile verilir [51], [160].

2.3.2.2 Spesifik Adsorpsiyon Serbest Enerjisi

Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi,

$$\Delta G^{sp} = -RT \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (2.35)$$

ile ifade edilir. Bu eşitlik V_N organik bileşiğin net alıkonma hacmi ve $V_{N,ref}$ ise alkanların imgesel net alıkonma hacmini gösterir. Bu eşitlikte ΔG^{sp} , polar çözücünün adsorpsiyon serbest enerjisi ve polar çözücüyle aynı $\alpha \sqrt{\gamma_L^D}$ ye karşılık gelen polar olmayan çözücünün adsorpsiyon serbest enerjisi arasındaki farktan bulunur [161].

2.3.2.3 Asitlik-Bazlık Sabitleri

ΔG^{sp} değeri kuramsal n-alkan ile polar çözücü arasındaki adsorpsiyon enerji farkından hesaplanabilir. Spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH^{sp} , ΔG^{sp} 'nin sıcaklığa karşı çizilen doğrunun eğiminden bulunabilir. Spesifik entalpi, incelenen yüzey ve çözünen arasındaki hem yüzeyin hem de incelenen molekülün asit-baz özelliklerinden kaynaklanmaktadır [161].

Polar çözücülerin spesifik entalpisi, ΔH^{sp} Eşitlik 2.36'dan bulunur.

$$\frac{\Delta G^{sp}}{T} = \frac{\Delta H^{sp}}{T} - \Delta S \quad (2.36)$$

Bu doğrunun eğiminden çözücünün ΔH^{sp} değeri bulunur.

Adsorban-adsorplanan arasındaki spesifik etkileşim entalpileri, asit-baz özellikleri ile ilişkilidir.

$$-\Delta H^{sp} = K_A DN + K_D AN^* \quad (2.37)$$

Lewis asit, K_A ve baz, K_D parametreleri kolondaki maddenin incelenen yüzeyinin elektron alıcı veya elektron verici gibi davranabilme yeteneğini tanımlar. AN^* , DN

sırasıyla çözünen için Gutmann'ın elektron alıcı (akseptör) ve verici (donor) sayısını tanımlar. Çizelge 2.2'de kullanılan çözücülerin AN^* , DN , γ_L^D ve a değerleri verilmektedir.

Çizelge 2. 2 Kullanılan çözücülerin AN^* , DN , γ_L^D ve a değerleri [162]

Çözücü	a ($\times 10^{-10} \text{m}^2$)	γ_L^D (mJ/m^2)	$a(\gamma_L^D)^{1/2}$ ($\text{m}^2(\text{mJ/m}^2)^{1/2}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)
Hk	51,5	18,4	$2,21 \times 10^{-18}$	—	—
Hp	57,0	20,3	$2,57 \times 10^{-18}$	—	—
O	62,8	21,3	$2,91 \times 10^{-18}$	—	—
N	69,0	22,7	$3,29 \times 10^{-18}$	—	—
D	75,0	23,4	$3,63 \times 10^{-18}$	—	—
DKM	31,5	27,6	$1,65 \times 10^{-18}$	16,3	0,0
TKM	44,0	25,9	$2,24 \times 10^{-18}$	22,6	0,0
THF	45,0	22,5	$2,13 \times 10^{-18}$	2,1	83,7
Ace	42,5	16,5	$1,73 \times 10^{-18}$	10,5	71,4
EA	48,0	19,6	$2,13 \times 10^{-18}$	6,3	71,5

(2.37) eşitliğinin düzenlenmesiyle (2.38) eşitliği elde edilir.

$$\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad (2.38)$$

Farklı özellikteki seçilmiş çözücüler yardımıyla K_A ve K_D değerleri hesaplanabilir. Eşitlik (2.38)'e göre $-\Delta H^{sp}/AN^*$ ve DN/AN^* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi K_A 'yı kesim noktası ise K_D 'yi verir.

Bu tahmini yüzey karakteristiği; mineral, silika veya polimer gibi yüzeylerde meydana gelen kimyasal modifikasyonları, oksidasyonları veya plazma davranışlarını göstermek için kullanılabilir.

TGK kullanımının avantajlarını özetlemek gerekirse;

- Bu metot, gözenekli materyallerin temas açısı ölçümü v.b gibi metotlarla belirlenmesi zor olan yüzey aktivitelerinin kolayca belirlenmesine imkân tanır.
- Yüzey modifikasyonu sonucu meydana gelen yüzey özelliklerindeki değişimleri gösterir.

- İncelenen materyale eklenen özelliklerin ve değerlendirme yapılan parametrelerin modifikasyonu sağlayan yapının üzerindeki etkisini kontrol etmek mümkündür.
- Tek katman ve yüzey karakteristiği arasındaki ilişki kolaylıkla değerlendirilebilir.

2.4 Organik/İnorganik Hibritler

Geçtiğimiz beş yüz milyon yıldır doğa, dikkat çekici özellikleri olan birçok malzeme üretti. Doğanın olağanüstü bir başka özelliği, farklı özellikleri veya işlevleri (mekanik, yoğunluk, geçirgenlik, renk, vb.) arasında bir denge bulunan akıllı doğal malzemelerin inşasını sağlayan nano (biyo) organik ve inorganik bileşenleri birleştirme yeteneğidir. Doğal organik-inorganik bileşiklere mevcut örnekler kabuklu hayvanlardaki ya da yumuşakçalardaki üst kabuklar ve omurgalılarıdaki kemik veya diş dokularıdır [163].

İnsan yapımı malzemeler ile ilgili olarak bilinen kadarıyla, malzeme tasarım ve işleme için organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerini birleştirmek çok eski çağlardan itibaren başlamıştır (Mısır mürekkepleri, çini seramikleri, tarih öncesi freskler, vb.).

Bununla birlikte, organik -inorganik hibrit olarak adlandırılan maddeler, sadece fiziksel karışımlar değildir. Genel olarak iç içe karıştırılmış organik ve inorganik bileşenlerle nanokompozitler olarak tanımlanabilirler. Gerçekten de hibritler, ya monomerlerden ve karışabilir organik-inorganik bileşenlerden elde edilen homojen sistemler ya da bileşenlerinden en az birinin alanının birkaç Å'den birkaç nanometre arasında değişen boyuta sahip olan heterojen (nanokompozitler) sistemlerdir. Bu malzemelerin özellikleri sadece iki fazın tek tek katkıları toplamı değildir, aynı zamanda iç içe yüzeylerinin rolü de baskındır. Arayüz doğası bu malzemeleri iki farklı sınıfa bölmek için kullanılmıştır. Birinci sınıfta, organik ve inorganik bileşenler gömülmüştür ve sadece zayıf bağlar (hidrojen, van der Waals veya iyonik bağlar) bütün yapıya kohezyon sağlar. İkinci sınıf malzemelerde ise iki faz güçlü kimyasal bağlar (kovalent veya iyon-kovalent bağlar) ile birbirlerine bağlanmıştır.

Maya mavisi antik zamanlarda tesadüfen keşfedilmiş, insan yapımı olan birinci sınıf hibrit malzemelere güzel bir örnektir. Antik Maya fresk resimleri mucizevi bir şekilde muhafaza edilen parlak mavi renkler ile karakterizedir. Maya mavi pigmenti sert orman

koşullarına iki yüzyıldan fazla dayanmıştır ama neredeyse 8.yy'da kullanıldığı kadar taze görünümündür. Maya mavisi gerçekten sağlam bir pigmenttir, sadece biyodegradasyona karşı direnmez aynı zamanda asitlere, alkalilere ve organik çözücülere maruz kaldığında benzeri görülmemiş bir kararlılık gösterir. Maya mavisi paligorskit olarak bilinen kil mineralinin kanalları içinde kapsüllenmiş doğal mavi indigo molekülleri ile bir hibrit organik-inorganik malzemedir. Bu bileşenlerinin basit bir karışımından öte, organik pigmentlerin rengi ve inorganik ev sahibinin direncini birleştiren insan yapımı bir malzemedir.

Endüstriyel çağ göz önüne alındığında, organik-inorganik hibrit polimerler 1950'lerden beri ticari üretim teknolojisinin başarılı bir parçası olmuştur. Boyalar, Mayalar ve hibritlerin modern uygulamaları arasında iyi bir bağlantıdır. Gerçekten de, bazı eski ve en ünlü organik-inorganik sanayi temsilcileri kesinlikle organik karışımlarda (solventler, yüzey, vb) inorganik nano-pigmentlerin asılı olduğu boya sanayinden geliyor. "Hibrit" malzemelerin adı o dönemde yaygın değil iken, organik-inorganik yapılar üzerinde çalışmaların artışı polimer endüstrisinin gelişimi ile takip edildi. "Organik-inorganik hibrit" nanokompozit kavramı seksenlerde soft inorganik kimya proseslerinin genişlemesiyle patladı. Aslında, sol-jel işlemi (metal-organik öncüleri, organik çözücüler, düşük işleme sıcaklıkları, kolloidal durum işleme yönlülüğü) tarafından sunulan hafif sentetik koşulları nanometrik ölçekte inorganik ve organik bileşenlerin karıştırılmasına izin verir. O zamandan beri, fonksiyonel hibrit nanokompozitlerin çalışılması yeni gelişmiş malzemelerin verimli araştırma alanının hızla artmasıyla yüksek değer kazanmıştır. Organik ve inorganik alemlerin ara yüzü olan bu malzemeler kimyasal ve fiziksel özellikler açısından materyalleri detaylandırmak için geniş bir imkan sunmasıyla çok yönlüdür.

Bugün, bu potansiyel gerçek olmakta ve birçok hibrit malzeme gelecekte gelişecek piyasa pazarlarına girmektedir. Çünkü artık gereksinimler çevre ve insan faaliyetleri arasında daha fazla uyum sağlamak üzere ayarlanmıştır. İnsan tarafından üretilen yeni malzemelerin ve sistemlerin gelecekteki amacı, gelişmişliğin ve minyatürleştirmenin daha yüksek seviyelerinde, geri dönüşümlü olması ve çevreye saygılı, güvenilir olması ve daha az enerji tüketmesidir. Hiç kuşkusuz, hibrit malzemeler yakında akıllı membranlar, yeni katalizörler ve sensörler, yeni nesil fotovoltaiik ve yakıt hücreleri,

akıllı mikroelektronik, mikro-optik ve fotonik bileşenler ve sistemler, ya da hedefleme, görüntüleme, tedavi etme ve kontrollü ayırma özelliklerinin birleştiren akıllı tedavi edici vektörler üretecektir.

2.4.1 Fonksiyonel Hibritlerin Tasarımı için Genel Stratejiler

Türlerinden ya da uygulamalarından bağımsız olarak, inorganik ve organik bileşenler arasında arayüzey doğasının yanı sıra, hibrit ağların biçemlendirilmesinde ikinci önemli özellik, verilen belirli bir hibrit malzemenin tasarlanması için kullanılan kimyasal yollar ile ilgilidir. Bütün hibrit türleri için ana kimyasal yollar Şekil 2.23’de şematik olarak verilmiştir [163].

Yol A geleneksel sol-jel kimyası, özel köprülü ve polifonksiyonel öncülerin kullanımı ve hidrotermal sentezi de dahil olmak üzere çok uygun soft kimya temelli rotalara karşılık gelir.

Rota A1: Konvansiyonel sol-jel yolları üzerinden amorf hibrit ağlar, organik olarak modifiye metal alkoksitler ya da basit metalik alkoksitlerle yoğunlaştırılan veya yoğunlaştırılmayan metal halojenürlerin hidrolizi yoluyla elde edilir. Çözücü spesifik bir organik molekül, biyobileşenli ya da polifonksiyonel polimerler içerebilir ya da içermeyebilir, bunlarla büyük bir dizi boyunca karışık etkileşimler vasıtasıyla (H-bağları, π - π etkileşimleri, van der Waals) çapraz bağ yapabilir ya da etkileşime girebilir ya da inorganik bileşenin içine hapsedilebilir. Bu stratejiler basittir, düşük maliyetlidir ve ürün amorf nanokompozit hibrit malzemelerdir. Bu malzemeler, sonsuz mikro yapılar gösterirler, şeffaf olabilirler ve kolayca filmler veya yığınlar olarak şekillendirilebilirler. Boyutta genellikle polidispers, kimyasal bileşimde yerel olarak heterojendirler. Ancak, ucuzdurlar, çok yönlüdürler, mevcut pek çok ilginç özellikleri vardır ve dolayısıyla bunlar filmler, tozlar ya da monolit olarak şekillenen pek çok ticari ürünler ortaya çıkarmaktadırlar.

Rota A2: Silsesquoksanlar $X_3Si-R'-SiX_3$ gibi köprülenmiş öncülerin kullanımı (R' organik bir ayırıcı olup, $X = Cl, Br, OR$) lokal organizasyonun daha iyi derecesine sahip homojen moleküler organik-inorganik hibrit maddelerin oluşumunu sağlar. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, organik boşluk iki terminal fonksiyonel grup (üre türü)

kullanılarak tamamlanmıştır. Aromatik ya da alkil grupları ve üre gruplarının organik köprüleme bileşeni içinde kombinasyonu, kendi kendine yönelmeye daha iyi izin verir.

Rota A3: Organik templatlar varlığında polar çözücüler içinde hidrotermal sentez (su, formamid, vs.) çok sayıda zeolitin ortaya çıkması ile adsorbanların ya da katalizörlerin çalışma alanlarında uygulamaların genişlemesine neden oldu. Daha yakın zamanlarda yeni nesil kristal mikro gözenekli hibrit katılar çeşitli gruplar tarafından keşfedilmiştir. Bu hibrit malzemeler çok yüksek yüzey alanları (1000'den 4500 m²g⁻¹'e kadar) ve 77 K'de yaklaşık % 3,8 hidrojen tutulum miktarı gösterirler. Ayrıca, bu yeni hibritlerin bazıları manyetik veya elektronik özellikler de sunabilir. Bu hibrit MOF (Metal Organic Frameworks) katalitik ve gaz adsorpsiyon temelli uygulamalar için umut vericidir.

Yol B iyi tanımlanmış nano yapılı blokların (NBB) düzenlenmesi (**B1 Rotası**) ya da dispersiyonuna (**B2 Rotası**) karşılık gelir. NBB'ler mükemmel ayarlanmış önceden oluşturulmuş nesnelerden oluşur. İnorganik bileşenin daha iyi tanımlanması için uygun bir yöntemdir. NBB kümelenebilir, organik olarak pre- ya da post- fonksiyonlu nano partiküller olabilir (metalik oksitler, metaller vb.) nano-çekirdek-kabukları veya katmanlı bileşikler (killer, katmanlı çift hidroksitler, lameller fosfatlar, oksitler) organik bileşenlere ilave edilebilir. NBB polimerleştirilebilir ligandlar ile kaplanabilir veya organik ayırıcılar ile bağlanabilir, telechelic moleküller ya da polimerler ya da fonksiyonel dendrimerler gibi. Yüksek pre-kondanse türlerin kullanılması birçok avantaj sunar:

- Nükleofilik türlerin atağına ya da hidrolize karşı metal alkoksitlerden daha düşük reaktivite sergilerler;
- Nano yapılı bileşenler nanometrikler, monodispersler ve son malzemenin karakterizasyonunu kolaylaştıran daha iyi tanımlanan yapıdadırlar.

Piyasada zaten NBB bazlı hibrit malzemelerin önemli bir grubu şişme, ilave etme ve organik polimerler ile nanokillerin dökülmesi kaynaklı olanlardır.

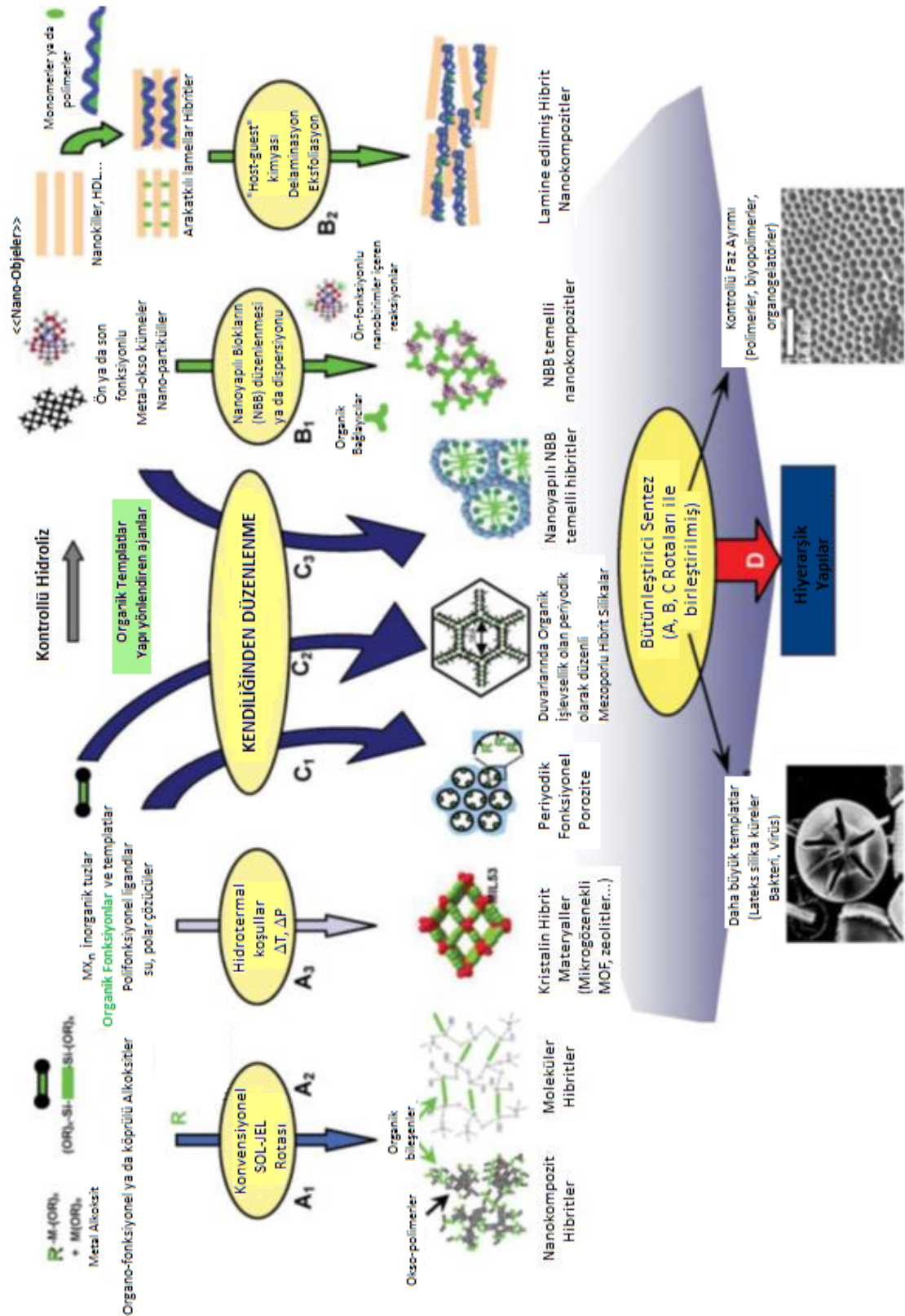
Yol C kendiliğinden düzenlenme prosedürleridir. Son on yıl içinde, büyüyen inorganik veya hibrit ağlarının organizasyonuna karşılık gelen yeni bir alan keşfedilmiştir, bu organik yüzey aktif maddeler ile templatlı büyümedir (Şekil 2. 23, **Rota C1**). Bu

stratejinin başarısı da açıkça, malzeme bilimcilerinin hibrit arayüzeyleri kontrol etmek ve ayarlamak zorunda olması yeteneği ile ilgilidir. Süregelen nano hibritler dizisi yapımında gösterdikleri çeşitlilik nedeniyle bu alanda, organik-inorganik hibrit fazlar oldukça önemlidir. Bu çeşitlilik hibrit matris içinde inorganik birimlerin sıralı dağılımından inorganik matrisler içerisinde büyük ölçüde kontrol edilmiş organik polimerlerin nano ayırımlarını kapsar. İkinci durumda, en çarpıcı örneklerinden biri mesoyapılı hibrit ağların sentezidir. Birkaç grup tarafından geliştirilen yeni bir strateji, öncüler olarak köprülü silsesquoksanlar kullanılarak mesogözenekli hibritlerin templated büyümesinden oluşmaktadır (Şekil 2. 23, **Rota C2**). Bu yaklaşım duvarları içinde organik işlevselliği ile periyodik olarak organize mezogözenekli hibrit silikaların yeni bir sınıfını üretir. Bu nanogözenekli malzemeler sırayla daha yüksek bir derece sunarlar ve mezogözenekleri yüzey aşılama reaksiyonları ile ileri organik fonksiyonelleştirilme için kullanılabilir.

Rota C3 kendiliğinden düzenlenme ve NBB yaklaşımının kombinasyonudur. NBB yaklaşımı ile kendiliğinden düzenlenme ve düzenlenme adımı kontrol etmeyi sağlayan organik templatların kullanımının birleştiği stratejiler de görülmektedir. “NBB yaklaşımı” ve “templatlı düzenlenme” arasındaki birleşim “yapı ile sentez” konusunu keşfetmede son derece önemli olacaktır. Gerçekten de, organik ve inorganik bileşenler arasında çok çeşitli arayüzeyler gösterirler (kovalent bağ, kompleksleşme, elektrostatik etkileşimler, vb). Ayarlanabilir işlevleri ile NBB’ler, moleküler tanıma prosesleri vasıtasıyla yeni bir vektörel kimyanın gelişimine izin verebilir.

Yol D Bütünleştirici sentez. Yukarıda bahsedilen stratejiler 1-500 Å aralığında hibrit materyallerin düzenlenmesini ve kontrollü dizaynını sunar. Son zamanlarda, mikro-kalıplama yöntemleri olan kontrollü faz ayrılması fenomeni geliştirilmiştir. Emülsiyon damlacıkların, lateks boncukların, bakteriyel konuların, koloidal templatların veya organogelatorlerin kullanımı, mikron ölçeğinde karmaşık nesnelerin şekillerini kontrole yol açar. Bu stratejiler ve bahsedilen A, B ve C yolları arasında bileşim yapı ve fonksiyon bakımından hiyerarşik olarak düzenlenmiş malzemelerin yapımını sağlar. Bu sentez prosedürleri, doğal sistemlerin milyonlarca yıl gözlemlenmesi sonucu esinlenilmiştir. Canlı hibrit sistemlerin ve organizmaların “maharet”ini öğrenme, kendi kuralları ve

transkripsiyon modları anlamaktan bize her zamankinden daha zorlu ve sofistike yeni hibrit materyaller tasarlama ve inşa etmeye olanak verebilir.



2.4.2 Kalsiyum Karbonat/Organik Hibrit Materyaller

Biyomineralizasyon, yaşayan organizmalarla inorganik maddelerin üretimidir. Biyomineral olarak kalsiyum karbonat, hidroksiapatit, silikat ve demir oksitler gibi mineral türleri kullanılır. Biyomineralizasyon son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir, çünkü bu biyomineraller önemli özellikler gösteren kontrollü hiyerarşik yapıları ile organik-inorganik hibrit bileşikleri oluşturur. Ayrıca, bu kontrollü yapılar uygun koşullarda kendiliğinden oluşur [164].

Araştırmacılar bu biyominarellerden yararlanarak yeni materyallerin dizaynı için fikirler yürütebilirler. Örneğin kalsiyum, kalsiyum karbonat olarak deniz kabukları, mercan, kokolit ve iskelet dışında bol bol bulunur. Kabuğun sedefi katmanlı kalsiyum karbonat temelli hibrit yapıları oluşturur. Bu tuğla ve harca benzetilebilir. Tuğlalar, 1,0 μm 'den daha az kalınlıktaki düz kristallerdir. Harç, hidrofobik protein ve kitin gibi biyomakromoleküllerden oluşur. Bu hibrit yapılar, yüksek mekanik güç ve inci parlaklığı gibi olağandışı optik özelliklere sahiptir. Denizkestanesi omurgası ve mercan ayrıca kontrollü hibrit komplekslerle CaCO_3 oluşturur.

Buradaki soru yaşayan organizmaların nasıl böyle bir kontrollü hibrit yapılar oluşturduğudur. Böyle iyi organize yapıların biyomineralizasyon işlemlerinde nasıl üretildiğini tam olarak bilmememize rağmen, proteinler ve polisakkaritler gibi biyomakromoleküllerin önemli roller oynadığı görülmüştür. Bu biyomoleküller kristalin tabiyatını, morfolojisini, ayrıca organik maddelerle kompleksleşen kristallerin yapı ve şeklini kontrol eder.

Kalsiyum karbonat üç polimorfa sahiptir: kalsit, aragonit ve vaterit. Kalsit termodinamik olarak en kararlı iken, vaterit en kararsızdır. Aragonit, kalsitten daha az kararlıdır. Kalsit ve aragonit sıklıkla biyominerallerde bulunur. Aragonit kristaller yarılma seviyesinin eksikliğinden dolayı hibrit yapılarının mekanik özelliklerini arttırabilir. Makromoleküllerle kararlı hale gelen amorf CaCO_3 kalsiyum tortusu olarak bitkilerde bulunur.

Kabuğun sedefi için aragonit kristaller ve biyomakromoleküllerin kompleksleşip katmanlaşan yapıları; çözünebilen proteinler, çözünemeyen hidrofobik proteinler ve polisakkaritlerle oluşturulur. Kitin ve adsorbe hidrofobik proteinleri içeren organik katı

matrislerin katlı tabakasının oluşumundan sonra, kalsiyum karbonatın kristalizasyonu aragonit kristalin seçici formasyonuna neden olan çözünen ve çözünmeyen proteinlerle kontrol edilir.

Eğer kısmen böyle biyomineralizasyon işleme benzetme yaparsak, düşük enerji tüketimi ile çevreye zararsız ve/veya fonksiyonel materyaller bulabiliriz. Bu minerallerin kristalizasyon işlemi üzerine fonksiyonel organik polimerlerin etkilerini incelemek önemlidir, çünkü araştırmacılar tarafından organik polimerler, böyle hibrit materyallerin üretimi için önemli görülür.

Kalsiyum karbonat doğada bulunmasından dolayı, biyomimetik proseslerin çalışılmasında model sistem olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Boyalarda, plastiklerde ya da kağıtta endüstriyel uygulamaları vardır. Son yıllarda organik templatların ve/veya katkıların varlığında kalsiyum karbonat kristallerinin biyomimetik sentezi oğun olarak çalışılmıştır. Langmuir monokatmanları, ultra ince organik filmler ve kendiliğinden düzenlenebilen filmler CaCO_3 kristallerinin kontrollü büyümesi için etkin olarak kullanılırlar. Çapraz bağlı jelatin filmler, polymer substratlar ve kristal baskılı polimer yüzeyler de son zamanlarda CaCO_3 kristallerinin kontrollü büyümesini yönlendirmek için kullanılmışlardır.

2.4.3 Kalsiyum Fosfat/Organik Hibrit Materyaller

Diğer pek çok bileşik gibi, kalsiyum fosfat farklı mekanik, termal ve kimyasal stabiliteyle çeşitli kristal yapılarında kristallenir. Biyo-inspired mineralizasyon kapsamında en önemli kristal yapıları: i) amorf kalsiyum fosfat (ACP), ii) Brushit (dikalsiyum fosfat dihidrat, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), iii) β -trikalsiyum fosfat (kalsiyum ortofosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, iv) oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve v) hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)'dir [165].

Dişler ve kemikte bulunan hidroksiapatit, önemli kalsiyum temelli biyomineraldir. Dişler az miktardaki protein ile kompleksleşen hidroksiapatit kristallerinin çubuk benzeri yapılarının iyi bağlantılı olmasından dolayı önemli mekanik güç gösterir.

Kalsiyum fosfatlar kristalin hidroksiapatitin yanı sıra amorf kalsiyum fosfat formunda da vücutta bulunurlar. Doldurucu olarak kemik dokusunda, ortopedik implantların

kaplanmasında, polimer kemik dolgularında, proteinlerin sıvı kromatografileri için sabit fazlar olarak ve hücre kültürlerinin taşıyıcıları olarak kullanılmalarında yaygın olarak çalışılmışlardır. Son zamanlarda kalsiyum fosfatlar biyoemilebilir olmalarının yanı sıra doğal olarak toksik olmamalarından dolayı DNA'nın gen transferini sağlamak için ve mikropartiküllerin yüzey dekorasyonu ile ilaç taşıyıcılarda kullanılmışlardır. Kalsiyum fosfatlar vücuda uyumludurlar ve metabolizma problemlerini diğer teslim sistemlerine göre büyük ölçüde azaltırlar [166].

Poli(akrilik asit) ve poli(karboksilik asit) kalsiyum fosfat mineralizasyonu üzerinde dramatik bir etkiye sahiptirler. Kalsiyum fosfat mineralizasyonunda homopolimer ile bir dizi çalışma yayınlanmıştır. Ancak, çift hidrofilik blok kopolimerlerle kontrollü kalsiyum fosfat mineralizasyonu üzerinde sadece birkaç yayın ortaya çıkmıştır.

Gelişmiş kalsiyum fosfat/organik hibrit malzemelere yönelik diğer yaklaşımlar çözünmeyen yapı iskelelerinin mineralizasyonunu veya hidrojellerde mineralizasyonu içerir. Hidrojeller ve polimer matris sistemlerinin yaygın olarak birkaç grup tarafından incelenmiştir. Çözünmeyen yapı iskeleleri de incelenmiştir. Özellikle, poliester matrisler yedek kemik ve diğer uygulamalar için yoğun olarak araştırılmıştır [165].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmanın sentez kısmında sodyum difenilamino-4-sulfonik asit (Sigma-Aldrich, %99), p-toluensülfonil klorür (Sigma-Aldrich, %99), polietilen glikol ($M_n=750$ g/mol Alfa Chemicals), amonyum persülfat (Sigma-Aldrich, %98), hidrazin monohidrat (Fluka, %98), sodyum hidroksit (Fluka), sodyum sülfat (Merck), hidroklorik asit (HCl), Merck, %37), amonyum hidroksit (Sigma-Aldrich) ve analitik saflıkta etanol (Merck), tetrahidrofuran (Merck) ve dietileter (Merck) kullanıldı.

Ters gaz kromatografisi deneylerinde çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D), diklorometan (DKM), kloroform (TKM), aseton (Ace), tetrahidrofuran (THF) ve etilasetat (EA) kullanıldı. Kolon dolgu maddesi için destek katısı olarak Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş Chromosorb W AW/DMCS kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için ise Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı.

Zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü ölçümlerinde analitik saflıkta Merck malı potasyum klorür (KCl), alüminyum klorür ($AlCl_3$), potasyum sülfat (K_2SO_4) ve Sigma-Aldrich kalsiyum klorür ($CaCl_2$) kullanıldı.

Kalsiyum tuzlarının mineralizasyonu kısmında ise analitik saflıkta $CaCl_2$ (Sigma-Aldrich), amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$, Merck) ve disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4 , Merck) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared Spektrometresi

Sentezlenen prepolimerlerin ve blok kopolimerin analizleri için Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) olarak Perkin Elmer Spectrum One FT/IR'da Perkin Elmer Universal ATR örnek aksesuarı kullanıldı. Hazırlanan örneklerin spektrumları, direkt çözeltinin ATR hücresindeki elmas üzerine damlatılıp 2 cm^{-1} çözünürlükte 60 kez taranarak alındı.

3.1.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi

Sentezlenen prepolimerlerin ve blok kopolimerin analizleri için Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi kullanıldı. PEG-Tos analizinde çözücü olarak dötöro kloroform (CDCl_3) kullanılırken, diğer prepolimerin ve blok kopolimerin analizinde çözücü olarak dötöro su (D_2O) kullanıldı.

3.1.2.3 Ultraviyole -Görünür Bölge Spektrometresi

Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonlarının belirlenmesinde Agilent 8453 UV-Visible spektrofotometre (UV-vis) kullanıldı.

3.1.2.4 Partikül Büyüklüğü Ölçer (Particle Sizer)

Çalışmada prepolimerlerin ve blok kopolimerin hidrodinamik yarıçaplarının ölçümleri dinamik ışık saçılması yöntemiyle, Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer cihazı ile yapıldı. (Şekil 3.1 Kullanılan partikül büyüklüğü ve zeta potansiyel ölçerin fotoğrafı)

3.1.2.5 Zeta Potansiyel Ölçer (Zeta Sizer)

Prepolimerlerin ve blok kopolimerin zeta potansiyel ölçümleri Brookhaven ZetaPALS Zeta Analyzer cihazı ile yapıldı. Zeta potansiyeli ölçümü sırasında pH ölçümü için Thermo Scientific ORION 5 Star pH Metre kullanıldı.



Şekil 3. 1 Kullanılan partikül büyüklüğü ve zeta potansiyel ölçer

3.1.2.6 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada Hewlett-Packard 6890 N Model gaz kromatografi cihazı kullanıldı. Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur. Kullanılan gaz kromatografi cihazının fotoğrafı Şekil 3.2’de verildi. Bir gaz kromatografi cihazının seçiminde önemli olan özellikler; kullanılan taşıyıcı gaz, örnek girişi (injeksiyon) kısmı, kolon ve dedektördür.

3.1.2.6.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ve çözücüyle reaksiyona girmemesi gerekir.

Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır.



Şekil 3. 2 Gaz kromatografi cihazı

Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirden sabit akış hızında kolon sistemine ve sonra dedektöre gönderilir. Isı programlaması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanıldı. Habaş malı helyum tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takıldı. Taşıyıcı gazın debisi hava kabarcıklı akış ölçer ile ölçüldü. Deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6 mL/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutuldu.

3.1.2.6.2 Örnek Giriş Kısım

Örneğin sisteme verilmiş yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 μ L kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaştıran örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona daha sonra da dedektöre taşınır.

Bu çalışmada çözücüler sisteme, örnek giriş kısmından, 0,01 μL duyarlıklı, 1 μL 'lik Hamilton şırıngaları ile verildi.

3.1.2.6.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmıştır. Ayırma işlemi burada gerçekleştiğinden sistemin en önemli kısmıdır. Çok yer kaplamaması için uygun şekilde (genelde spiral halinde) bükülürler. Kolon yapımında cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik kullanılır.

Bu çalışmada 0,5 m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı 1/8" lik içi boş kolonlar kullanıldı. Kolon içi ise, inert yüzeye sahip olan gözenekli Chromosorb-W üzerine incelenecek polimerin durucu faz olarak kaplanması ile hazırlandı. Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kapta karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kapta ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve çözeltideki polimer destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağızı tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

3.1.2.6.4 Dedektör

Bu çalışmada termal iletkenlik dedektörü (TCD) kullanıldı.

3.1.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

Sentezlenen polimerlerin ve mineralize edilen kalsiyum tuzlarının yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX System ve ZEISS EVO MA 10 kullanıldı. STEM ölçümlerinde örnekler karbon kaplı bakır gridlerin üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutuldu. SEM ölçümlerinde ise örnekler ölçümden önce altınla kaplanarak hazırlandı.

3.2 Deneysel Yöntemler

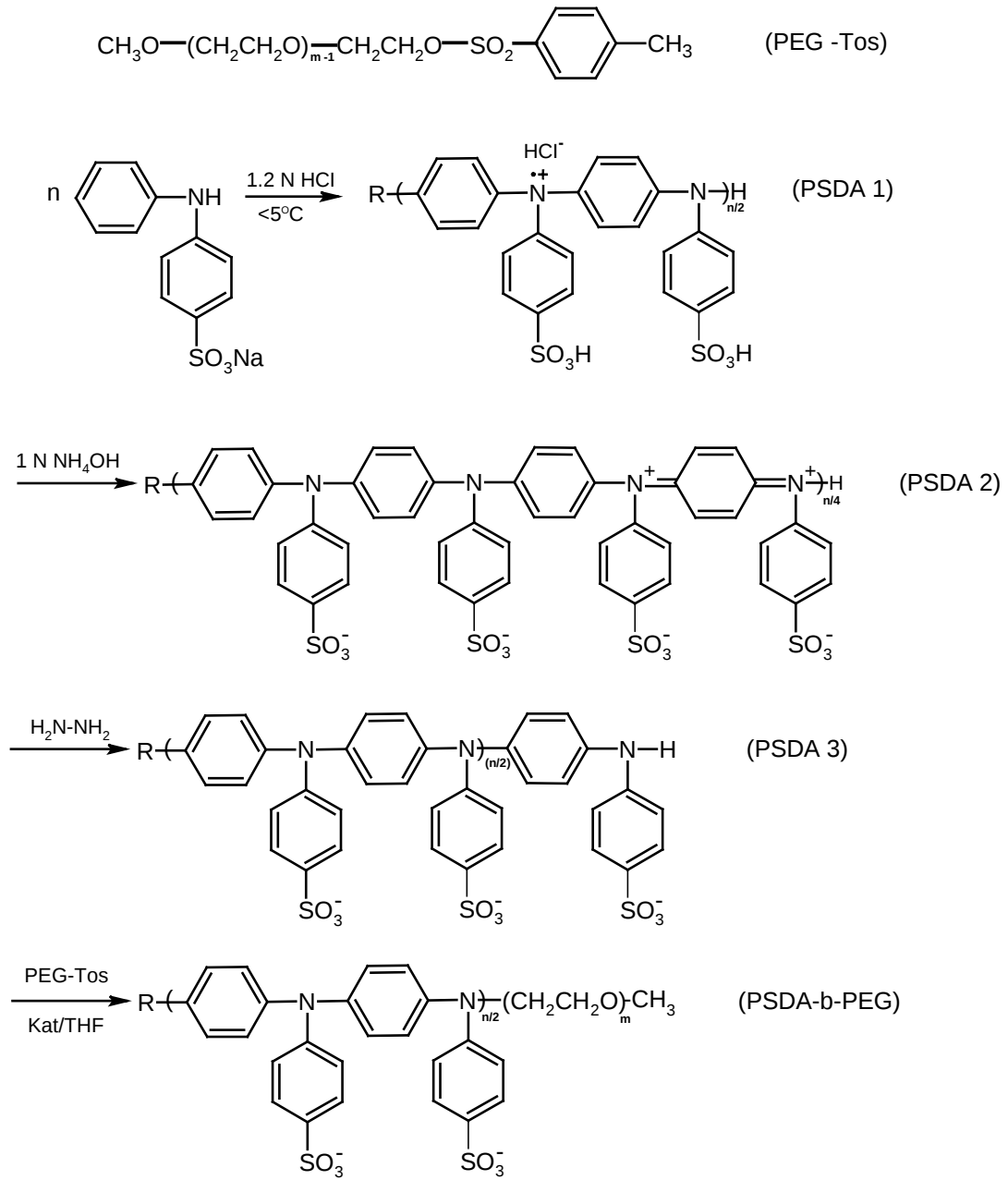
3.2.1 Kullanılan Polimerlerin Sentezi

Bu çalışmada önce PSDA sonra da PSDA-b-PEG sentezlendi [167].

Sodyum difenilamino-4-sulfonat (SDAS)'nin amonyum persülfat ile kimyasal yolla asidik ortamda oksidasyonu ile HCl ile doplanmış olarak poli(difenilamino sulfonik asit) PSDA1, bu ürünün NH_4OH ile nötralleştirilmesi ile PSDA2 ve bunun da hidrazin ile indirgenmesi sonucunda amin sonlanmış PSDA3 elde edildi. Sentezlenen ürünlerin FTIR, NMR ve UV-vis. spektrumlarından sentezlerin başarılı olduğu görüldü.

Daha sonra, p-toluensülfonil PEG (PEG-Tos), PEG'in tosillendirilmesi ile sentez edildi. PEG THF ile çözülerek karıştırıldı. Daha sonra 1 N NaOH çözeltisi bu karışıma ilave edildi. Çözelti -5°C 'de beyaz emülsiyon çözeltisi elde edilene kadar karıştırıldı. Reaksiyon ortamına THF de çözülmüş p-toluensülfonil klorür bir saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 saat -5°C 'de, 18 saat oda sıcaklığında devam etti. Reaksiyon sonunda ortama 100 mL dietil eter eklendi ve iki faz oluştu. Dietileter fazı ekstrakte edildi, susuz Na_2SO_4 kolonundan geçirildi. Dietil eter uçurularak PEG-Tos viskoz sıvı şeklinde sentezlendi.

Sentezlenen PEG-Tos ve PSDA3'ün potasyum tert-butilat başlatıcısıyla reaksiyona sokulmasıyla PSDA-b-PEG elde edildi. Sentez süresi boyunca reaksiyon ortamından azot gazı geçirildi. Şekil 3.3'de blok kopolimerin sentez aşamaları verildi.



Şekil 3. 3 PSDA-b-PEG blok kopolimerinin sentez aşamaları

3.2.2 Partikül Büyüklüğü Ölçümleri

PSDA1 ve PSDA-b-PEG polimerlerinin farklı konsantrasyonlarda, farklı pH'lerde ve farklı tuzlarla partikül büyüklükleri 25 °C'de ölçüldü. Ortalama partikül büyüklüğü ve dağılımlarını incelemek için, polimerlerin iki kere destillenmiş su ile koloidal çözeltileri hazırlandı. Ölçümler sırasında dispersiyonun homojen ve berrak olmasına ve hava kabarcığı olmamasına dikkat edildi. Ölçümler lognormal boyut dağılımında alındı.

Hazırlanan çözeltilerin HCl ve NaOH çözeltisi ile pH değerleri değiştirilerek 25 °C'de hidrodinamik yarıçapları (R_h) ölçüldü. Bütün ölçümlerde 660 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanıldı.

3.2.3 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Bu çalışmada PSDA1 ve PSDA-b-PEG polimerlerinin geniş bir pH aralığında, çeşitli konsantrasyonlarda NaCl, KCl, CaCl₂, K₂SO₄ ve AlCl₃ çözeltilerindeki zeta potansiyelleri ve iletkenlikleri 25 °C'de ölçüldü. Bütün ölçümlerde 660 nm dalga boyundaki lazer kaynağı kullanıldı. Çözeltilerin pH değerleri, HCl, NaOH veya KOH ile ayarlandı. Zeta potansiyel hesaplamalarında Smoluchowsky eşitliği kullanıldı.

3.2.4 Yüzey Özelliklerinin TGK ile Belirlenmesi

3.2.4.1 Kolonların Hazırlanması

Bu çalışmada durucu fazın, PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG, kalsiyum karbonat, kalsiyum fosfat ve PSDA-b-PEG ile kaplanmış kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat olduğu kolonlar hazırlandı.

Polimerlerle hazırlanan kolonlarda; durucu faz olan PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG'in oranı %10 olacak şekilde hazırlanan kolonlar kullanıldı. Kolonlar, gaz kromatografi cihazına monte edildi ve He gazı geçirilerek 30 °C'den 80 °C'ye 0,5 derece/dk hızla yaklaşık 10 saatte şartlandırıldı. Kalsiyum karbonat, kalsiyum fosfat ve bunların blok kopolimer ile kaplanmış örnekleri ile kolonlar hazırlandı. Kalsiyum tuzları ile hazırlanan kolonlarda, kalsiyum tuzlarının Chromosorb W'ya oranı %20 olacak şekilde hazırlanan kolonlar kullanıldı. Blok kopolimer ile kaplanmış kalsiyum tuzları hazırlanırken ise; % 5-6 oranında PSDA-b-PEG ile kaplama yapıldı, daha sonra Chromosorb W'ya oranı %20 olacak şekilde kolon içleri hazırlandı. Monte edilen kolonlardan He gazı geçirilerek 30 °C'den 115 °C'ye 0,5 derece/dk hızla yaklaşık 10 saatte şartlandırıldı.

3.2.4.2 TGK Analizi

Yüzey özelliklerinin belirlenmesi için PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG, kalsiyum tuzları ve PSDA-b-PEG polimeriyle kaplanmış kalsiyum tuzlarıyla hazırlanan kolonlarından 30–80

$^{\circ}\text{C}$ arasında 10°C aralıkla değişen sabit sıcaklıklarda, Hk, Hp, O, N, D, DKM, TKM, Ace, THF ve EA çözücöleri geçirildi.

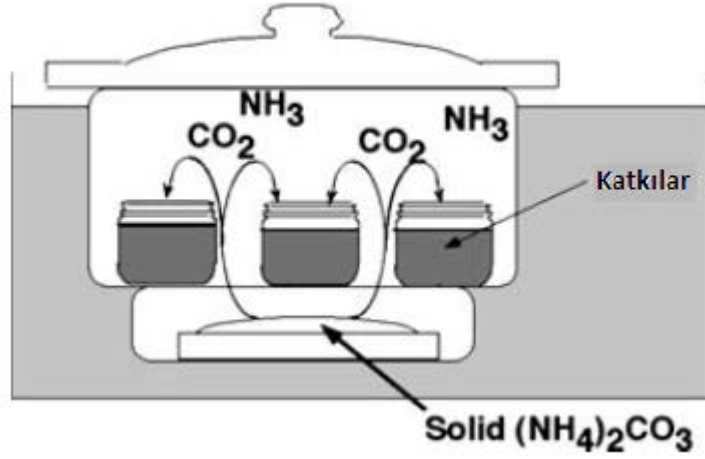
Çözücölerin enjeksiyon işlemleri, kolondaki alıkonma zamanları birbirine yakın elde edilene kadar tekrar edildi. Analizler boyunca alıkonma süresi, kolon giriş ve çıkış basıncı ayrı ayrı kaydedildi.

3.2.5 Organik/İnorganik Hibrit Partiköllerin Hazırlanması

3.2.5.1 Kalsiyum Karbonat Partiköller

CaCO_3 mineralizasyonu, çözeltilerden çöktürme ve gaz-sıvı difüzyonu olmak üzere iki farklı yöntemle yapıldı. İlk yöntemde $10\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$ blok kopolimer çözeltilisine son konsantrasyonu 10^{-2} M olacak şekilde CaCl_2 ilave edildi. Bu çözelti 15 dak karıştırıldıktan sonra üzerine son konsantrasyonu 10^{-2} M olacak şekilde $10\text{ mL } 2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi hızlıca ilave edildi. Çözelti 15 dakika karıştırıldı.

İkinci yöntem olarak Şekil 3.4’de gösterilen gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanıldı [168]. Bu yöntemle yapılan mineralizasyon işleminde pH, polimer konsantrasyonu ve kristalizasyon zamanı gibi parametreler değiştirilerek bu parametrelerin CaCO_3 kristal morfolojisi üzerine etkileri gözlemlendi. Bu yöntemde $10\text{ mL } 1,25\text{ mM } \text{CaCl}_2$ çözeltisinde konsantrasyonları: 0,5, 1,0, 2,0 ve 3,0 g/L olacak şekilde blok kopolimer çözüldü. Çözeltiler parafilmle kapatılarak üç delik açıldı ve altında $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bulunan desikatöre yerleştirildi (Şekil 3.4). Mineralizasyon için uygun polimer konsantrasyonu belirlendikten sonra, asidik ve bazik ortamlarda da mineralizasyon işlemi yapıldı. Her iki yöntemde de mineralizasyon işlemleri 25°C ’de gerçekleştirildi. Çizelge 3.1’de CaCO_3 örnekleri ve hazırlanma koşulları verilmiştir.



Şekil 3. 4 Gaz-sıvı difüzyon yönteminin şematik gösterimi [169]

Çizelge 3. 1 CaCO_3 örnekleri ve hazırlanma koşulları

Örnek	Polimer Konsantrasyonu (g/L)	Başlangıç pH'si	Zaman (saat)
1	0,0	6	3
2	0,0	6	120
3	1,0	6	120
4	2,0	6	3
5	2,0	6	120
6	3,0	6	3
7	3,0	6	120
8	1,0	6	17
9	1,0	6	41
10	1,0	6	65
11	1,0	6	360
12	1,0	5	17
13	1,0	5	41
14	1,0	5	65
15	0,5	6	17
16	0,5	6	120
17	1,0	4	72
18	2,0	4	72
19	1,0	8	72

3.2.5.2 Kalsiyum Fosfat Partikülleri

Kalsiyum fosfat mineralizasyonu; pH, polimer konsantrasyonu ve kristalizasyon zamanı gibi parametreler değiştirilerek çözeltiden çöktürme yöntemiyle gerçekleştirildi. 0,24 M Na_2HPO_4 çözeltisine, konsantrasyonu 1,0; 2,0 ve 3,0 g/L olacak şekilde polimer ilave edildi. Daha sonra bu çözeltiliye hızla 0,24 M CaCl_2 çözeltisi ilave edilip, 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla 800 rpm’de karıştırıldı. Çizelge 3.2’de kalsiyum fosfat örnekleri ve hazırlanma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Kalsiyum fosfat örnekleri ve hazırlanma koşulları

Örnek	Polimer Konsantrasyonu (g/L)	Başlangıç pH’si	Zaman (saat)
1	0,0	6	24
2	1,0	6	24
3	2,0	6	24
4	3,0	6	24
5	0,0	6	360
6	1,0	6	360
7	2,0	6	360
8	3,0	6	360
9	0,0	3	24
10	0,0	9	24
11	1,0	3	24
12	1,0	9	24

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Prepolimerlerin ve Blok Kopolimerin Karakterizasyonu

Sentezlenen prepolimerler PEG-Tos, PSDA1, PSDA2, PSDA3 ve PSDA-b-PEG'in kimyasal yapıları FTIR-ATR, ^1H -NMR ve UV-Vis spektrumları alınarak açıklandı.

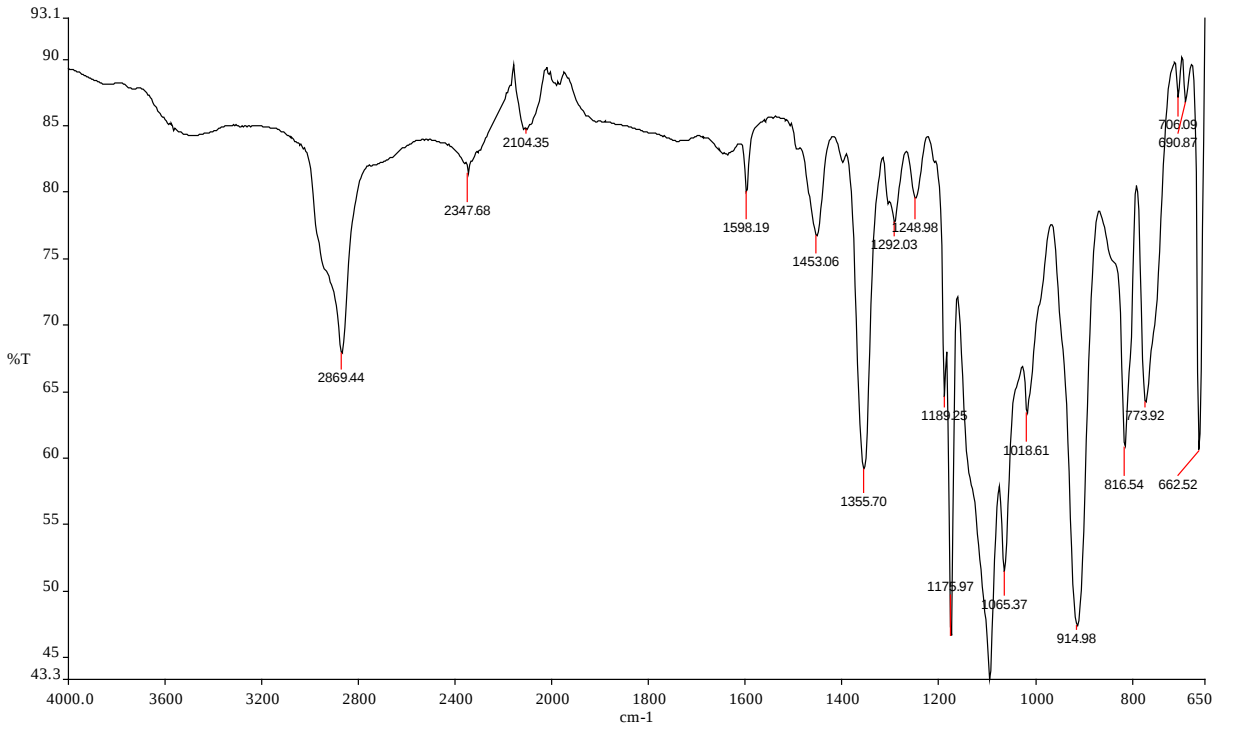
Şekil 4.1-4.4'de sırasıyla PEG, PEG-Tos, PSDA1-3 ve PSDA-b-PEG'in FTIR-ATR spektrumları verildi. Şekil 4.1'deki spektrum incelendiğinde 2865 cm^{-1} de PEG'in C-H gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon piki görüldü. PEG-Tos spektrumunda 1597 , 1189 ve 773 cm^{-1} de tosillendirme sonucu yeni piklerin oluştuğu görüldü. Bu pikler sırasıyla substitue olan fenil hidrojeninin, S-O-C deki C-O nun ve PEG-Tos daki S-O- nin gerilme titreşimleridir. Bu tosilin PEG'e bağlandığını ve PEG tosilatı oluşturduğunu gösterir [167].

Şekil 4.3'de görülen PSDA örneklerinin spektrumlarında yaklaşık olarak 1176 , 1311 , 814 cm^{-1} da görülen pikler sülfonlanmış polianilinin karakteristik absorpsiyon piklerinin göstergesidir. Bu pikler sırasıyla S=O simetrik titreşimi, C-N asimetrik titreşimi ve -S-O- gerilme titreşimlerine ait pikler olabilirler. PSDA2'de ortaya çıkan 1404 cm^{-1} deki pik amonyum hidroksit ile nötralleştirilmesi sonucunda kalan amonyum grubuna ait olduğu düşünüldü. 1594 ve 1499 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları sırasıyla benzenoid ve kuinoid halkalarının gerilme titreşimlerinin göstergesi olabilirler.

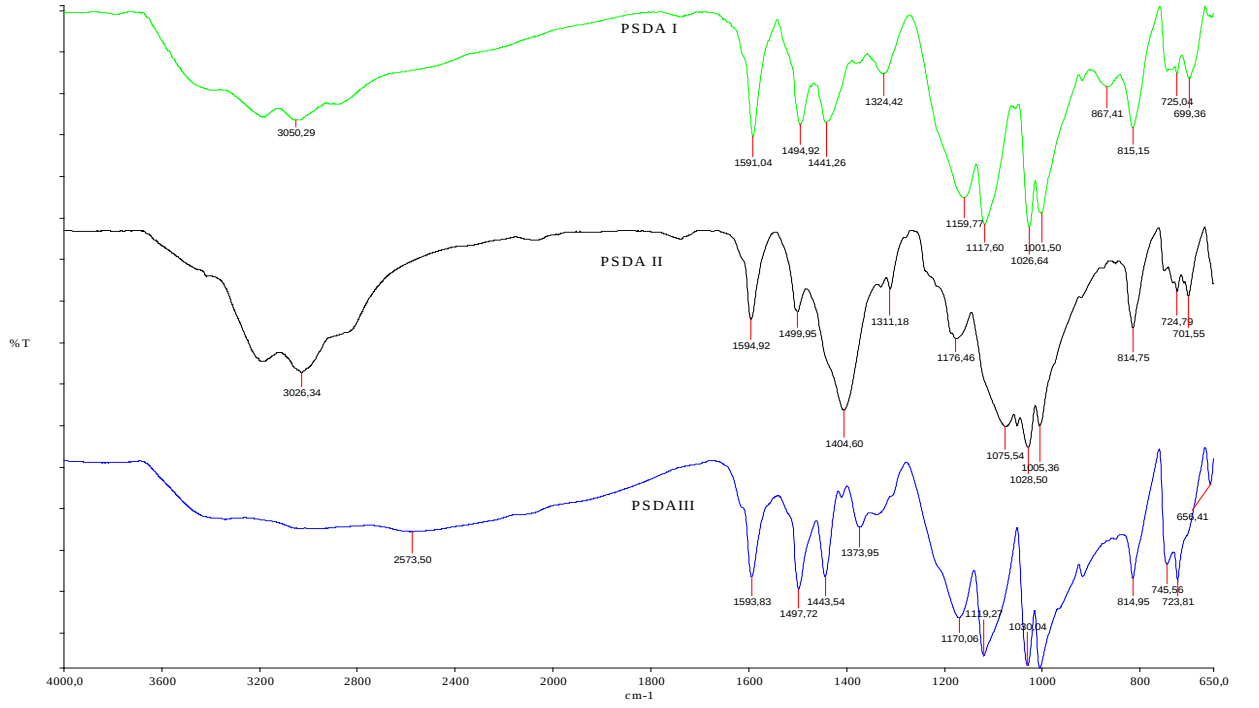
PSDA-b-PEG için FTIR spektrumu, PEG-Tos ile karşılaştırıldığında tosilattan gelen S-O-C deki C-O'nun 1189 cm^{-1} deki karakteristik absorpsiyon pikinin kaybolması tosilatın yerinden ayrılmış olduğunu ve dolayısıyla PSDA3'ün amin son grubuyla substitusyonunun gerçekleştiğini gösterir.



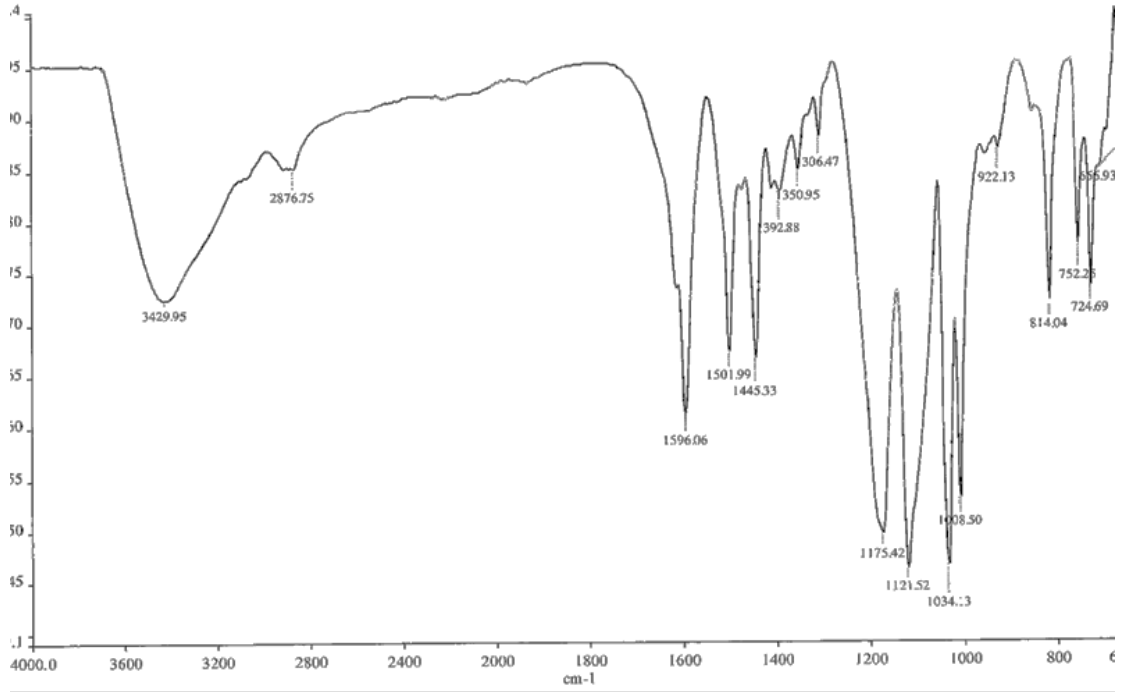
Şekil 4. 1 PEG'in FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4. 2 PEG-Tos'un FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4. 3 PSDA1, PSDA2 ve PSDA3'ün FTIR-ATR spektrumları

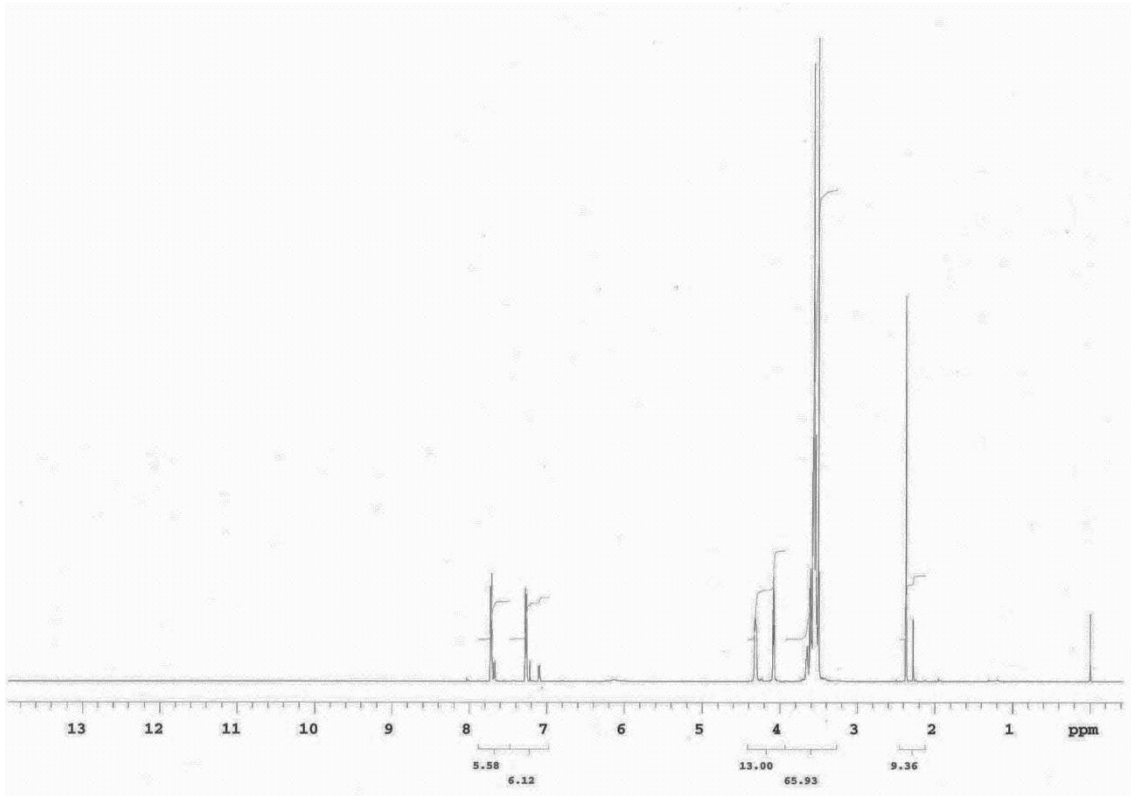


Şekil 4. 4 PSDA-b-PEG'in FTIR-ATR spektrumu

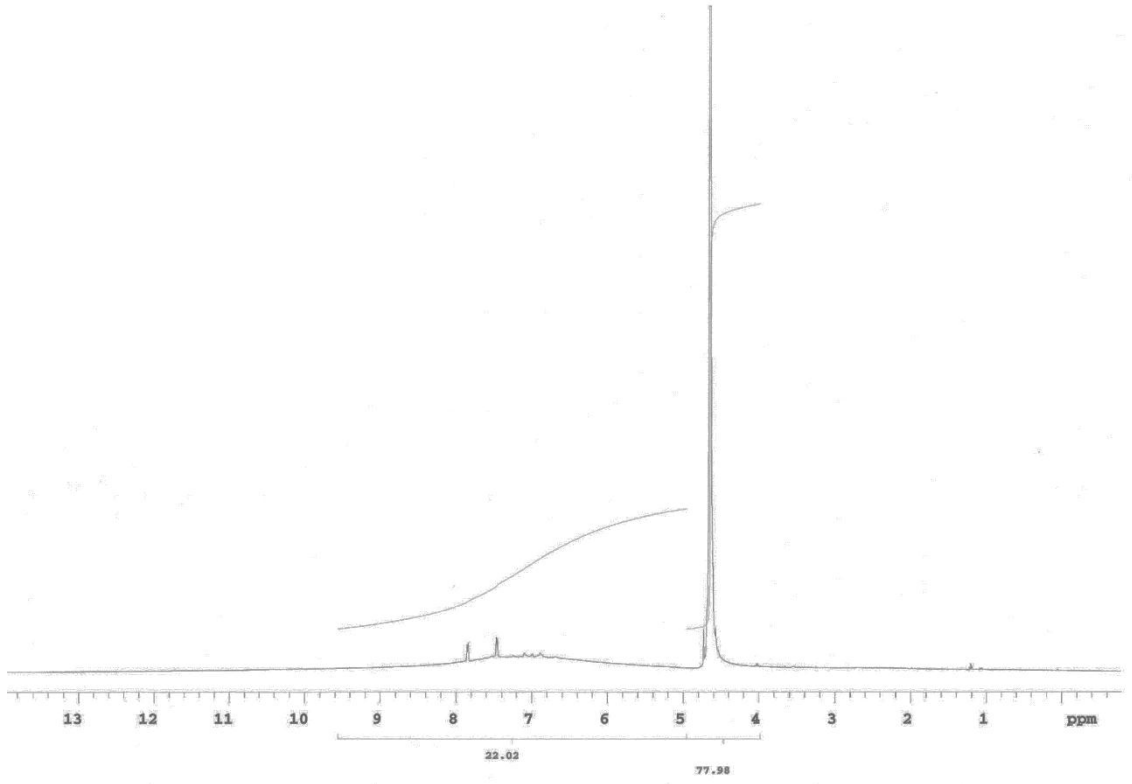
Sentezlenen prepolimerlerin ve blok kopolimerin ^1H -NMR analizleri yapıldı. Şekil 4.5'de verilen PEG-Tos spektrumunda, 4,0-4,1 ppm arasındaki pikin $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-$ grubunda

bulunan H'lere ait olduğu ve bu nedenle tosilleme işleminin başarılı olduğu sonucuna varıldı. Yine 7,2-7,7 ppm arasındaki pikler de tosil grubunun fenil hidrojenlerine aittir.

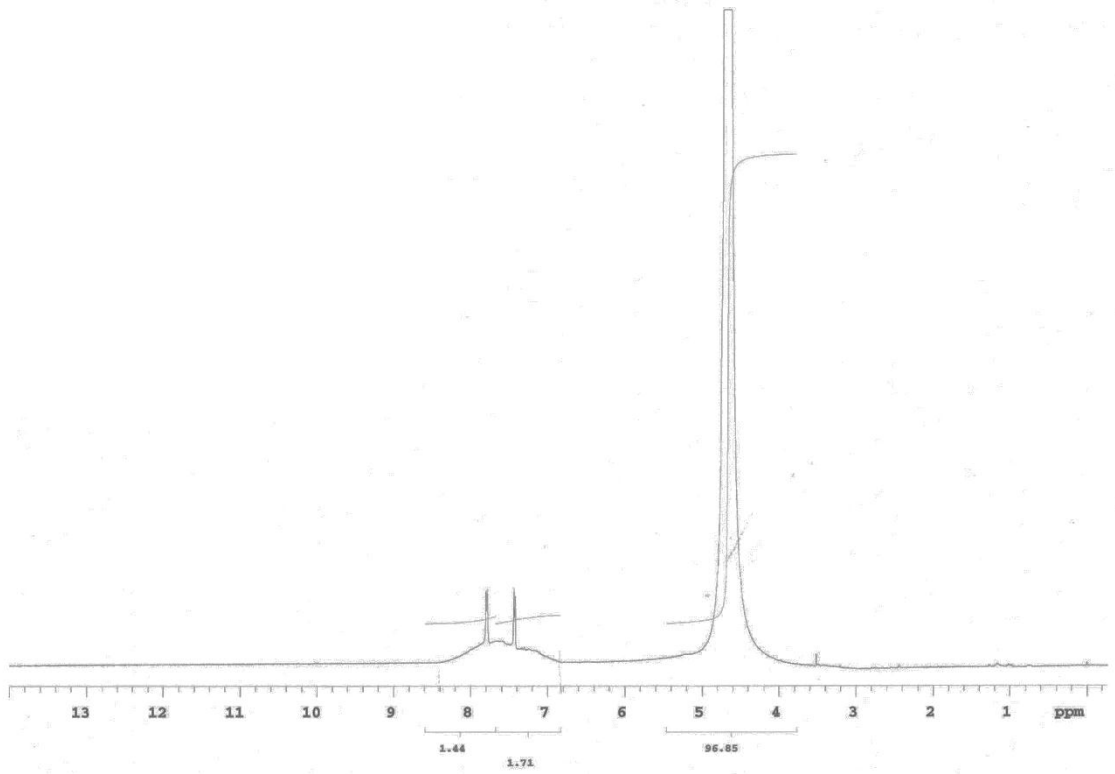
Şekil 4.6-4.7'de verilen PSDA1-2 spektrumlarında, 6,5-8,2 ppm arasında görülen piklerin difenil grubundaki 4 H'e ait olduğu ve Şekil 4.8'de verilen blok kopolimerin ^1H -NMR spektrumundan 3,4-3,6 ppm arasındaki piklerin oksimetilen $-\text{OCH}_2-$ grubundaki H'lere, 7,0-8,4 ppm arasındaki piklerin difenil grubundaki hidrojenlere ait olduğu düşünüldü. Yaklaşık 3,4 ppm'deki pikin kopolimerleşme sırasında oluşan $-\text{N-CH}_2-$ grubundaki H'lere ait olduğu dolayısıyla kopolimerleşmenin gerçekleştiği sonucuna varıldı. Ayrıca tosillenmiş PEG'de, 4,0-4,1 ppm arasında gözlenen $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-$ grubunun hidrojenlerine ait pikin kaybolmasının da yine tosil grubunun ortamdaki uzaklaştığını, dolayısıyla kopolimerleşmenin gerçekleştiğini desteklediği söylenebilir [167].



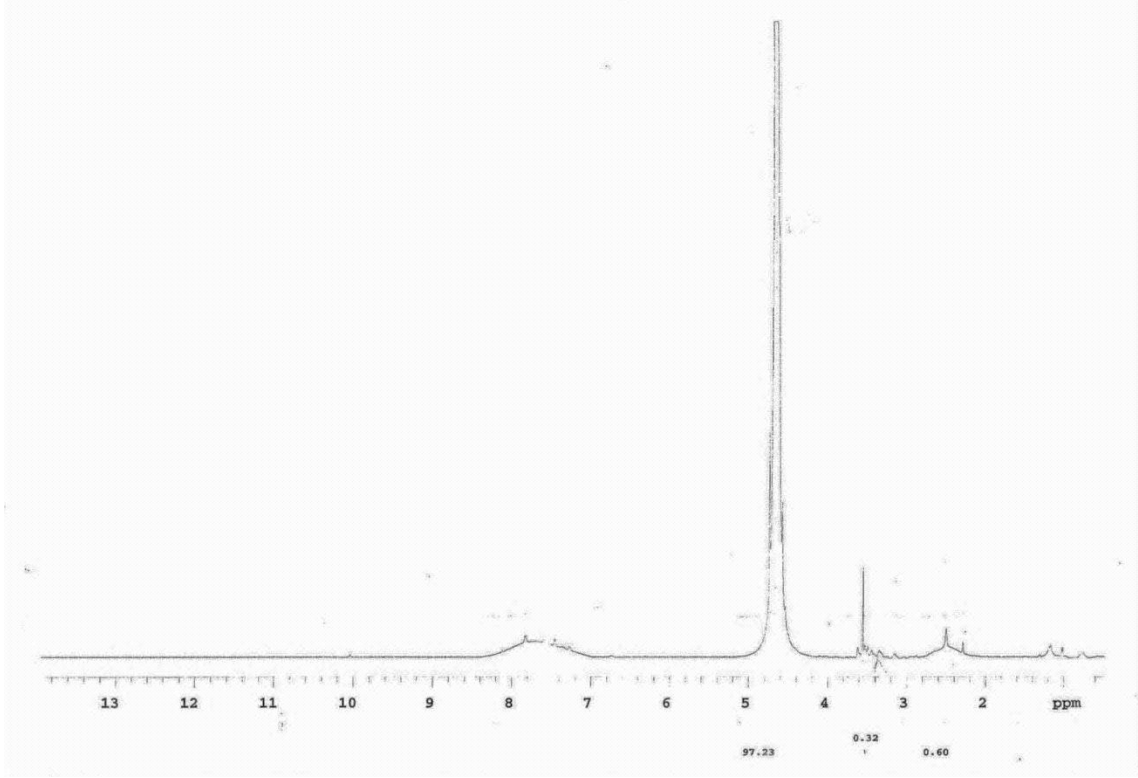
Şekil 4. 5 PEG-Tos'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 6 PSDA1'in ^1H -NMR spektrumu

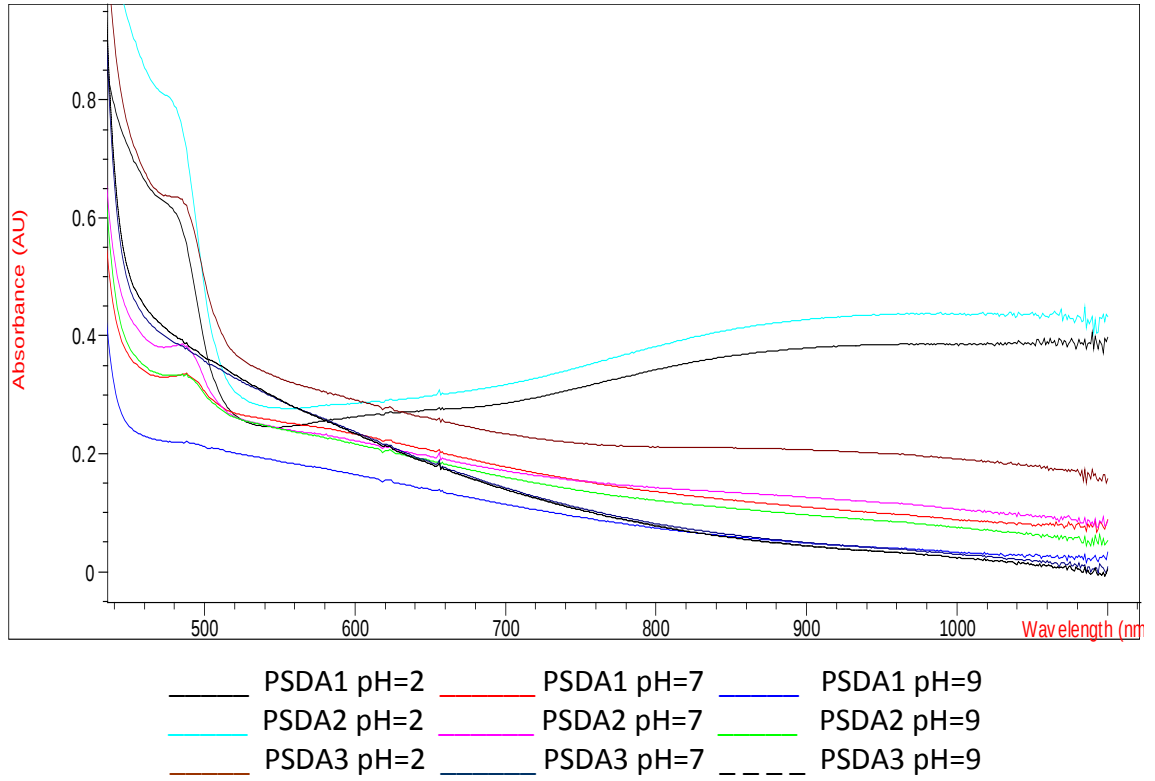


Şekil 4. 7 PSDA2'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 8 PSDA-b-PEG'in ^1H -NMR spektrumu

Sentezlenen PSDA'ların sulu çözeltilerinin çeşitli pH'larda UV-Vis spektrumları alındı ve spektrumlar Şekil 4.9'da verildi. HCl ile doplanmış asidik PSDA1 çözeltisi için, 600, 490 ve 900 nm'de absorpsiyon bantları görüldü. Bunlar sırasıyla kuionid diimino birimlerindeki eksiton geçişlerinden, polaron ve bipolaron yapıardan kaynaklanmaktadır. 900 nm'deki bandın geniş ve yaygın olması, elektron delokalizasyonuna işaretler. UV spektrumlarında, 490 nm deki absorpsiyon pikinin indirgenmiş form olan PSDA3'ün nötral ve bazik çözeltileri hariç, hiçbir pH değerinde kaybolmadığı, oysa 900 nm'deki bandın asidik çözeltilerde ortaya çıktığı diğer pH'lerde kaybolduğu görülmektedir. Bu, prepolimerlerin hepsinin asit ile doplanabildiğini, nötralleştirildiğinde dedoplandığını dolayısıyla elektronik iletkenliğinin azaldığını göstermektedir. Polaron yapısına ait 490 nm'deki absorpsiyon bandının indirgenmiş formun bazik ve nötral formları dışında her çözeltide görülmesi, prepolimerlerdeki polaronların çok kararlı olduğunu, oysa 900 nm'deki bipolaron bandının asidik çözeltilerde ortaya çıkıp diğerlerinde kaybolması, bipolaronların asidik doplama ile ortaya çıktığını göstermektedir.



Şekil 4. 9 PSDA1-2-3'ün sulu çözeltilerinin çeşitli pH'lerde UV-vis spektrumları

4.2 Prepolimerlerin ve Blok Kopolimerin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi

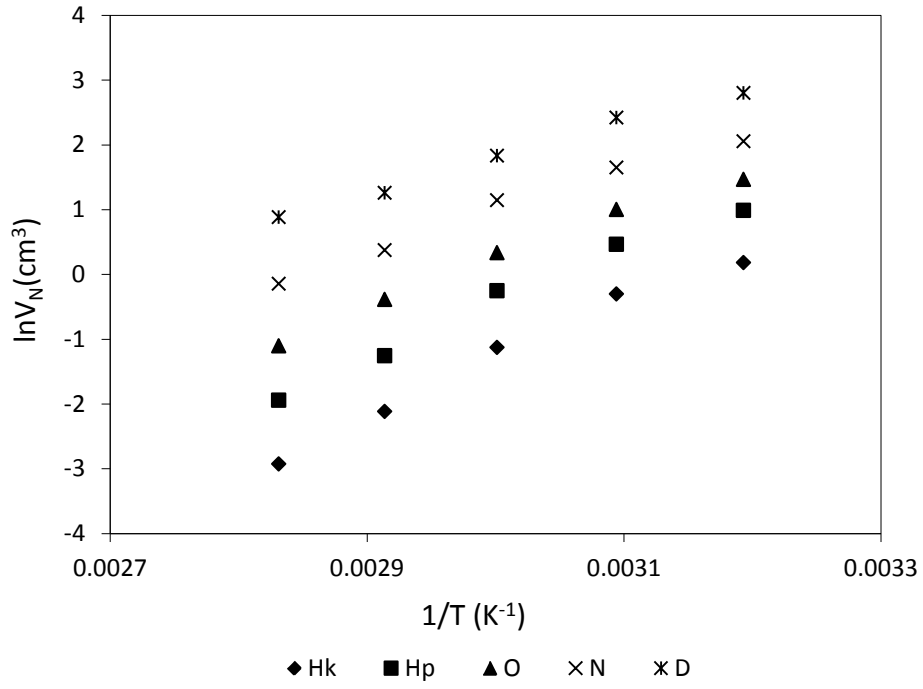
Bu çalışmada sentezlenen PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG, CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış hallerinin dispersif yüzey enerjileri ve yüzey asitlik ve bazlık sabitleri belirlendi. Öncelikle hazırlanan kolonlardan 30–80 °C arasındaki sıcaklıklarda 10 °C aralıklarla nonpolar (hekzan, heptan, oktan, nonan, dekan) ve polar (diklorometan, kloroform, aseton, tetrahidrofuran, etil asetat) çözücüler geçirilerek net alıkonma hacimleri hesaplandı. Çizelge 4.1'de PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve aynı zamanda CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış hallerinin net alıkonma hacimleri verildi.

PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG, CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış halleri için çözücülerin $\ln V_N$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişimini gösteren, polar çözücülerin ve alkanların alıkonma diyagramları sırasıyla Şekil 4.10-4.23'de verildi. Grafikler incelendiğinde $\ln V_N$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin doğrusal olduğu görüldü.

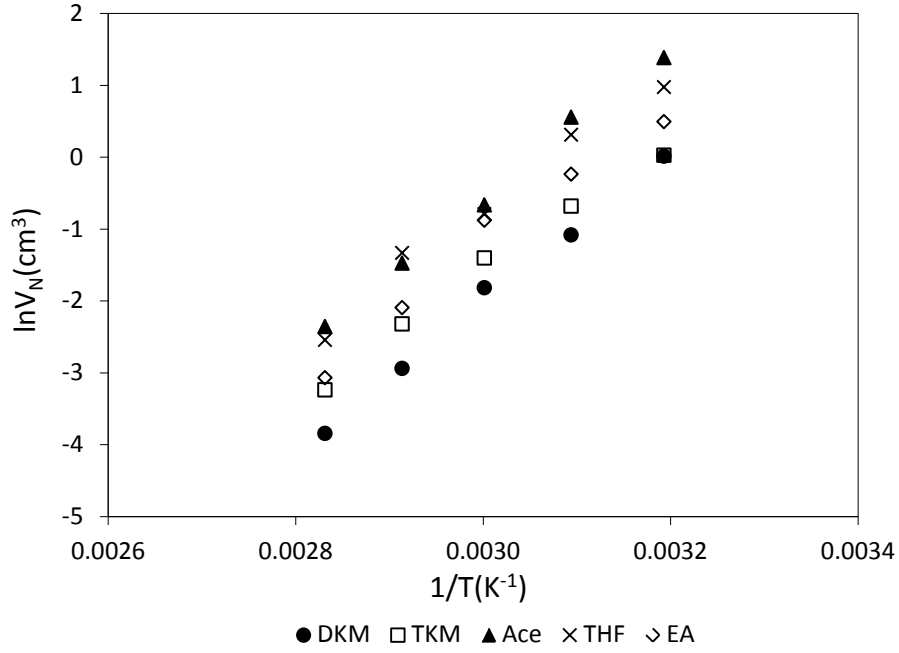
Çizelge 4. 1 Alkanların ve polar çözücülerin PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerinde 30–80 °C de net alıkonma hacimleri

$V_N (\text{cm}^3)$								
Çözücü	t(°C)	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO_3	CaCO_3 / PSDA-b-PEG	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / PSDA-b-PEG
Hk	30	--	0,67	0,58	0,60	0,74	1,87	3,78
	40	1,20	0,52	0,41	0,38	0,46	1,22	2,66
	50	0,88	0,25	0,32	0,30	0,32	0,85	1,87
	60	0,38	0,19	0,23	0,25	0,23	0,58	1,40
	70	0,12	0,16	0,18	0,18	0,16	0,45	1,09
	80	0,05	0,10	0,14	0,13	0,12	0,37	0,91
Hp	30	--	1,92	1,50	1,30	1,50	4,66	11,70
	40	1,05	1,14	0,83	0,93	0,98	2,61	7,82
	50	1,59	0,70	0,62	0,54	0,64	1,79	4,73
	60	1,24	0,33	0,44	0,39	0,43	1,17	3,75
	70	0,29	0,23	0,32	0,26	0,31	0,98	2,23
	80	0,14	0,17	0,21	0,19	0,21	0,75	1,61
O	30	--	5,94	4,97	3,57	4,69	12,74	31,07
	40	3,69	3,09	2,69	1,96	2,72	7,99	19,26
	50	3,35	1,72	1,79	1,26	1,65	5,25	13,46
	60	2,13	1,12	1,09	0,93	1,03	3,60	9,06
	70	0,45	0,76	0,70	0,52	0,67	2,58	6,31
	80	0,33	0,53	0,53	0,38	0,45	1,79	4,04
N	30	--	14,93	12,36	8,56	13,12	32,45	68,03
	40	7,80	8,75	7,66	4,47	8,27	19,26	53,57
	50	5,21	5,19	4,61	3,22	4,99	13,14	36,68
	60	3,97	3,36	3,09	2,03	3,08	7,81	22,84
	70	1,22	2,11	1,94	1,10	2,07	5,60	16,59
	80	0,95	1,33	1,31	0,82	1,34	4,22	11,57
D	30	--	51,65	37,15	19,01	39,81	94,07	240,24
	40	16,46	29,19	19,91	10,83	20,16	47,86	123,75
	50	12,47	14,78	12,50	6,63	12,31	28,13	74,60
	60	6,26	8,56	7,56	4,30	7,51	17,39	52,39

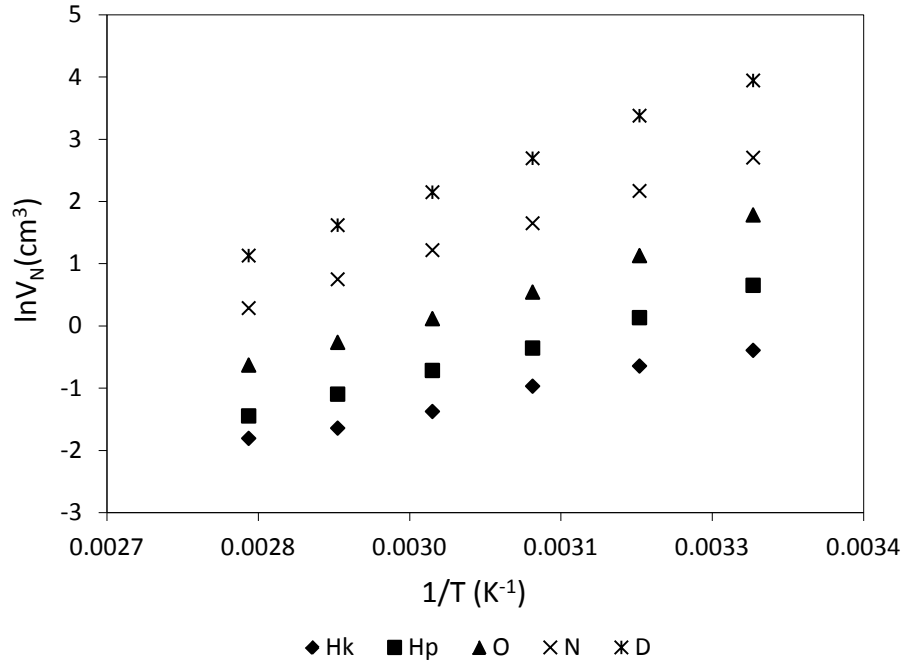
V_N (cm ³)								
Çözücü	t(°C)	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO ₃	CaCO ₃ / PSDA-b-PEG	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂ / PSDA-b-PEG
D	70	3,57	5,04	4,13	2,81	4,28	12,57	29,02
	80	2,51	3,09	2,89	1,78	2,74	8,25	21,03
DKM	30	--	2,99	7,27	0,53	1,12	1,93	2,52
	40	1,01	2,25	4,85	0,40	0,80	1,38	1,98
	50	0,34	1,76	3,43	0,29	0,53	1,05	1,35
	60	0,16	1,30	2,45	0,23	0,38	0,77	1,03
	70	0,05	1,03	1,85	0,18	0,28	0,60	0,75
	80	0,02	0,85	1,35	0,13	0,19	0,46	0,57
TKM	30	--	2,14	17,29	0,91	1,44	3,68	4,72
	40	1,03	1,21	11,04	0,60	0,99	2,55	3,52
	50	0,51	0,79	7,38	0,43	0,67	1,83	2,32
	60	0,25	0,44	5,23	0,29	0,45	1,27	1,79
	70	0,10	0,27	3,46	0,21	0,32	0,95	1,30
	80	0,04	0,18	2,48	0,15	0,23	0,70	0,89
Ace	30	--	9,22	4,85	1,06	1,58	5,36	4,62
	40	3,99	5,04	3,31	0,78	1,10	3,58	3,51
	50	1,74	3,20	2,51	0,59	0,71	2,57	2,49
	60	0,51	2,17	1,81	0,42	0,52	1,80	1,92
	70	0,25	1,51	1,50	0,32	0,35	1,30	1,49
	80	0,09	1,15	1,06	0,25	0,26	0,86	1,12
THF	30	--	2,20	7,24	1,42	1,31	6,81	6,23
	40	2,65	1,36	4,21	1,03	0,85	4,76	4,47
	50	1,37	0,78	3,23	0,72	0,58	3,37	3,09
	60	0,45	0,54	2,31	0,52	0,39	2,15	2,22
	70	0,26	0,39	1,63	0,37	0,26	1,70	1,64
	80	0,08	0,26	1,14	0,28	0,17	1,30	1,20
EA	30	--	1,59	6,31	1,55	2,02	8,39	8,32
	40	1,64	1,01	4,11	1,10	1,30	5,08	6,01
	50	0,79	0,73	2,92	0,81	0,86	3,61	4,35
	60	0,42	0,50	2,07	0,60	0,55	2,80	3,25
	70	0,12	0,36	1,53	0,45	0,39	2,09	2,30
	80	0,05	0,23	1,14	0,31	0,28	1,83	1,88



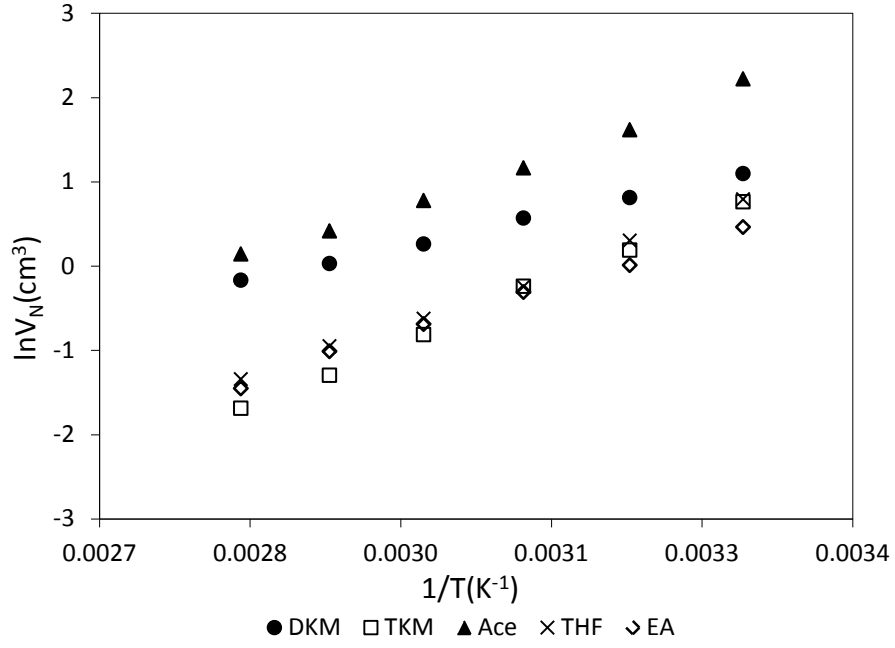
Şekil 4. 10 PSDA1 üzerinde alkanların 40–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



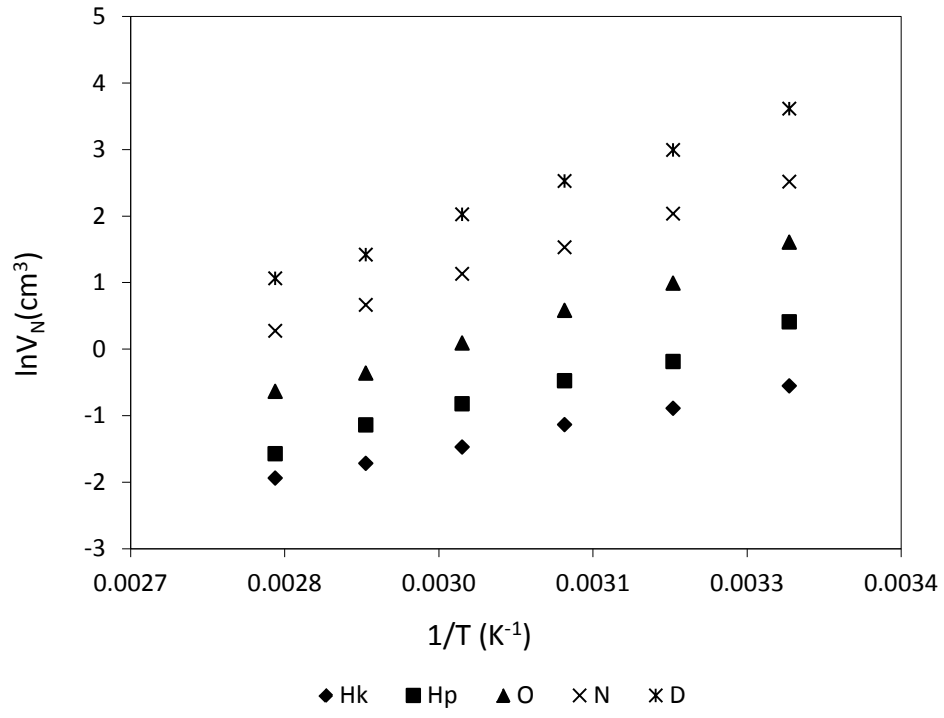
Şekil 4. 11 PSDA1 üzerinde polar çözücülerin 40–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



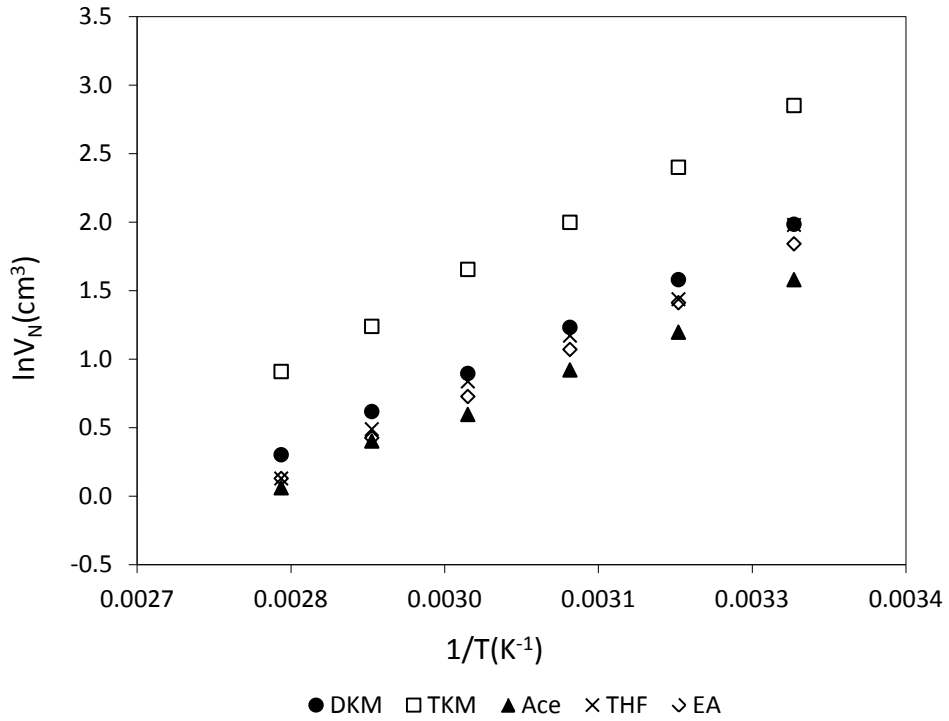
Şekil 4. 12 PSDA2 üzerinde alkanların 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



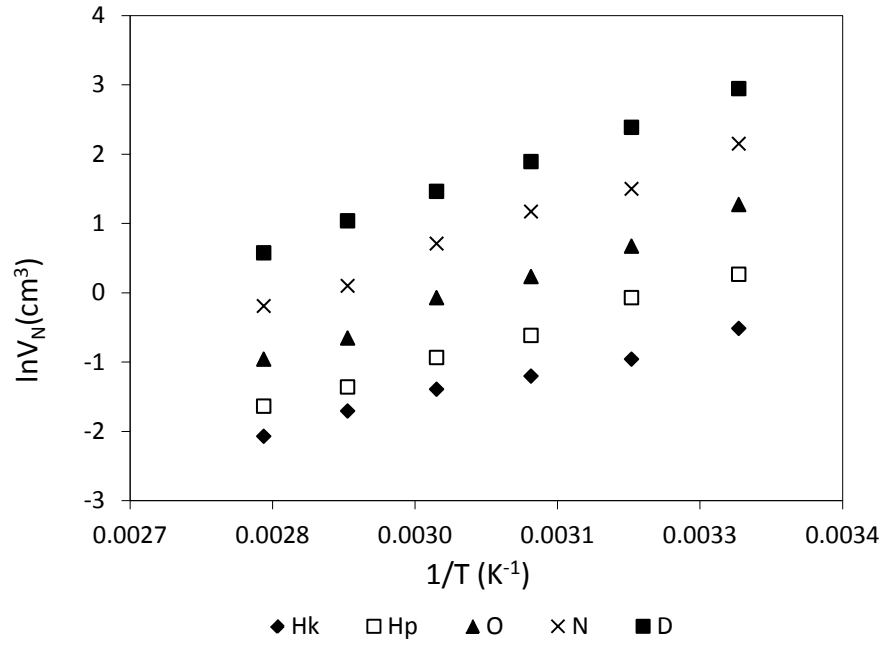
Şekil 4. 13 PSDA2 üzerinde polar çözücülerin 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



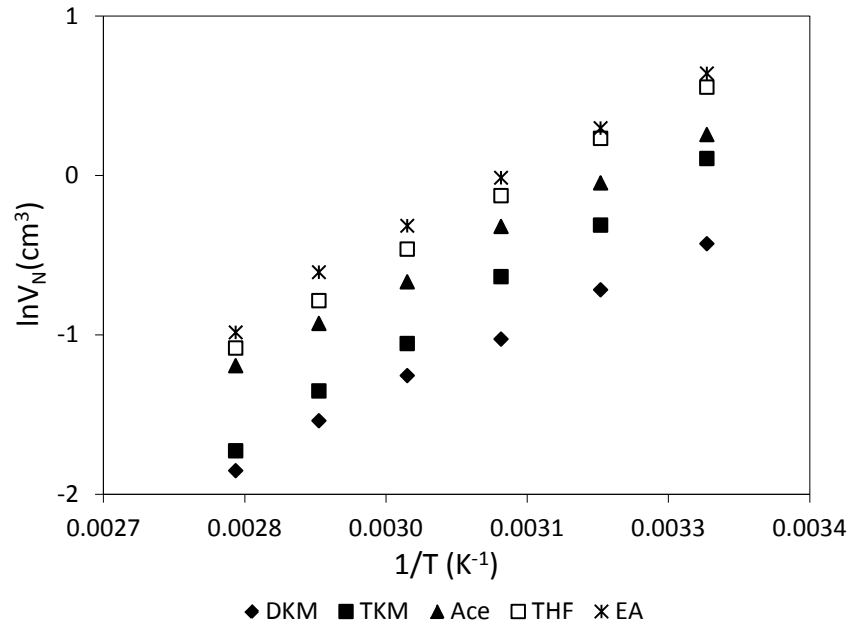
Şekil 4. 14 PSDA-b-PEG üzerinde alkanların 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



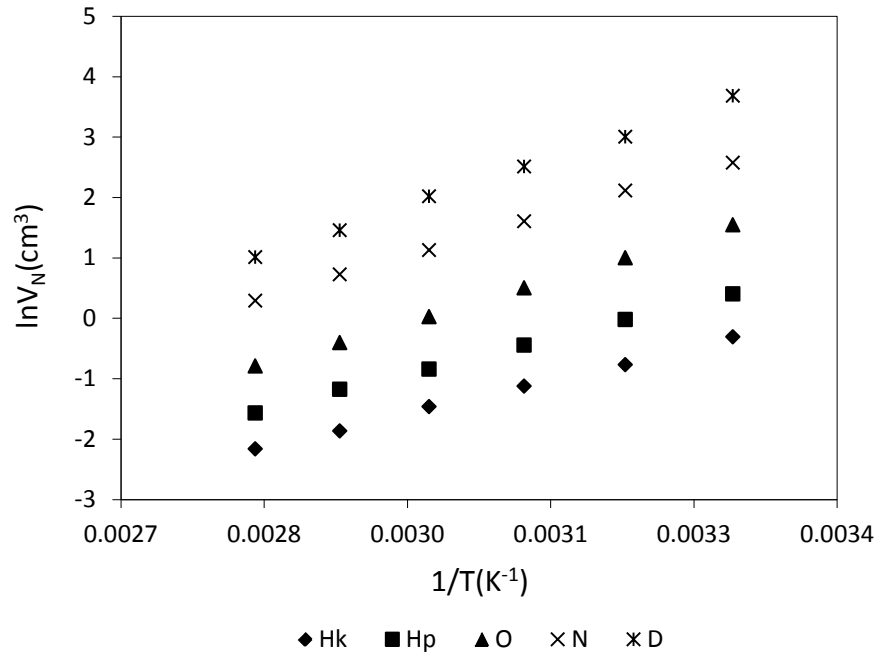
Şekil 4. 15 PSDA-b-PEG üzerinde polar çözücülerin 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



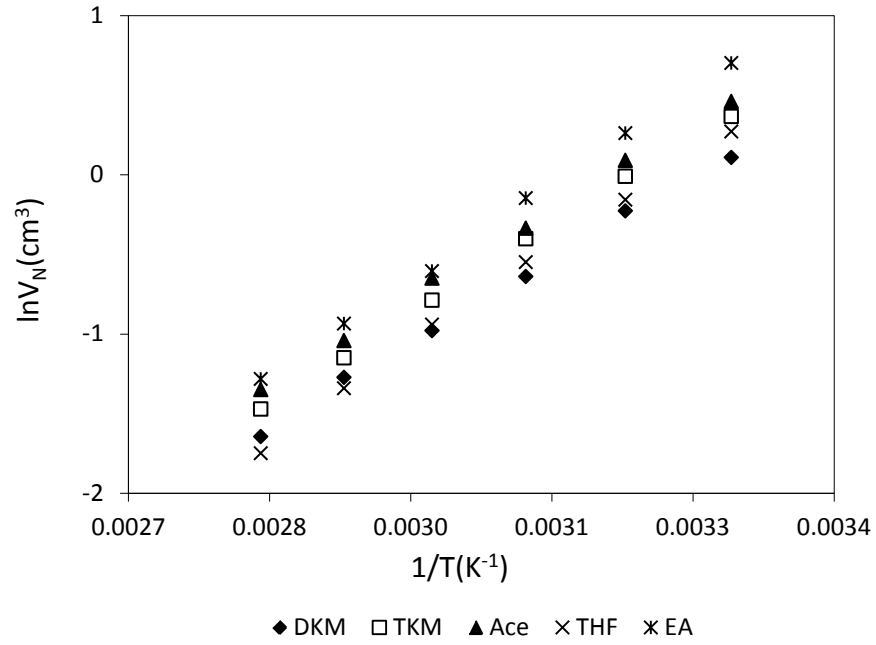
Şekil 4. 16 CaCO_3 üzerinde alkanların 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



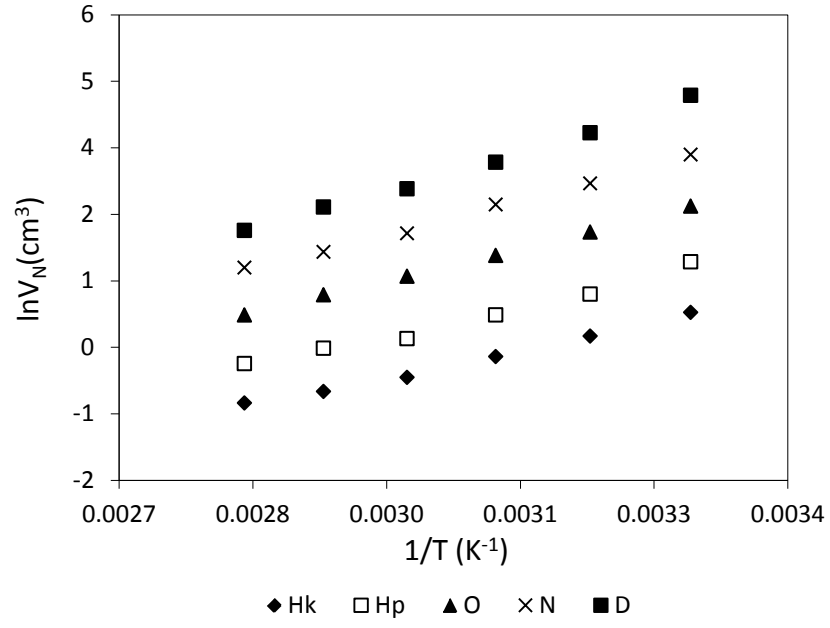
Şekil 4. 17 CaCO_3 üzerinde çalışılan polar çözücülerin 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



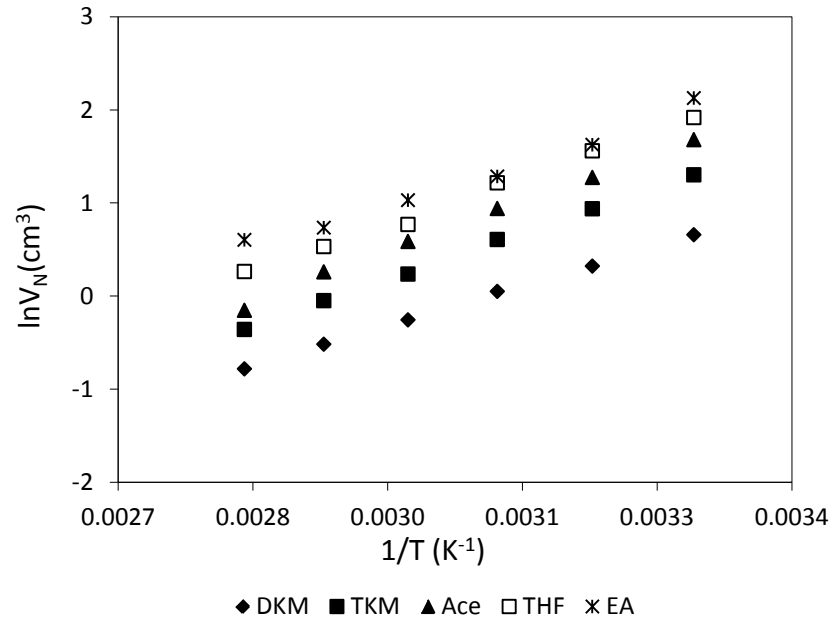
Şekil 4. 18 $\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$ üzerinde alkanların 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı



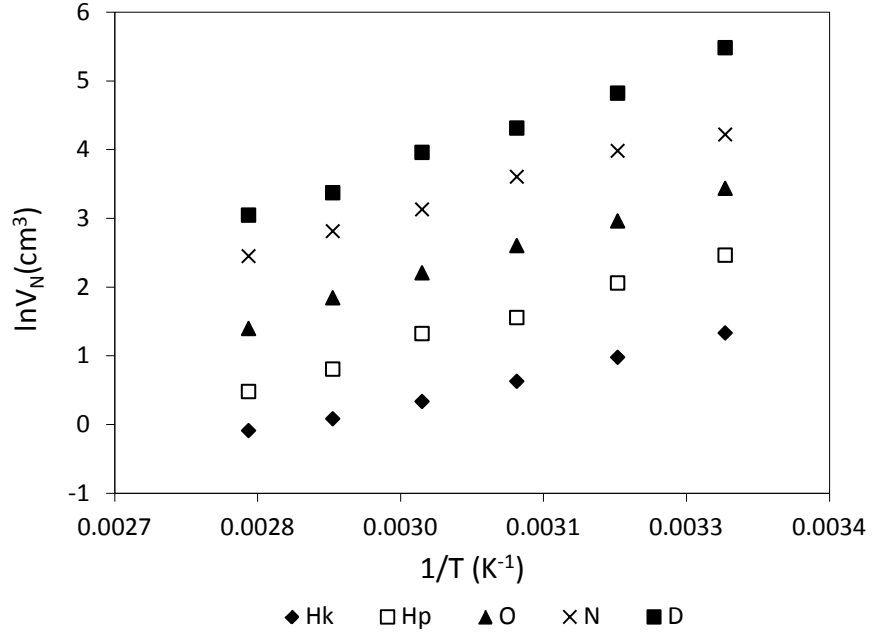
Şekil 4. 19 $\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$ üzerinde polar çözücülerin 30–80 $^{\circ}\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramı



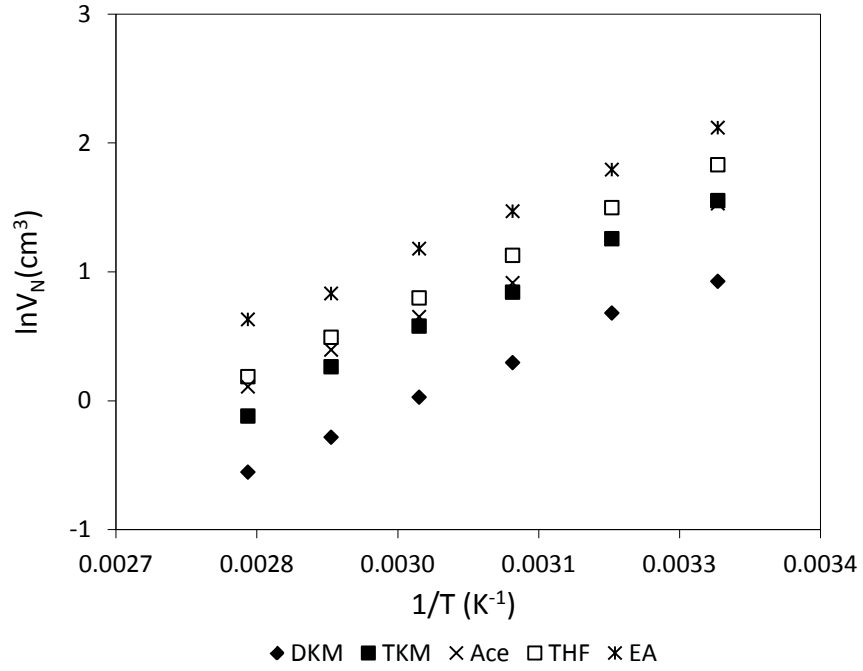
Şekil 4. 20 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerinde alkanların 30-80 °C aralığında alıkonma diyagramı



Şekil 4. 21 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerinde polar çözücülerin 30-80 °C aralığında alıkonma diyagramı



Şekil 4. 22 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG üzerinde alkanların 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı



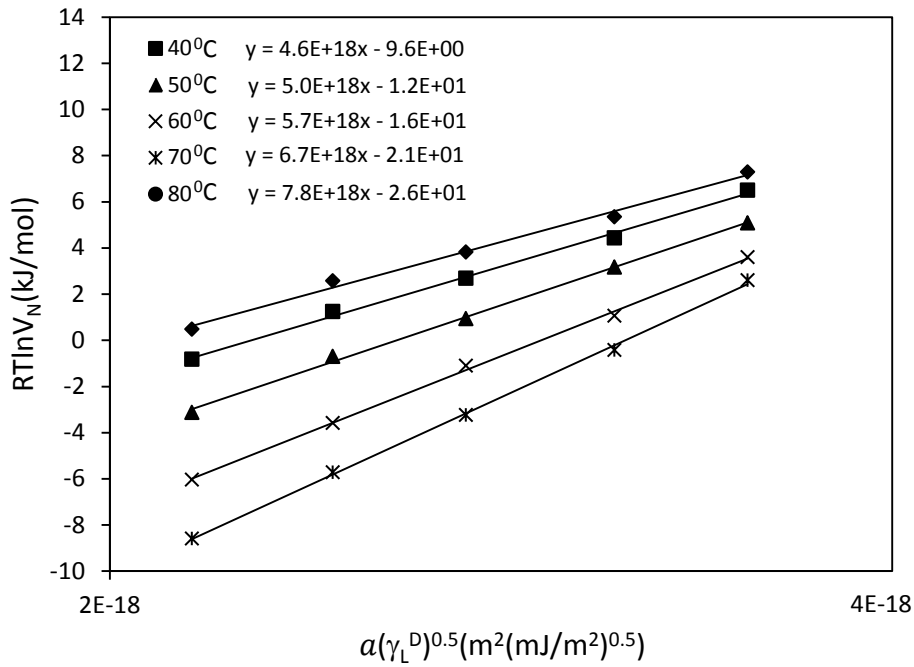
Şekil 4. 23 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG üzerinde polar çözücülerin 30–80 °C aralığında alıkonma diyagramı

4.2.1 Dispersif Yüzey Enerjileri

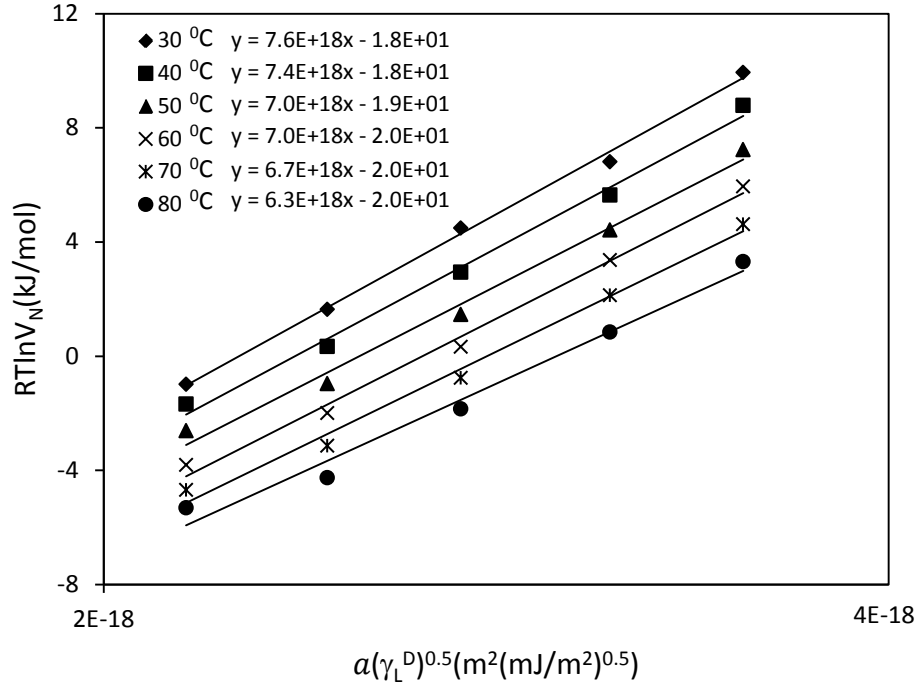
PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin dispersif yüzey enerjileri Schultz-Lavielle ve Dorris-Gray yöntemlerine göre iki ayrı yolla hesaplandı.

4.2.1.1 Schultz - Lavielle Yöntemine Göre γ_S^D Değerleri

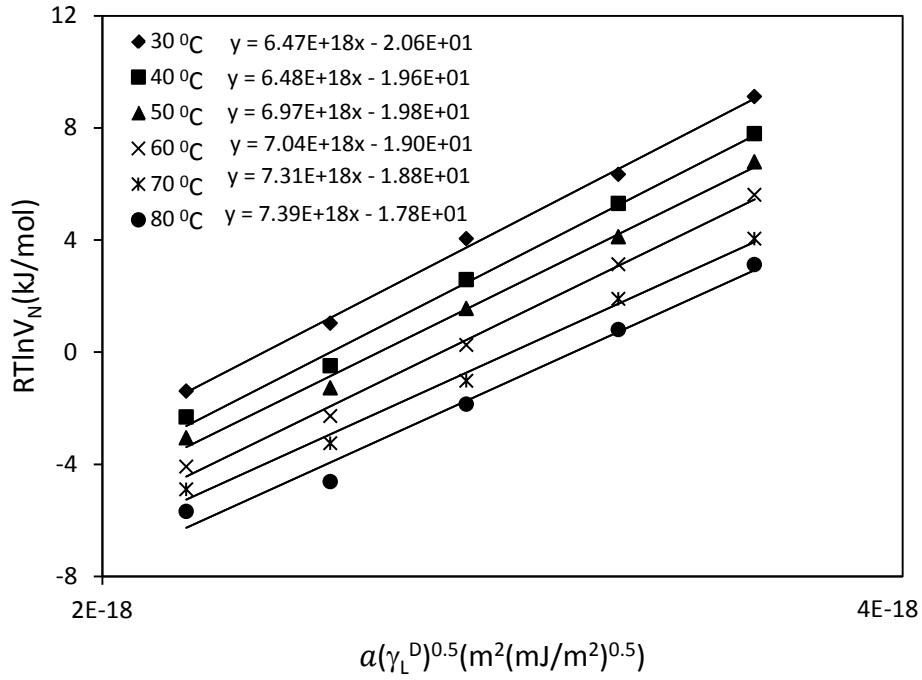
Schultz ve Lavielle [159] tarafından önerildiği şekilde, kullanılan problemlerin temas alanları ve yüzey gerilimleri kullanılarak, alkanların referans doğrusunun eğiminden γ_S^D değerleri (2.32) eşitliğine göre hesaplandı. Çalışılan her bir sıcaklık için elde edilen grafikler Şekil 4.24-4.30'da ve bu grafiklerden hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.2'de verildi.



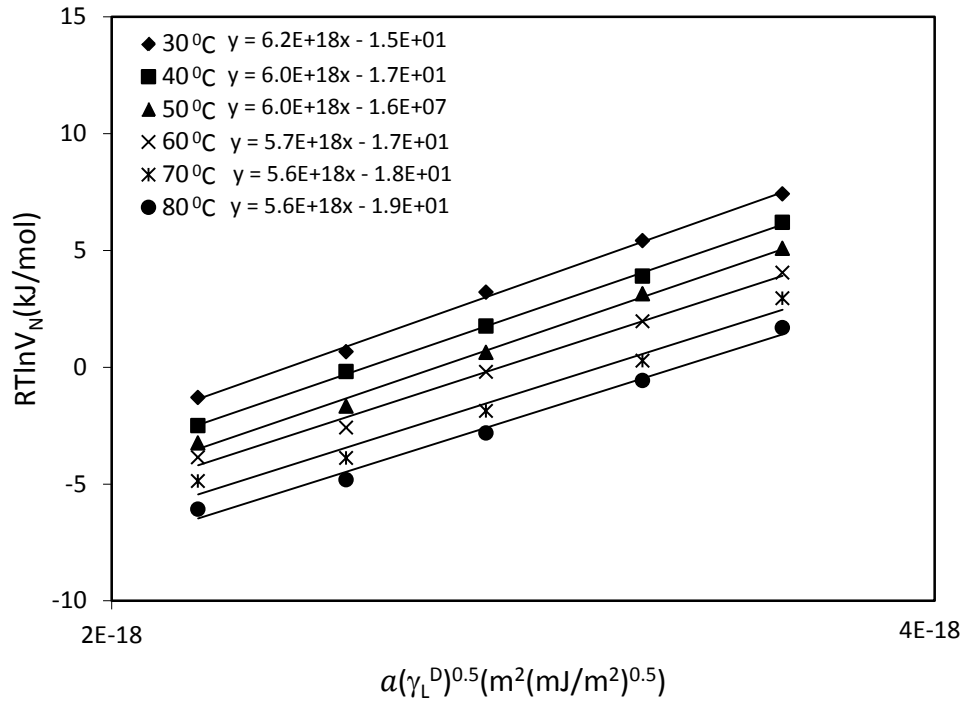
Şekil 4. 24 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA1 için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



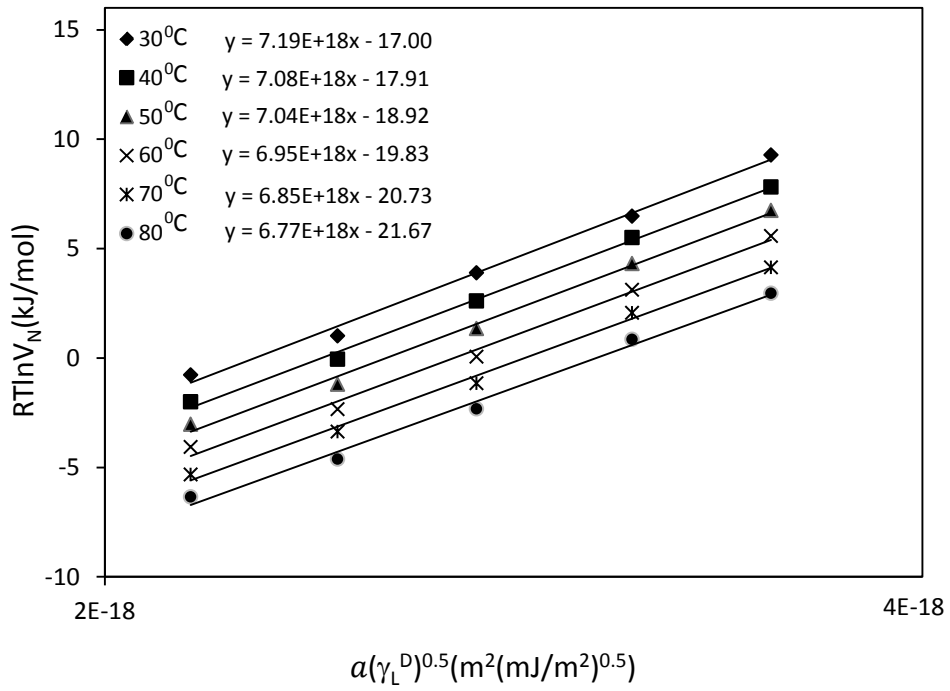
Şekil 4. 25 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA2 için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



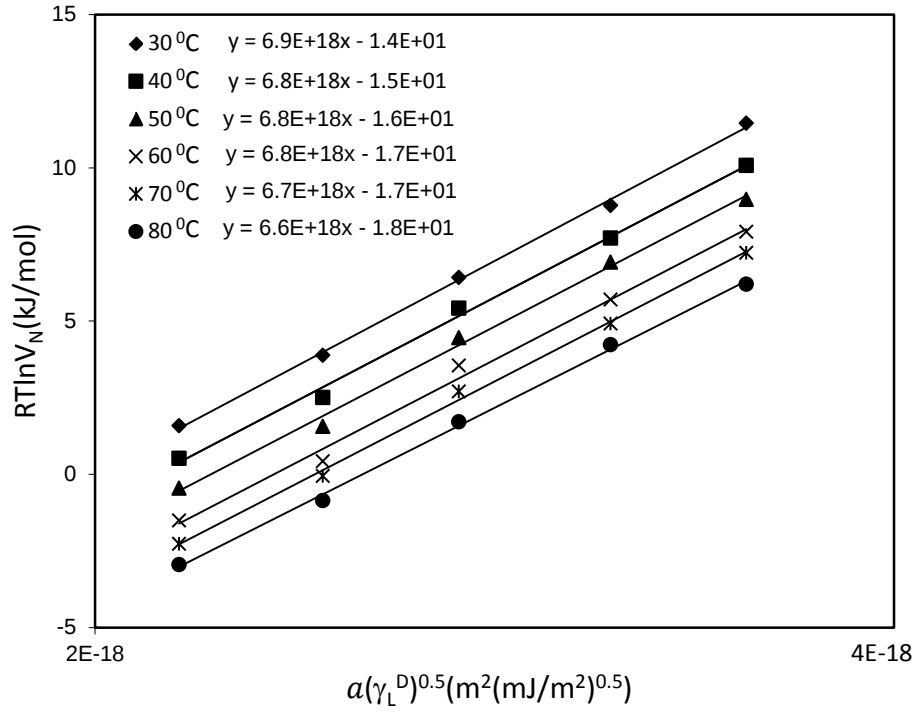
Şekil 4. 26 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA-b-PEG için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



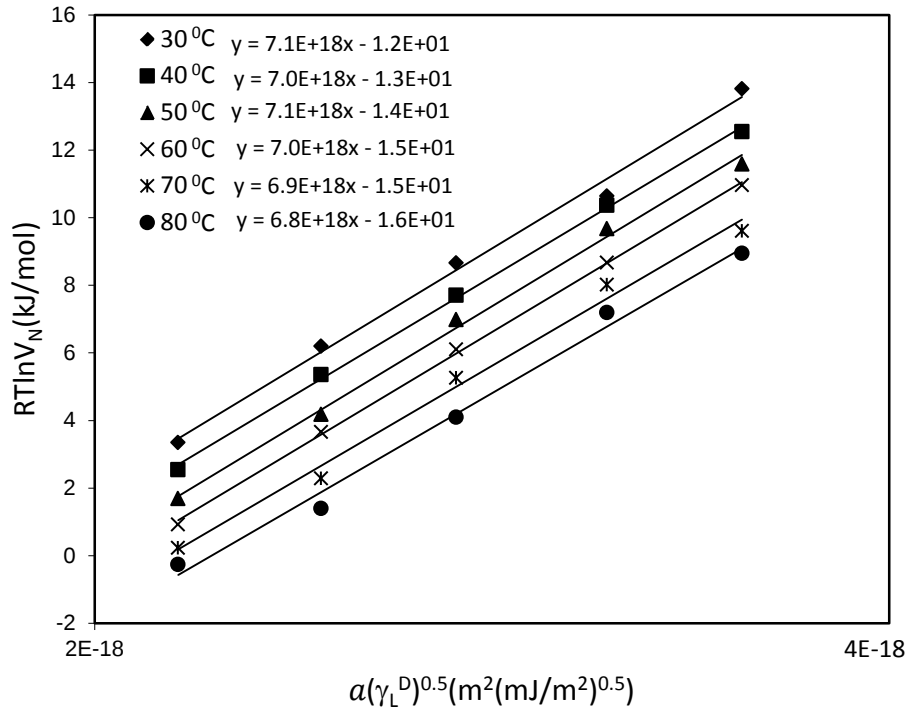
Şekil 4. 27 Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



Şekil 4. 28 Çalışılan sıcaklıklarda $\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$ için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



Şekil 4. 29 Çalışılan sıcaklıklarda $Ca_3(PO_4)_2$ için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği



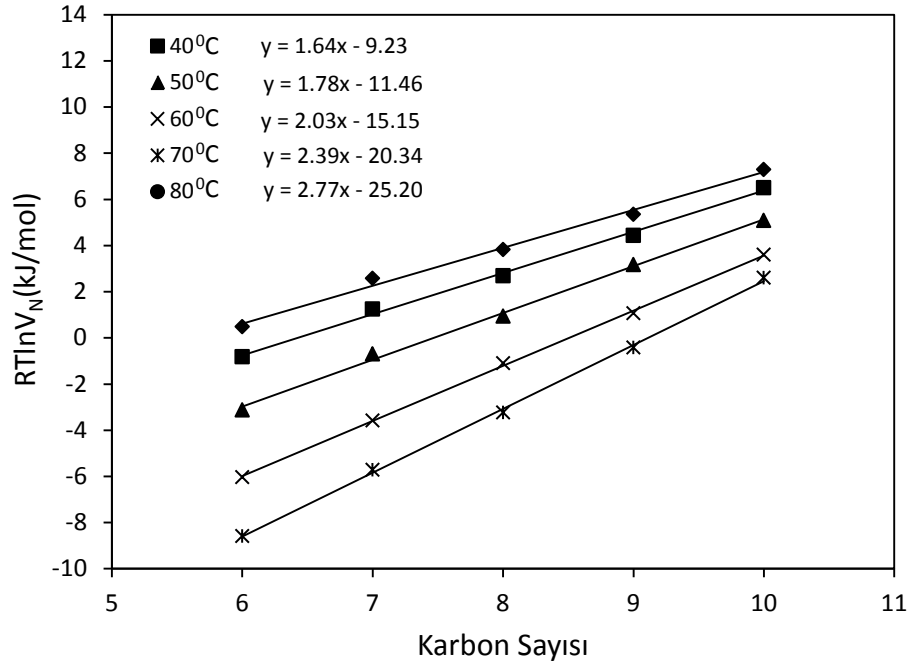
Şekil 4. 30 Çalışılan sıcaklıklarda $Ca_3(PO_4)_2 /PSDA-b-PEG$ için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği

Çizelge 4. 2 Çeşitli sıcaklıklarda, PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin blok Schultz-Lavielle yöntemine göre hesaplanmış dispersif yüzey enerjileri, γ_S^D (mJ/m^2)

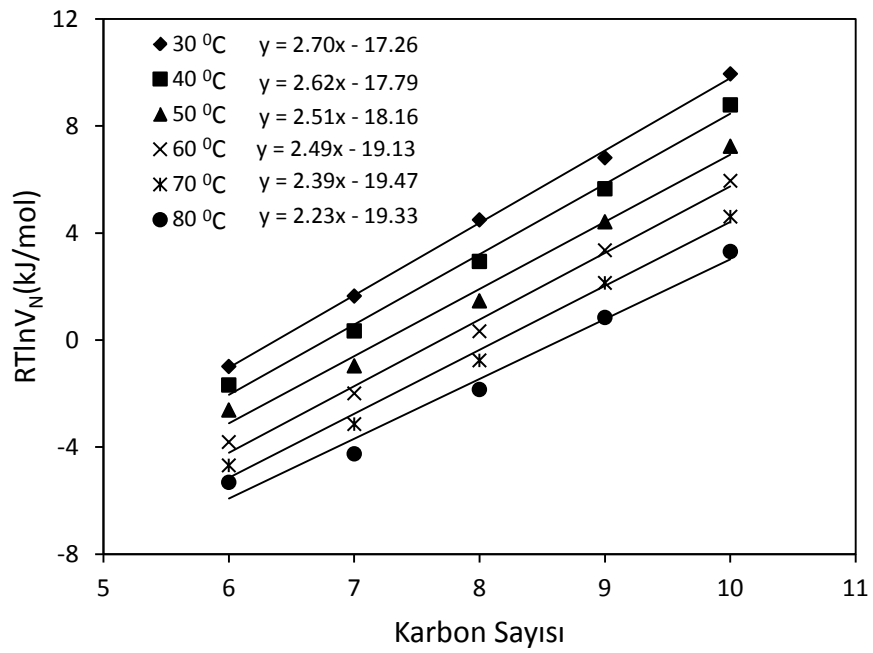
γ_S^D (mJ/m^2)							
$t(^{\circ}\text{C})$	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO_3	$\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{PSDA-b-PEG}$
30	--	39,75	37,66	26,81	35,59	32,99	34,96
40	14,65	37,45	36,82	25,13	34,59	32,11	34,08
50	17,30	34,25	34,20	25,05	34,17	31,83	34,84
60	22,40	33,69	33,48	22,58	33,34	31,60	34,26
70	31,09	31,05	28,97	21,36	32,37	31,22	32,61
80	41,63	27,18	28,90	21,30	31,62	29,76	31,95

4.2.1.2 Dorris - Gray Yöntemine Göre γ_S^D Değerleri

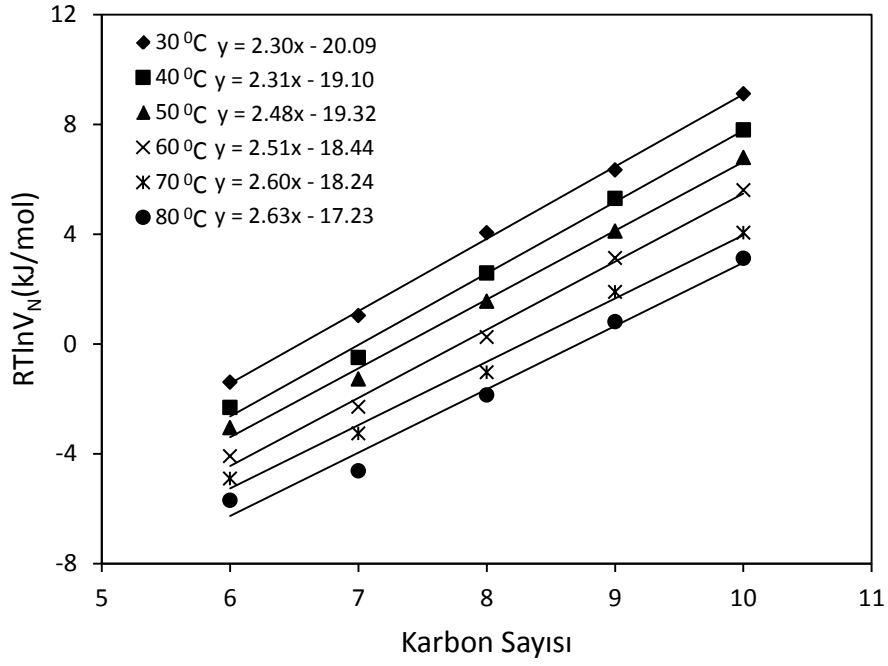
Dorris ve Gray'in önerdiği şekilde [160] alkanların karbon sayısı ile $RT\ln V_N$ arasında çizilen doğrunun eğiminden bulunan ΔG_{CH_2} değerleri kullanılarak, γ_S^D değerleri eşitlik (2.33)'den hesaplandı. Alkanların karbon sayısı- $RT\ln V_N$ grafikleri Şekil 4.31-4.37'de ve bu grafiklerden yararlanarak hesaplanan γ_S^D değerleri Çizelge 4.3'de verildi.



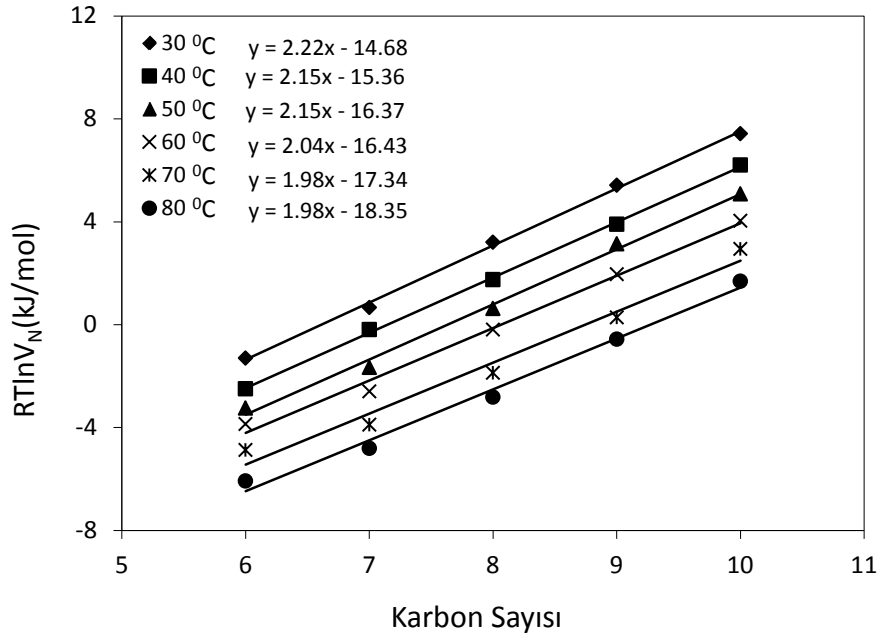
Şekil 4. 31 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA1 için $RT\ln V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği



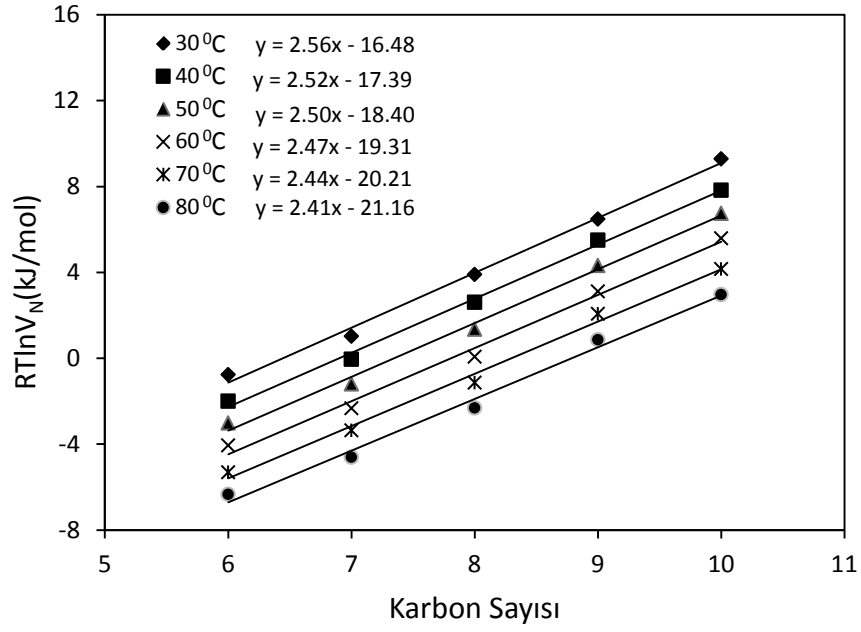
Şekil 4. 32 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA2 için $RT\ln V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği



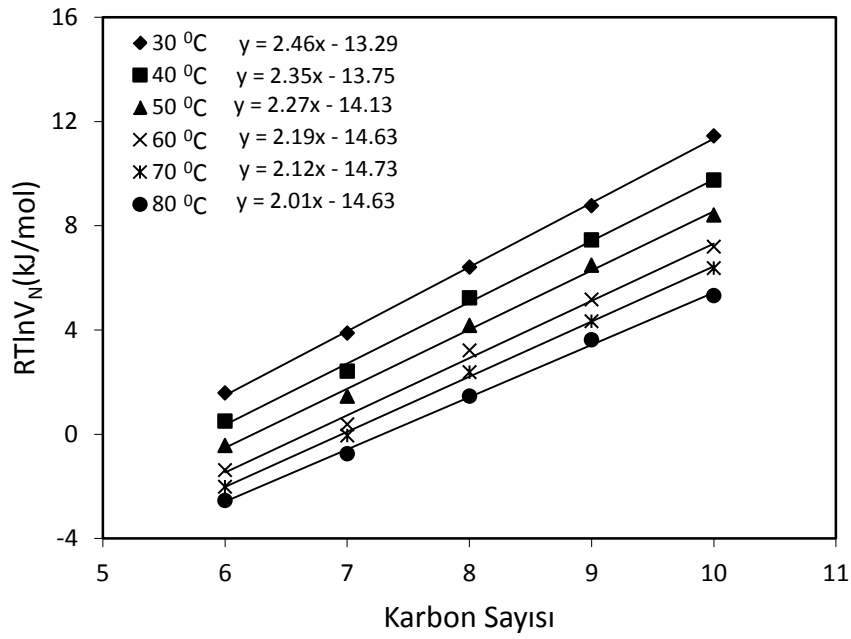
Şekil 4. 33 Çalışılan sıcaklıklarda PSDA-b-PEG için $RT\ln V_N$ -Alkanların karbon sayısı grafiği



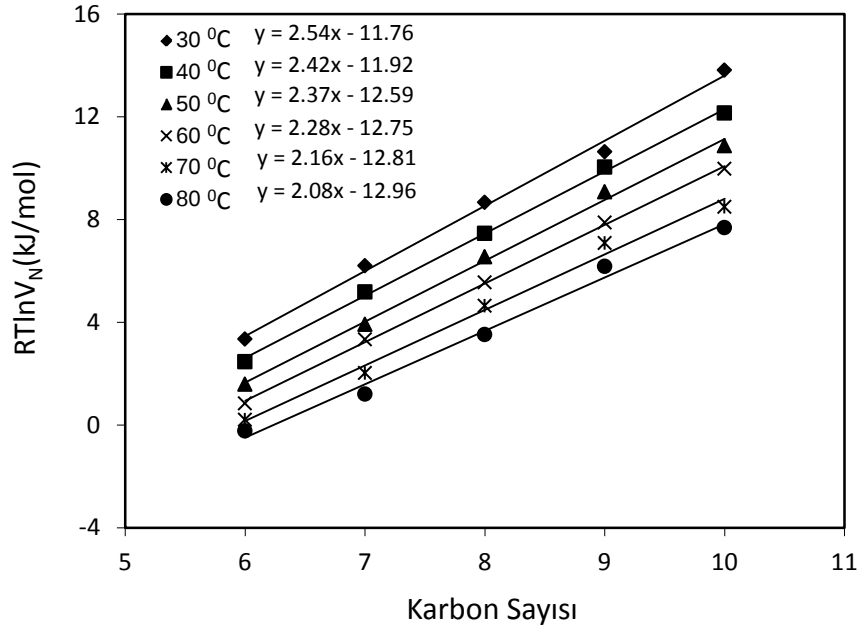
Şekil 4. 34 Çalışılan sıcaklıklarda CaCO_3 için $RT\ln V_N$ -Alkanların karbon sayısı grafiği



Şekil 4. 35 Çalışılan sıcaklıklarda $\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$ için RTlnV_N –Alkanların karbon sayısı grafiği



Şekil 4. 36 Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için RTlnV_N – Alkanların karbon sayısı grafiği



Şekil 4. 37 Çalışılan sıcaklıklarda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{PSDA-b-PEG}$ için $\text{RTln}V_N$ –Alkanların karbon sayısı grafiği

Çizelge 4. 3 Çeşitli sıcaklıklarda, PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanmış dispersif yüzey enerjileri, γ_S^D (mJ/m^2)

γ_S^D (mJ/m^2)							
$t(^{\circ}\text{C})$	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO_3	$\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{PSDA-b-PEG}$
30	--	39,99	37,88	26,94	35,78	33,17	35,18
40	14,97	38,28	37,62	25,68	35,31	32,84	34,79
50	17,98	35,57	35,55	26,01	35,48	33,09	36,19
60	23,65	35,58	35,38	23,88	35,21	33,45	36,21
70	33,47	33,39	31,12	22,99	34,76	33,62	35,06
80	45,60	29,76	31,65	23,33	34,57	32,59	34,94

Dispersif yüzey enerjisi, γ_S^D , bir maddenin elektron bulutunun polarize olabilme yeteneğini gösterir ve maddenin polarizabilitesi ile doğru orantılıdır. Maddedeki

atomların çekirdekleri, dış tabakasındaki elektronları ne kadar kuvvetle çekerse, o maddenin dispersif yüzey enerjisi o kadar düşük olur [170].

Her iki yolla bulunan yüzey enerjileri karşılaştırıldığında birbirine çok yakın sonuçlar verdiği görülmekle birlikte, Doris ve Gray tarafından önerilen metodun yüksek sıcaklıklarda biraz daha yüksek yüzey enerjileri verdiği görüldü.

Çizelge 4.2 ve 4.3 den, PSDA1 dışında çalışılan maddelerin yüzey enerjilerinin, organik maddeler için beklenen 30-35 mJ/m² mertebesinde olduğu ve beklendiği gibi sıcaklıkla azaldığı görüldü. PSDA1'in dispersif yüzey enerjisinin ise, düşük sıcaklıklarda diğer polimerlerden daha düşük olduğu ve sıcaklıkla artarak, diğer polimerlerden daha yüksek değerlere ulaştığı görüldü. Bu, oksitlenmiş ve HCl ile asit doplanmış halde sentezlenmiş olan PSDA1'in yapısında pozitif yüklü bipolaronların bulunması ile açıklanabilir. PSDA1'in sulu çözeltisi asidik, PSDA2 ve blok kopolimerin sulu çözeltileri ise nötraldir. Uv-vis. spektrumlarından da görüldüğü gibi, asidik ortamda polimerler asit doplanmakta ve yapılarında pozitif yüklü bipolaronlar oluşmaktadır. Pozitif yük, polimerin yüzeyinde elektron yoğunluğunun azalmasına, geriye kalan elektronların çekirdek tarafından daha kuvvetle çekilmesine ve atomların polarizabilitelerinin azalmasına, dolayısıyla dispersif yüzey enerjisinin de azalmasına yol açmaktadır. Sıcaklık arttıkça moleküler hareketler ve pozitif yükün delokalizasyonu arttığı için, çekirdek ile dış tabaka elektronları arasındaki çekim kuvvetinin etkisinin azaldığı ve polarizabilitenin arttığı söylenebilir. p-tipi yarı iletkenlik gösteren PSDA1 in elektronik iletkenliği, sıcaklıkla artmakta ve bu da pozitif yüklerin, sıcaklıkla daha hareketli hale geldiğini yani delokalizasyonunun arttığını göstermektedir. Ayrıca, pozitif yüklere sahip, okside haldeki zincirler birbirlerini iterek daha geniş hacim kaplayacak bir konformasyonu tercih ettikleri için PSDA1'in elektron yoğunluğu, yüksüz olan diğer polimerlere göre daha düşük olmalıdır. Literatürdeki çalışmalarda, iletken polimerlerden olan polianilin'in yüzey enerjisinin, 68–58 °C arasında 87,3-89 mJ/m² olarak [66], iletken olmayan polianilin-emeraldin baz formunun, 140 ile 170 °C arasında, 29,13 den 94,05 mJ/m² e düzgün olarak arttığı, doplanmış iletken olan polianilin-HEBSA formunun ise 80-130 °C arasında 150,24 den 74,27 mJ/m² ye azaldığı [69] bulunmuştur. Sülfolanmış polianilin'in yüzey enerjisini tayin eden bir çalışmaya ise rastlanmamıştır. Literatür çalışmaları ile görülen uyumsuzluğun birçok nedeni olabilir.

Örneğin literatürdeki çalışmalarda amorf maddeler kullanılmıştır, oysa PSDA örnekleri iyonik, dolayısıyla kristalin yapıdadırlar. Ayrıca sülfolan polianilinlerin iletkenliklerinin hem asidik hem de bazik ortamda diğer polianilinlerden farklı olduğu rapor edilmiştir [171].

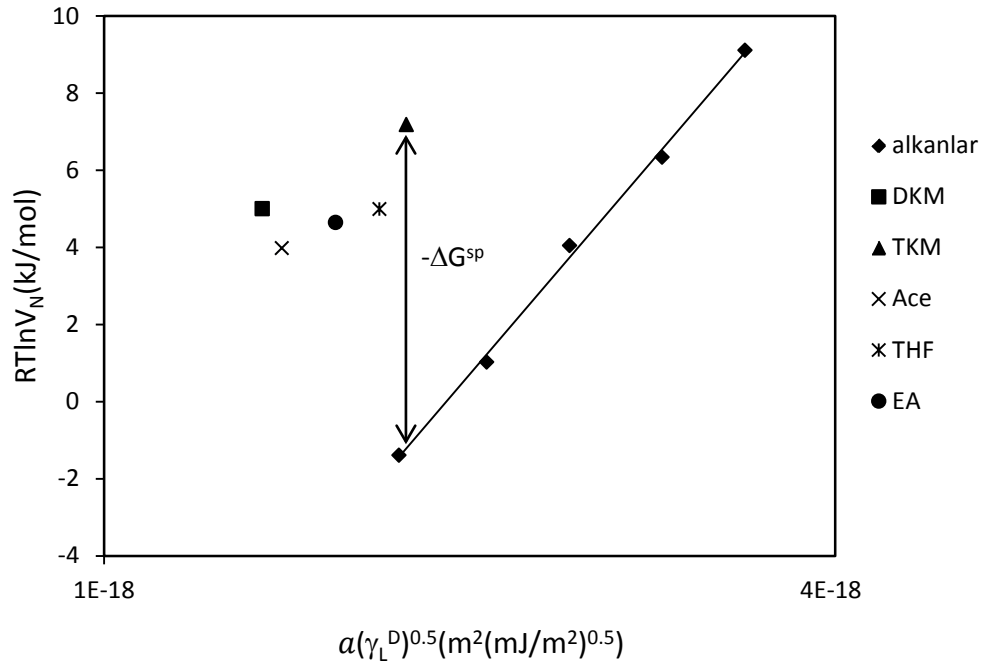
Literatürde organik maddelerin dispersif yüzey enerjisi $20-40 \text{ mJ/m}^2$ olarak verilmektedir [62], [172]. PSDA2 ve PSDA-b-PEG'in dispersif yüzey enerjilerinin bu aralıkta olduğu görülmektedir. PSDA2'nin ve PSDA-b-PEG'in dispersif yüzey enerjileri, beklendiği gibi, artan sıcaklıkla azalmaktadır. Polimerlerin γ_s^D değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı yapılan çalışmalarda da görülmüştür.

Literatürde, CaCO_3 'ün yüzey enerjisinin, kaplanmamış ve bir madde ile kaplanmış halde, TKG ile tayin edildiği çeşitli çalışmalar vardır. Bu çalışmalarda kaplanmamış CaCO_3 'ün yüzey enerjisi, 100°C de şartlandırıldığında, $42-45 \text{ mJ/m}^2$ dolaylarında bulunmuştur [173], [174]. Yüzey enerjisi %1 stearik asit ile kaplandığında 25 mJ/m^2 ye düşmüştür. Bu çalışmada bulunan yüzey enerjisinin daha düşük olmasının nedeni, CaCO_3 partiküllerinin daha büyük kristaller oluşturmuş olması veya yüzey adsorpsiyonu, özellikle su ile yüzey enerjisini düşürmüş olması olabilir. CaCO_3 'ün yüzeyi PSDA-b-PEG ile kaplandığında yükselmekte ve hemen hemen blok kopolimerinkine eşit olmaktadır. Bu da CaCO_3 partiküllerinin yüzeyinin tamamen blok kopolimer ile kaplandığını göstermektedir. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, PSDA-b-PEG ile kaplandığında yüzey enerjisi biraz yükselmekte blok kopolimerinkine yaklaşmaktadır.

4.2.2 Asitlik-Bazlık Sabitleri

4.2.2.1 $-\Delta G^{\text{sp}}$ Değerlerinin Hesaplanması

$-\Delta G^{\text{sp}}$ değerlerinin hesaplanmasında eşitlik (2.35) kullanıldı. Şekil 4.38'de gösterildiği gibi alkanlara ait doğru ile polar çözücülerin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o çözücüye ait $-\Delta G^{\text{sp}}$ değeri bulundu. PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için bulunan değerler Çizelge 4.4'de verildi.



Şekil 4. 38 30 °C de PSDA-b-PEG için $RT\ln V_N - a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği

Çizelge 4. 4 PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için hesaplanan $-\Delta G^{\text{sp}}$ değerleri

$-\Delta G^{\text{sp}}$ (kJ/mol)								
Çözücü	t (°C)	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO_3	CaCO_3 / PSDA-b-PEG	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / PSDA-b-PEG
DKM	30	--	8,04	10,57	3,26	5,43	4,04	2,86
	40	1,93	8,28	10,83	3,45	5,64	4,28	3,01
	50	0,63	8,58	10,64	3,58	5,59	4,49	3,01
	60	1,10	8,85	10,82	3,37	5,65	4,68	2,97
	70	1,31	8,99	10,65	3,59	5,80	4,58	2,86
	80	1,62	8,95	10,77	3,56	5,67	4,39	2,76
TKM	30	--	2,72	8,40	3,93	1,84	1,58	0,29
	40	-0,67	2,31	8,66	0,95	2,03	1,85	0,37
	50	-1,19	2,25	8,55	1,07	2,08	1,97	0,79
	60	-1,05	1,74	8,81	0,56	2,08	2,06	0,35
	70	-0,81	1,25	8,61	0,85	2,11	1,94	0,02
	80	-1,10	0,78	8,74	0,65	2,19	1,76	1,44

$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)								
Çözücü	t (°C)	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO ₃	CaCO ₃ /PSDA-b-PEG	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂ / PSDA-b-PEG
Ace	30	--	10,27	8,96	4,49	5,74	6,06	3,94
	40	5,03	9,79	9,25	4,72	5,90	6,21	3,94
	50	4,50	9,62	9,24	5,00	5,84	6,34	4,10
	60	3,76	9,71	9,43	4,55	6,00	6,48	4,14
	70	4,86	9,55	9,52	4,89	5,91	6,26	4,24
	80	5,26	9,36	9,55	5,05	5,99	5,71	4,16
THF	30	--	3,63	7,02	2,75	2,39	3,89	1,76
	40	2,21	3,42	6,96	3,03	2,42	4,22	1,76
	50	1,93	3,01	7,10	3,10	2,36	4,35	1,83
	60	1,20	3,04	7,32	2,83	2,42	4,27	1,72
	70	2,65	2,97	7,18	3,08	2,32	4,34	1,77
	80	1,70	2,48	7,16	3,15	2,12	4,31	1,66
EA	30	--	4,16	8,00	4,09	4,77	5,66	3,80
	40	1,80	3,98	8,21	4,28	4,79	5,62	3,80
	50	1,37	4,11	8,10	4,49	4,80	5,76	4,04
	60	1,97	4,11	8,27	4,26	4,60	6,22	4,05
	70	1,71	4,00	8,17	4,59	4,71	6,13	3,98
	80	1,56	3,29	8,32	4,44	4,70	6,50	4,19

$-\Delta G^{sp}$ ne kadar büyükse, çözücü, katı maddenin yüzeyine adsorplanmak için o kadar isteklidir. Çizelge 4.4'deki değerlere bakıldığında, PSDA1 yüzeyine tutunmak için Ace'nin çok daha istekli olduğu, fakat TKM'nin hiç istekli olmadığı adeta yüzeyden itildiği görülmektedir. Asidik özellikli TKM'nin, pozitif yüklü, dolayısıyla asidik özelliğe sahip olan PSDA1 yüzeyine tutunmak istememesi beklenen bir davranıştır. Bir diğer asidik özellikli çözücü olan DKM'nin $-\Delta G^{sp}$ değerleri ise, hemen hemen bazik özellikli THF'ninkilere yakın bulunmuştur. DKM ile TKM'nin dielektrik özellikleri, her ikisinin de DN değerleri sıfır olmasına rağmen, birbirinden epeyce farklıdır. TKM'nin dipol momenti ve dielektrik sabiti, sırasıyla 1,04 D ve 4,81 D iken, DKM'nin dipol momenti ve dielektrik sabiti, sırasıyla 1,60 D ve 6,02 D dir. Bu nedenle, pozitif yüklü PSDA1, dipol momenti

düşük olan TKM'yi çok fazla polarize edememiş fakat daha polar olan DKM'yi polarize etmiş; ortaya çıkan kısmi negatif yükler ile daha kuvvetli fiziksel bağlar oluşturmuştur. Dipol momentleri DKM'ninkine yakın olan EA ve THF'nin $-\Delta G^{sp}$ değerleri de DKM'ninkiler civarındadır. Dipol momenti çok yüksek olan Ace'nin, $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin de en yüksek olması, adsorpsiyonda dipol momentin büyüklüğünün çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Adsorpsiyona neden olan çekim kuvvetleri, PSDA1 in pozitif yüklerinin yarattığı elektrik alan tarafından polarize olmuş, bir başka deyişle, kısmi negatif ve kısmi pozitif yüklerinin mutlak değerleri artmış olan polar çözücüler durumunda daha yüksek olmaktadır. PSDA1'in amonyum hidroksit ile nötralleştirilmesi ile elde edilmiş olan PSDA2 durumunda da daha polar olan çözücülerin $-\Delta G^{sp}$ değerleri yüksektir. Asidik TKM ve bazik THF'nin $-\Delta G^{sp}$ değerleri ise daha düşüktür. PSDA2 sulu çözeltilerinde nötral olduğu için, hem pozitif hem de negatif yüklerinin olması yani amfoterik özellikte olması beklenmektedir. Amfoterik polimerin, dipol momenti daha yüksek olan çözücülerini daha fazla polarize ettiği ve bu nedenle adsorpsiyona neden olan çekim kuvvetlerini daha da arttırdığı söylenebilir. PEG ile blok kopolimeri haline getirildiğinde, PSDA bloğundaki iyonik grupların etkisi azalmakta ve hemen hemen bütün çözücüler yüzeye adsorplanmak için aynı derecede istekli olmaktadır. İnorganik maddelerin $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin çok yüksek olmadığı, blok kopolimerle kaplandıklarında, bulunan $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin blok kopolimerdekiler kadar yüksek olmadığı, TKM ve THF için bulunanların, daha ziyade PSDA1 için bulunanlara benzer bir değişim gösterdiği ama biraz daha yüksek olduğu görüldü. Bu, blok kopolimerin PEG bloğunun inorganik maddeye bağlanacak, PSDA bloğunun dışarıda kalacak şekilde kaplandığını düşündürmektedir. CaCO_3 PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin genellikle sıcaklıkla çok fazla değişmediği söylenebilir.

4.2.2.2 $-\Delta H^{sp}$ Değerlerinin Hesaplanması

$-\Delta H^{sp}$ değerleri eşitlik (2.36)'ya göre $\left(-\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right)$ değerlerine karşı $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hesaplandı. Bulunan $-\Delta H^{sp}$ değerleri Çizelge 4.5'de verildi.

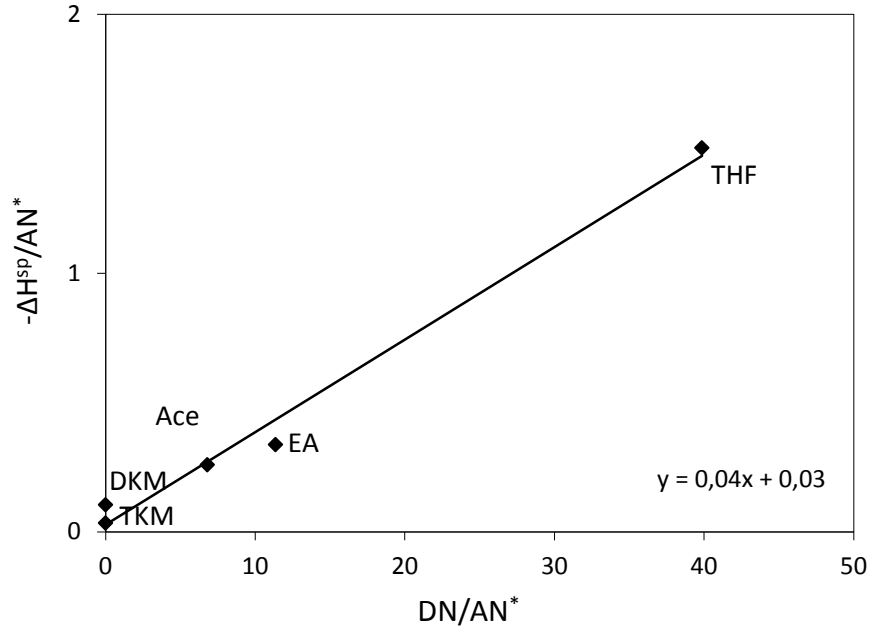
Çizelge 4. 5 PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için hesaplanan $-\Delta H^{\text{sp}}$ değerleri

$-\Delta H^{\text{sp}}$ (kJ/mol)							
Çözücü	PSDA1	PSDA2	PSDA-b-PEG	CaCO_3	$\text{CaCO}_3/\text{PSDA-b-PEG}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{PSDA-b-PEG}$
DKM	1,71	1,95	10,09	1,80	3,92	1,46	3,71
TKM	0,77	14,24	6,86	2,90	0,13	0,43	1,10
Ace	2,72	14,67	5,57	2,06	4,46	7,15	1,44
THF	2,12	7,71	5,58	1,18	3,81	1,86	2,01
EA	3,12	9,71	6,59	1,97	5,45	0,30	1,21

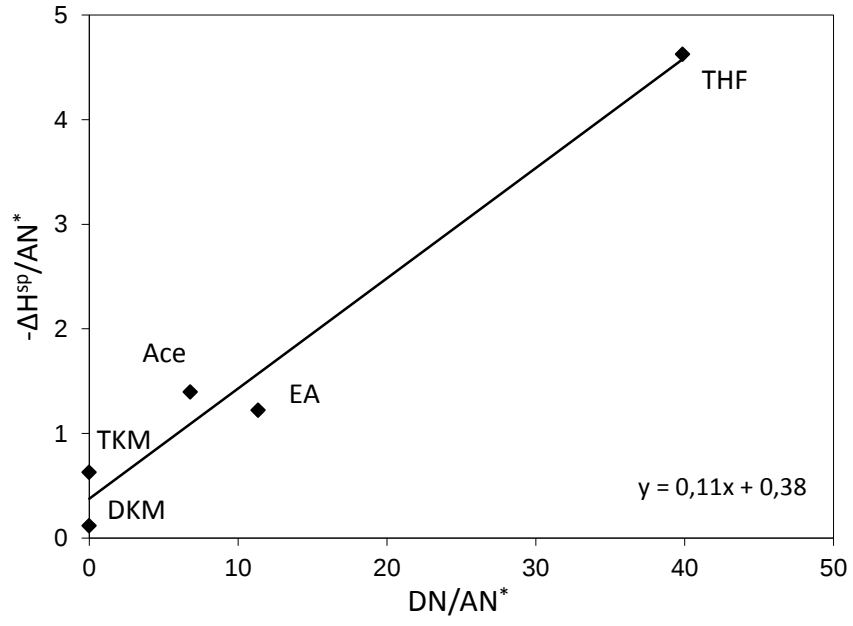
$-\Delta H^{\text{sp}}$ değeri de, entropik faktörleri göz önüne almadan, sıcaklıktan bağımsız olarak, çözücünün madde yüzeyine ne kadar güçlü bir şekilde adsorplandığını gösterir. Çizelge 4.5'den en güçlü çözücü-katı madde yüzeyi etkileşiminin blok kopolimer ve PSDA2 de görüldüğü söylenebilir. CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ blok kopolimerle kaplandıktan sonra çözücü yüzey etkileşmelerinin gücünde artma meydana geldiği görülmektedir. Ancak $-\Delta H^{\text{sp}}$ değerinin tayininde deneysel hatalar çok büyük olabilmekte, bu nedenle $-\Delta H^{\text{sp}}$ değerleri çok güvenilir bulunmamaktadır.

4.2.2.3 K_A ve K_D Değerlerinin Hesaplanması

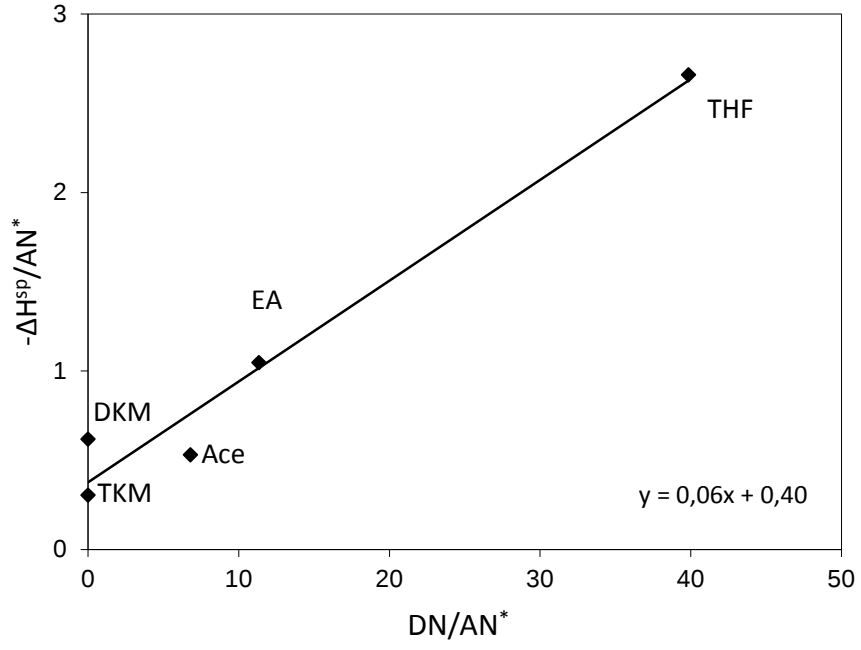
K_A ve K_D değerleri eşitlik (2.38)'e göre hesaplandı. $\left(\frac{-\Delta H^{\text{sp}}}{AN^*}\right)$ ve $\left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden K_A , kesim noktasından da K_D değerleri hesaplandı. PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG, CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış halleri için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.39-45'de verildi. Grafiklerden hesaplanan K_A ve K_D değerleri ise Çizelge 4.6'da verildi.



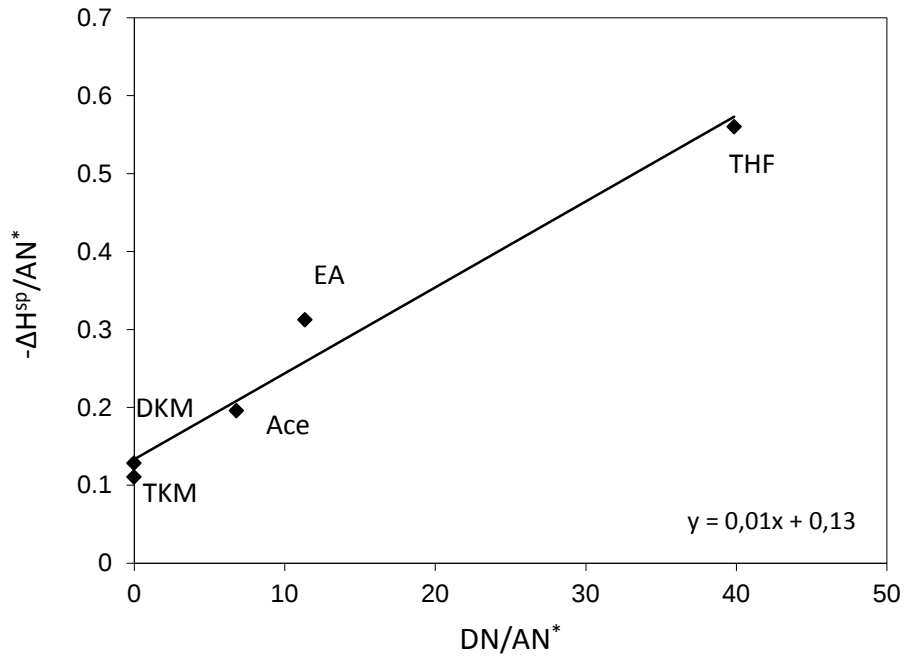
Şekil 4. 39 PSDA1'in $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



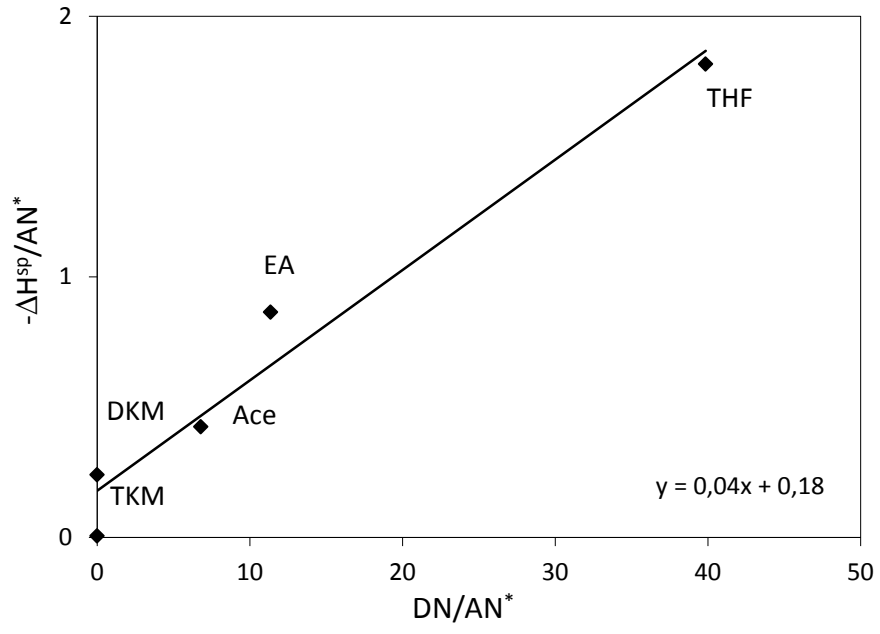
Şekil 4. 40 PSDA2'nin $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



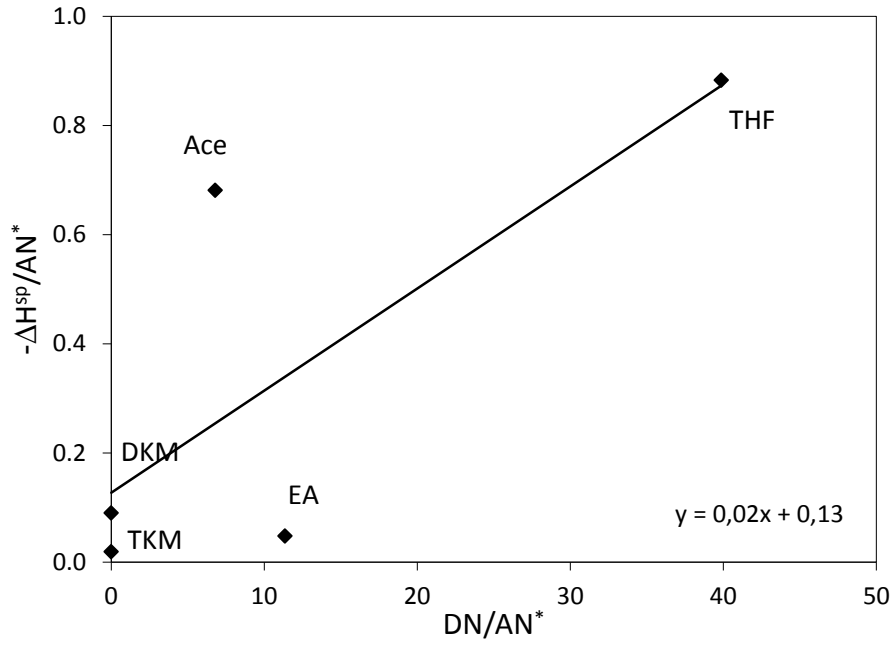
Şekil 4. 41 PSDA-b-PEG'in $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



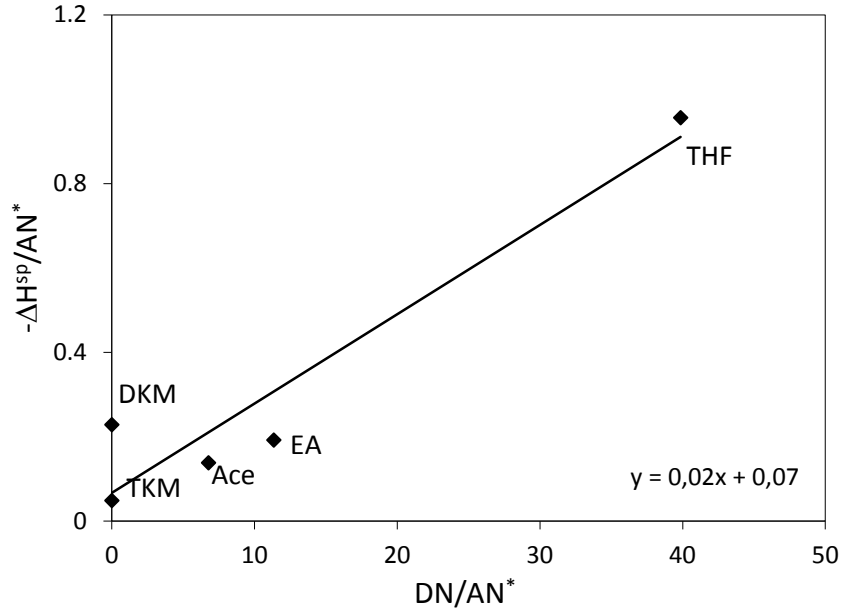
Şekil 4. 42 $CaCO_3$ 'ün $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



Şekil 4. 43 $CaCO_3/PSDA-b-PEG$ 'in $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



Şekil 4. 44 $Ca_3(PO_4)_2$ 'nin $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



Şekil 4. 45 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /PSDA-b-PEG'in $\left(\frac{-\Delta H^{\text{sp}}}{\text{AN}^*}\right) - \left(\frac{\text{DN}}{\text{AN}^*}\right)$ grafiği

Çizelge 4. 6 PSDA1, PSDA2, PSDA-b-PEG ve blok kopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ için hesaplanan asitlik ve bazlık sabitleri

	K_A	K_D	K_D/K_A
PSDA1	0,04	0,03	0,75
PSDA2	0,11	0,38	3,45
PSDA-b-PEG	0,06	0,40	6,33
CaCO_3	0,01	0,13	13,00
CaCO_3/ PSDA-b-PEG	0,04	0,18	4,50
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,02	0,13	6,50
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$/ PSDA-b-PEG	0,02	0,07	3,50

Katı yüzeyinin, $K_D/K_A > 1$ ise asidik, $K_D/K_A < 1$ ise bazik olduğu kabul edilmektedir. Çizelge 4.6 incelendiğinde PSDA1 hariç çalışılan bütün maddelerin yüzeylerinin bazik davrandığı görüldü. PSDA1, okside halde ve HCl ile asit doplanmış olarak sentezlendiği için yüzeyinin asidik özellik göstermesi beklenen bir durumdur.

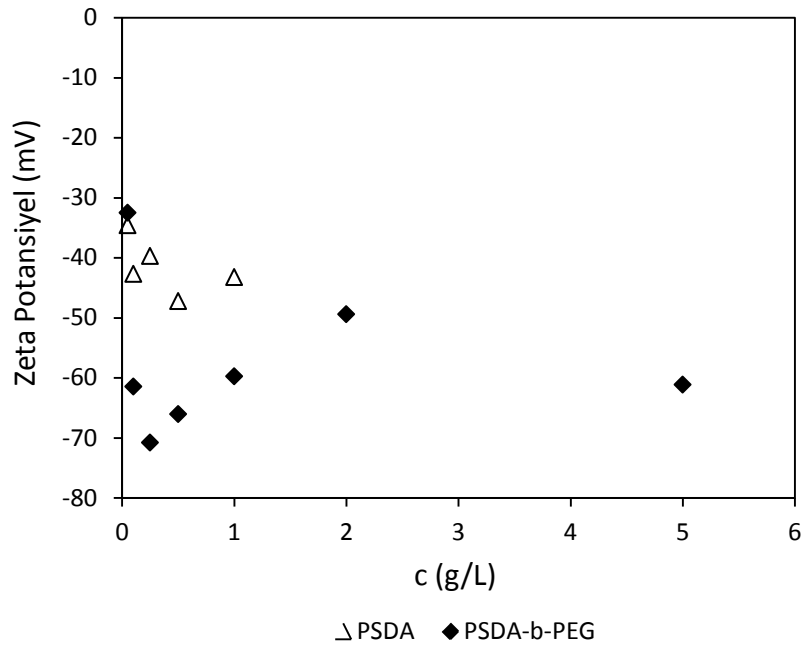
Kopolimerle hem kaplanmış hem de kaplanmamış CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin yüzeyleri bazik özellik göstermesine rağmen kaplandıktan sonra bazikliklerinin azaldığı ve PSDA2'ye yaklaştığı görüldü. Bu durum, kullanılan blok kopolimerin, inorganik maddelerin yüzeyine, PEG bloğu ile bağlandığını ve PSDA bloğunun, kaplanmış maddenin yüzeyinde kaldığı fikrini güçlendirdi.

4.3 Zeta Potansiyeli ve Partikül Büyüklüğü Sonuçları

PSDA1 ve PSDA-b-PEG, yapılarındaki sülfon ve amin grubu nedeniyle poliamfolittirler. Bu nedenle pH ve tuz etkisiyle oluşup bozulabilen poliiyonik misel oluşturabilme potansiyelleri vardır. PSDA1 ana zincirinde aromatik halkalar içeren sert bir yapıya, PEG ise ana zincirinde tek bağlı alifatik gruplardan oluşan esnek bir yapıya sahip oldukları için, PSDA-b-PEG aynı zamanda çubuk-yumak yapısında bir blok kopolimerdir. Bu nedenle çözeltilerinden supramoleküler yapılar oluşturması beklenir. Bu yapıların oluşumunu incelemek amacıyla, PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in sulu çözeltilerinde, pH, tuz cinsi ve konsantrasyonu ile zeta potansiyellerinin ve hidrodinamik yarıçaplarının değişimi incelendi ve sulu çözeltilerinin farklı pH'lerde SEM ve STEM görüntüleri alındı.

4.3.1 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının Polimer Konsantrasyonu ile Değişimi

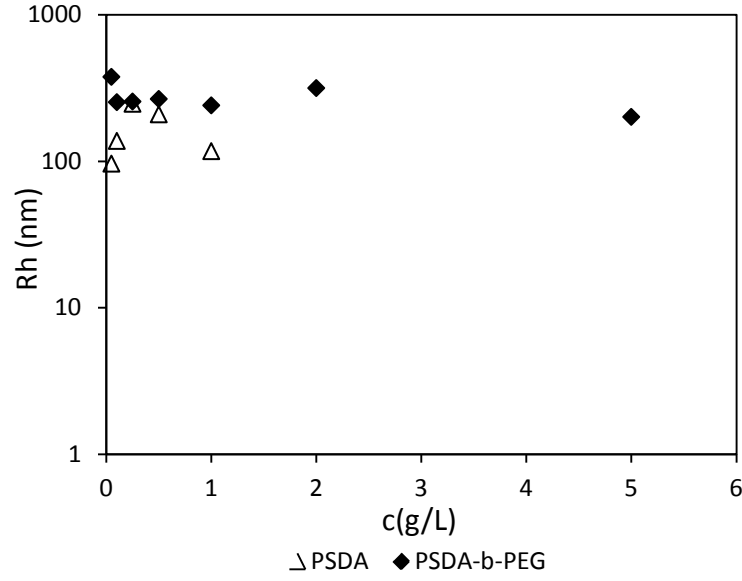
PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in zeta potansiyellerinin polimer konsantrasyonu ile değişimini incelemek için farklı konsantrasyonlardaki tuz içermeyen PSDA1 ve PSDA-b-PEG çözeltileriyle çalışıldı ve sonuçlar Şekil 4.46'da verildi.



Şekil 4. 46 Tuz içermeyen PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in zeta potansiyellerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.46 incelendiğinde çok düşük konsantrasyonlardaki PSDA1 çözeltisinin zeta potansiyel değeri -35 mV iken konsantrasyonla artarak $c=1,0$ g/L' de, -45 mV'ye ulaştığı görüldü. PSDA-b-PEG çözeltilerinde ise çok düşük konsantrasyonda zeta potansiyel değeri -33 mV iken polimer konsantrasyonunun artmasıyla daha negatif değere gittiği, önce $c=0,2$ g/L'de -70 mV'ye, sonra ise artarak $c=2,0$ g/L'de -50 mV'ye gittiği görüldü. Bu sonuçlar, PSDA1 ve PSDA-b-PEG çözeltilerinin stabilitelerinin iyi olduğunu aynı zamanda PSDA1 çözeltilerinde polimerin yapısındaki pozitif ve negatif yüklerin birbirini nötralleştirdiğini ve blok kopolimerdeki PEG bloğunun bu reaksiyonu engellediğini gösterdi.

Şekil 4.46'da zeta potansiyelleri ölçülen çözeltilerin partikül büyüklükleri Şekil 4.47'de verildi. PSDA-b-PEG'in 376 nm olan hidrodinamik yarıçapının konsantrasyonunun artmasıyla 200 nm civarına düştüğü, PSDA1'in ise çok düşük konsantrasyonlarda 100 nm civarında olan hidrodinamik yarıçapının konsantrasyonunun artmasıyla 250 nm civarına ulaştığı ve sonra tekrar 100 nm civarına azaldığı görüldü.

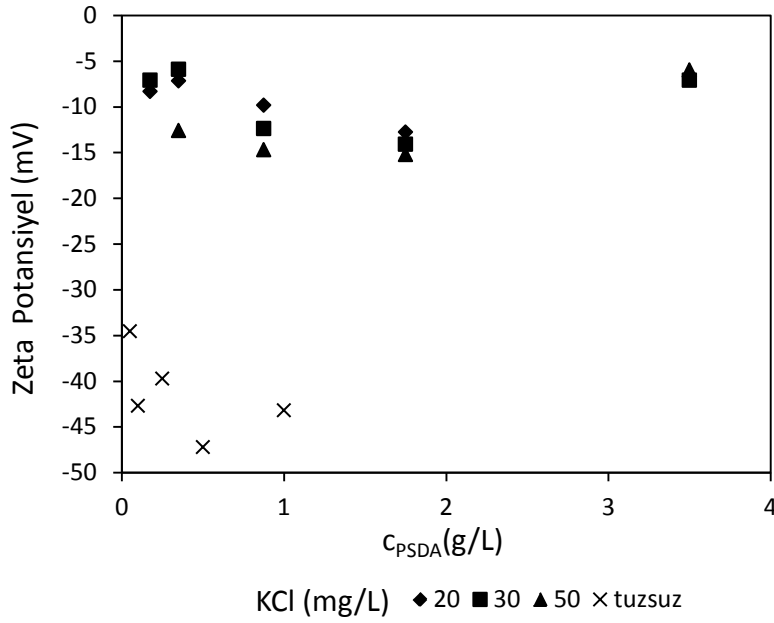


Şekil 4. 47 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in hidrodinamik yarıçaplarının polimer konsantrasyonu ile değişimini

Bu sonuçlara göre, PSDA1 için, konsantrasyon artışıyla zincirlerdeki pozitif ve negatif yüklerin birleşerek daha büyük agregatlar oluşturduğu, konsantrasyonun daha da artmasıyla, aynı cins yüklerin birbirini itmesi sonucunda bunların daha fazla büyümediği tersine küçüldüğü söylenebilir. Zeta potansiyellerinin konsantrasyon artışıyla daha yüksek negatif değerlere gitmesi de bu düşüncüyü desteklemektedir. Blok kopolimer durumunda ise PEG bloğunun pozitif ve negatif yüklerin birbiri ile birleşmesini azalttığı ve 200 nm boyutunda, yüzeyi oldukça yüksek negatif yük taşıyan agregatlar oluşturduğu görülmektedir.

4.3.2 PSDA1'in Zeta Potansiyelinin Polimer ve KCl Konsantrasyonu ile Değişimi

PSDA-b-PEG'de PSDA1 bloğu amfolitik olduğu için önce PSDA1'in konsantrasyonu ve ortamdaki tuz konsantrasyonu ile zeta potansiyelin değişimi ölçüldü ve sonuçlar Şekil 4.48'da verildi.

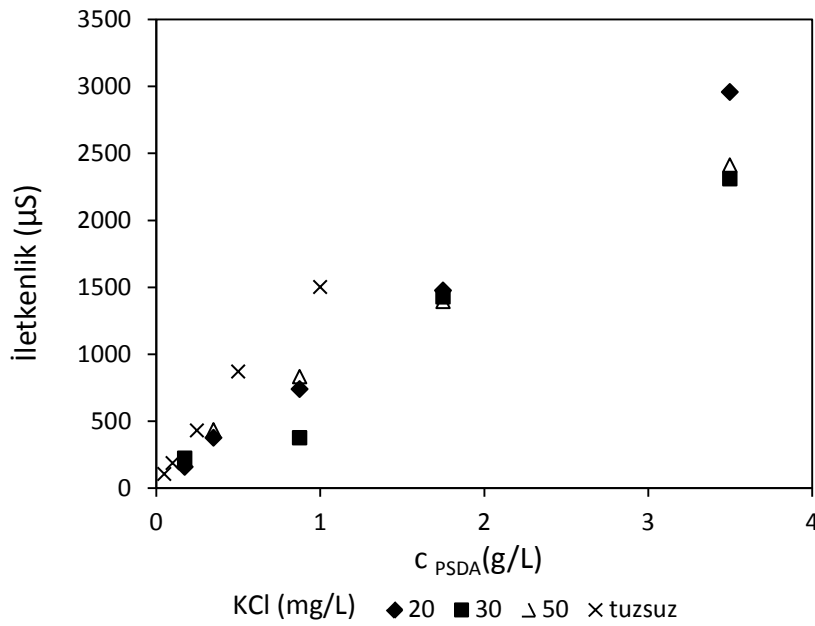


Şekil 4. 48 PSDA1 çözeltilerinin zeta potansiyellerinin polimer ve KCl konsantrasyonu ile değişimi

Çözeltinin, zeta potansiyeli sıfıra yaklaşıncaya çökme riski olduğu için zeta potansiyelin daha büyük negatif olduğu polimer konsantrasyonu (yaklaşık 1-2 g/L) uygun iyonik polimer (iyonik blok) konsantrasyonu olarak kabul edildi. Şekil 4.48'den görüldüğü gibi bu konsantrasyon aralığının altındaki ve üstündeki konsantrasyonlarda zeta potansiyel değerleri sıfıra daha yakın olmaktadır. PSDA1'in hiçbir tuz içermeyen çözeltilerine ait Şekil 4.46 ile çeşitli konsantrasyonlarda KCl içeren çözeltilerine ait Şekil 4.48 karşılaştırıldığında, hiçbir tuz içermediğinde PSDA1 çözeltisinin zeta potansiyel değerinin daha yüksek negatif olduğu yani daha karalı olduğu görülmektedir. Bu durumda, KCl ilavesinin polimerin yüzey yükünü nötralleştirdiği söylenebilir.

PSDA1 konsantrasyonu ve ortamdaki tuz konsantrasyonu ile çözelti iletkenliğinin değişimi ölçüldü ve sonuçlar Şekil 4.49'da verildi. Çözeltilerin iletkenliklerinin polimer konsantrasyonu ile arttığı ve bu artışın tuzsuz PSDA1 çözeltisinde daha fazla olduğu görüldü. Bu, tuz olmadığında ortamda daha fazla iyon olduğunu göstermekte, bir başka deyişle polimerin suda çözündüğünde serbest hale geçen iyonik yükler içerdiğini, ilave edilen düşük molekül ağırlıklı elektrolitin, polimerdeki negatif ve/veya pozitif yüklü gruplara bağlanarak onları nötralleştirdiğini göstermektedir. Polimerin düşük konsantrasyonlarında pozitif ve negatif yük miktarı daha düşükken polimer miktarı arttıkça ortamdaki serbest iyon miktarı da artmaktadır. Nitekim zeta potansiyel

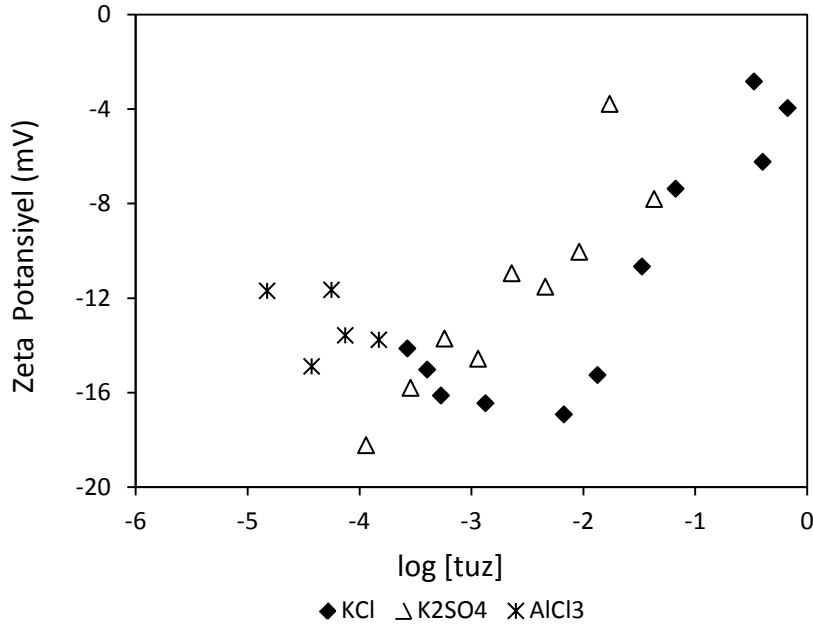
ölçümlerinden de düşük konsantrasyonlarda yüzey yükünün düşük olduğu ve polimer konsantrasyonundaki artış ile daha büyük negatif değerlere gittiği görülmektedir. Ancak polimerin üzerindeki net negatif yük daha sonra azalarak sıfıra yaklaşmakta iyonik iletkenlik ise artmaya devam etmektedir. Bu, zeta potansiyelin PSDA1 konsantrasyonu ile artmasının polimerdeki yüklerin birbirini nötralleştirmesi ile oluşmadığını, polimer zincirindeki negatif yükler arasındaki itme kuvvetinin, ortamdaki tuz iyonları tarafından perdelenmesi sonucunda olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4. 49 İletkenliğin PSDA1 ve KCl konsantrasyonu ile değişimi

4.3.3 PSDA1'in Zeta Potansiyelinin Tuz Cinsi ve Konsantrasyonu ile Değişimi

Tuz cinsinin ve konsantrasyonunun PSDA1'in zeta potansiyeline etkisini görmek amacıyla KCl, K₂SO₄ ve AlCl₃ tuzlarıyla çalışıldı ve sonuçlar Şekil 4.50'de verildi. Tuz cinsinin ve konsantrasyonunun etkisiyle PSDA1'in zeta potansiyelinin 10⁻⁴-10⁻³ M konsantrasyon aralığında çok fazla değişmediği söylenebilir. Tuz konsantrasyonunun, K₂SO₄ için 10⁻⁴ M, KCl için 10⁻² M'ı aşması ile polimerdeki negatif yükler arasındaki itme kuvvetlerinin tuzdan gelen iyonlar tarafından perdelenerek azaldığı ve zeta potansiyel değerlerinin sıfıra doğru gittiği görüldü.



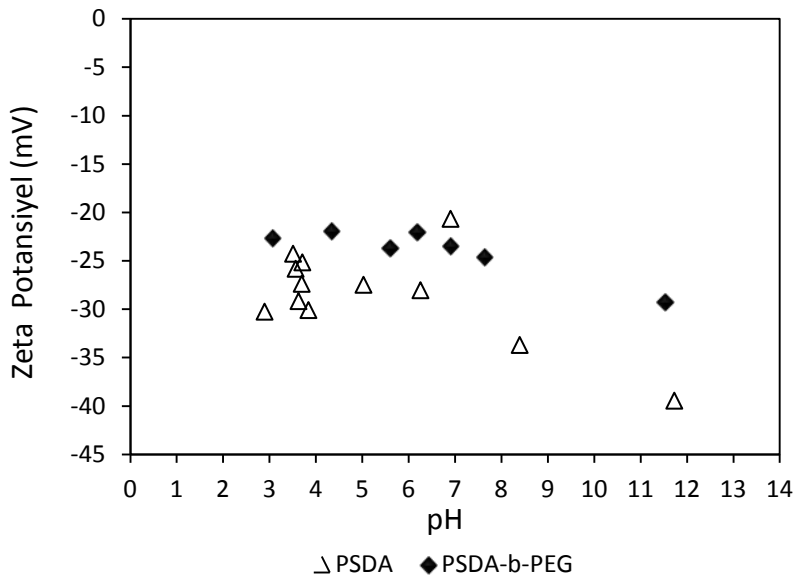
Şekil 4. 50 PSDA1 çözeltisinin (1,0 g/L) zeta potansiyelinin tuz cinsine ve konsantrasyonuna göre değişimi

Grafikte, sağ taraftaki son noktalar çökmenin gözlemlendiği noktalardır ve bu noktalardan sonra ölçüm alınmamıştır, KCl'ye göre, K₂SO₄ daha düşük bir konsantrasyonda çökmeye neden olmaktadır. Bu iki tuzun katyonları aynı olduğuna göre, bu farkın anyonlardan kaynaklanması gerekir. -2 yüklü sülfat iyonlarının negatif yüklü polimer zincirlerini daha küçük bir hacimde bulunmaya zorladığı düşünülebilir. KCl nin sudaki çözünürlüğü 4,6 M iken K₂SO₄'ün sudaki çözünürlüğü 0,64 M'dır. Polimerin bu tuzların çözünürlüğünü azalttığı ya da tuzların polimerin çözünürlüğünü azalttığı da söylenebilir. Polimerin gözlenen zeta potansiyeli negatif olduğu için AlCl₃'deki +3 değerlikli katyonun negatif yüklü polimer üzerine adsorplanarak, ya da kompleks oluşturarak, çözeltinin zeta potansiyelini hızla pozitif değerlere taşıyacağı düşünüldü ancak bu gerçekleşmedi. PSDA1 sulu çözeltisinde negatif yüklü olduğu halde katyonları adsorplamamaktadır. Literatürde [175] sülfolanarak self doplanmış polianilinlerin sulu çözeltilerinde asidik ortamda proton çıkararak, bazik ortamda da ya katyon çıkararak ya da anyon olarak diğer iletken polimerlerden farklı bir iletkenlik gösterdiği belirtilmektedir. Bu durum, PSDA1'in davranışını açıklamaktadır. Hem asidik hem de bazik ortamda yapısından pozitif yükler çıkardığı için negatif yüklü olmaktadır. Polimer, sulu çözeltilerinde elektroaktif özellik göstermekte ve polimer zincirleri adeta birer elektrot gibi

davranarak, üzerinde indirgenme ve/veya yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilmektedir.

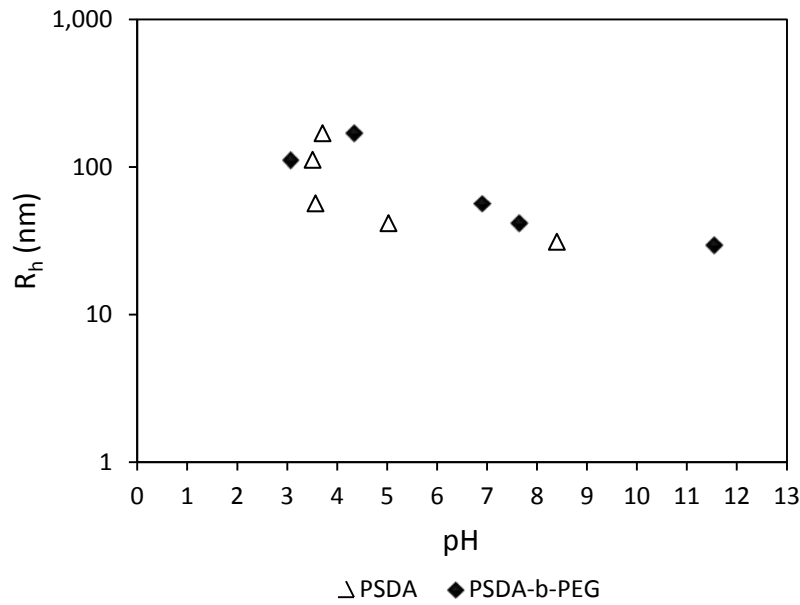
4.3.4 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının pH ile Değişimi

PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in yüzeyinin asitliğini ve bazlığını tespit edebilmek amacıyla 0,0067 M KCl ile birlikte, 0,2 g/L PSDA1 veya 0,2 g/L PSDA-b-PEG içeren çözeltilerde $\zeta=f(\text{pH})$ eğrileri oluşturuldu ve sonuçlar Şekil 4.51'de verildi. Madde amfoterikse ya da nonpolar olsa bile asidik ortamda H^+ fazlalığı olduğu için, yüzeyine pozitif yüklü protonları adsorplayarak pozitif yüklenir ve ölçülen zeta potansiyelinin işareti pozitif olmalıdır. pH'yi arttırmak için ortama katılan OH^- ile nötralleştiği noktada ölçülen zeta potansiyel sıfır olmalı ve ortamdaki OH^- fazlalaştıkça işaret değiştirerek negatif değerlere doğru azalmaya devam etmelidir. Zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değeri 7' den küçükse, maddenin yüzeyinin asidik büyükse bazik olduğu düşünülür. Ancak Şekil 4.51'den, PSDA1'in zeta potansiyel değerlerinin sürekli negatif kaldığı, nötral bölgede – 28 mV civarında iken, asitliği arttıkça da bazikliği arttıkça da daha negatif değerlere gittiği ve hiçbir yerde apsisi kesmediği görüldü. PSDA-b-PEG'in zeta potansiyeli de PSDA1'inkine göre yaklaşık 5 mV daha düşük olmak üzere benzeri bir davranış sergilemiş ve bu yöntemle yüzeyin asitliği tayin edilememiştir.



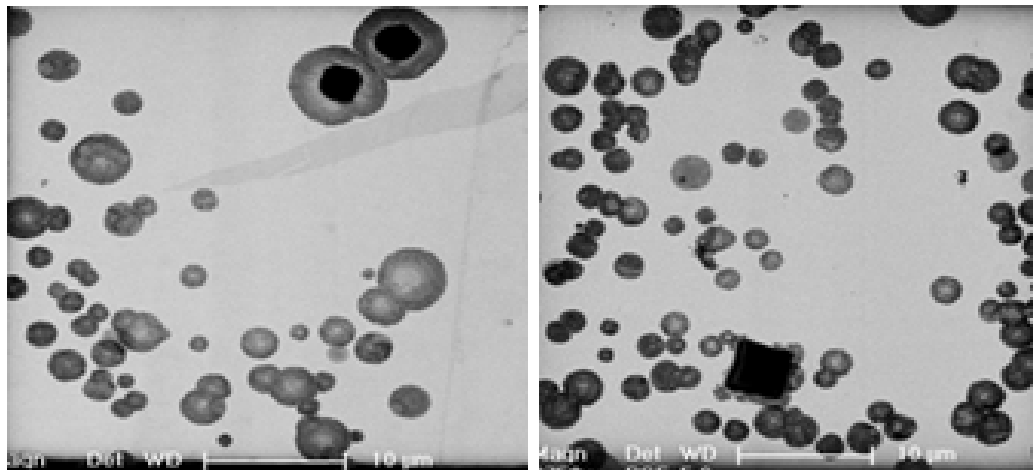
Şekil 4. 51 0,0067 M KCl içeren 0,2 g/L PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in zeta potansiyellerinin pH ile değişimi

Zeta potansiyel ölçümü alınan çözeltilerin partikül büyüklükleri Şekil 4.52’de verildi. Partikül büyüklükleri pH=3 civarında 100 nm civarında iken pH=4 civarında 200 nm civarına yükselmekte pH daha da artınca 50-60 nm’ye kadar düştüğü görüldü. Bu, PSDA1 ve blok kopolimerin suda oda sıcaklığında moleküler düzeyde çözünmediğine, asidik ve nötral pH’lerde, dağılmayan miseller oluşturduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4. 52 0,0067 M KCl içeren 0,2 g/L PSDA1 ve PSDA-b-PEG’in hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi

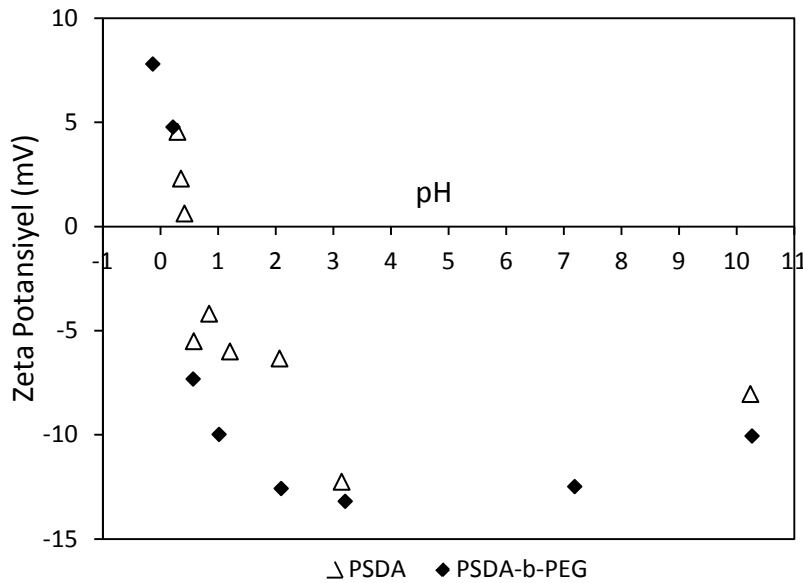
Asidik ve tuz içeren ortamda misel oluşumunun daha iyi anlaşılabilmesi için asidik ortamda KCl içeren PSDA1 örneğinin pH=3’deki STEM görüntüsü alındı ve Şekil 4.53’de verildi. Şekil 4.53’den PSDA1’in küresel fakat içi boş, 2-5 μ m boyutlarında polidispers miseller oluşturduğu görüldü.



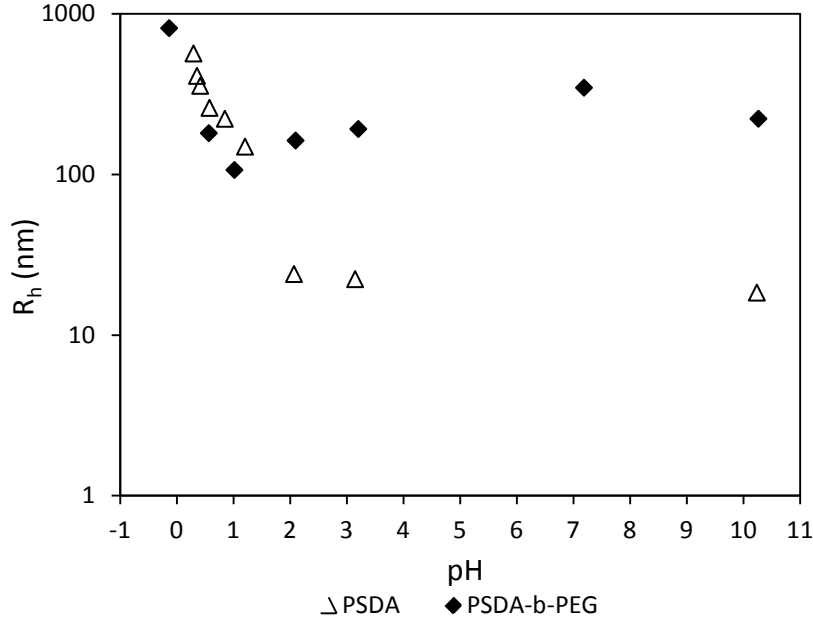
Şekil 4. 53 PSDA1’in asidik ve KCl içeren ortamdaki STEM görüntüleri

Şekil 4.53'den, bu kümelenmelerde tuzun da rolü olduğu görülmektedir. Kristallenen tuzun etrafına da polimer molekülleri düzgün bir şekilde dizilmiştir. Tuz molekülleri ile polimer molekülleri arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin olduğu açıktır.

Bu partiküllerin sıcaklıkla dağılıp dağılmadığını anlamak için, PSDA1 ve PSDA-b-PEG örneği asitli çözeltide 80 °C e kadar ısıtılıp, oda sıcaklığına soğutulularak zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü ölçüldü ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.54 ve 4.55'de verildi. Çok düşük pH'de, zeta potansiyelin hem PSDA1 de hem de blok kopolimerde pozitif olduğu görüldü. Zeta potansiyel, pH=0,4'de sıfırlanmaktadır, yani bu çözeltilerin izoelektrik noktaları 0,4 dür. Daha sonra zeta potansiyel pH=3 civarına kadar azalır ve pH=7'den sonra artmaya başlamaktadır. Partikül büyüklüğünün PSDA1 örneklerinde pH=2'ye kadar 20 nm civarına kadar düştüğü yani muhtemelen dağıldığı, blok kopolimerde ise pH=1,5 civarına kadar 100 nm'ye düştüğü, sonra pH ile artarak 300 nm'ye kadar tekrar yükseldiği görülmüştür. Bu durum, blok kopolimerde misellerin dağılmadığını pH ile küçüldüğünü, pH= 2'den sonra 200 nm civarında sabit kaldığını ve yüzey yüklerinin nötral ortamda -15 mV civarında olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre, çok asidik ortamda ısıtma ile PSDA1 ve blok kopolimer misellerinin, net yükü pozitif olacak şekilde yeniden düzenlendiği, pH artışı ile PSDA1 miselleri dağılırken, blok kopolimer misellerinin, net yükleri negatif ve boyutları biraz daha küçük olacak şekilde yeniden düzenlendiği söylenebilir.



Şekil 4. 54 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in 1,2 M HCl içinde 80 °C e ısıtılıp soğutulduktan sonraki zeta potansiyellerinin pH ile değişimi

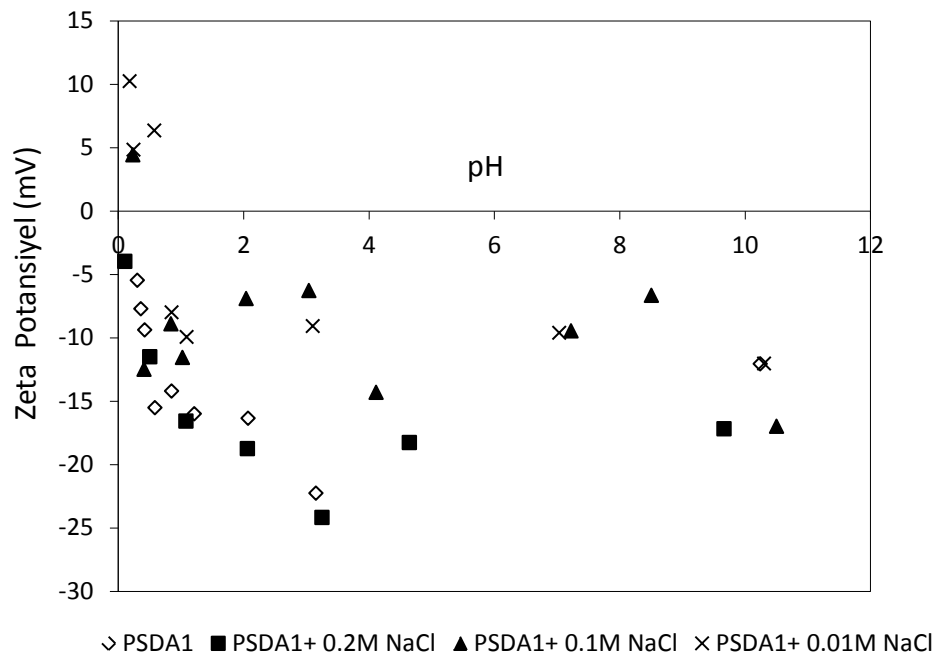


Şekil 4. 55 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in 1,2 M HCl içinde 80 °C e ısıtılıp soğutulduktan sonraki hidrodinamik yarıçaplarının, pH ile değişimi

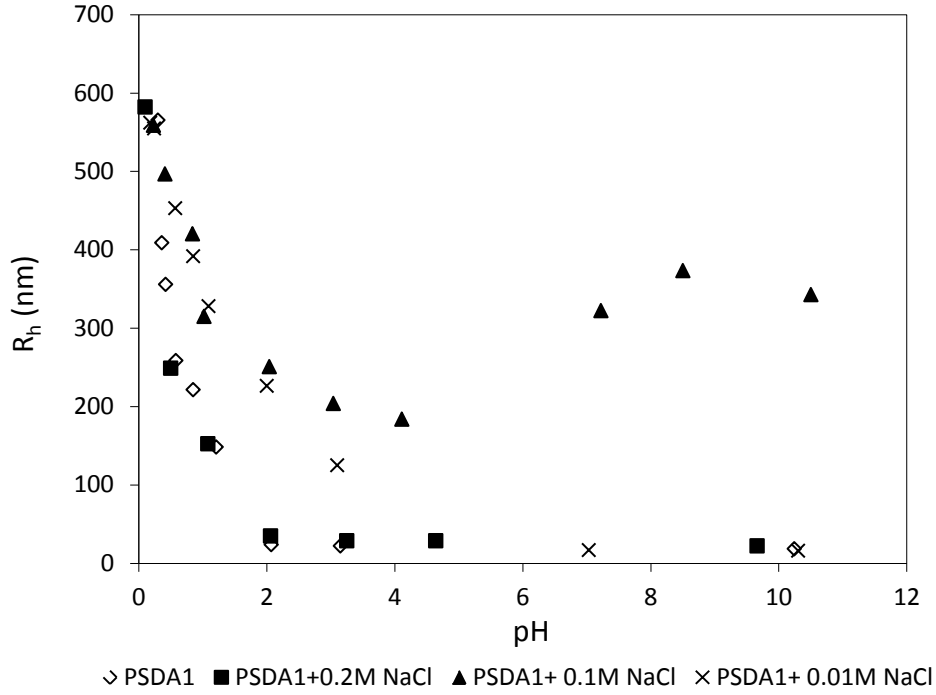
Çok asidik ortamda SO_3^- gruplarının protonlanarak yükünü kaybettiği, buna karşılık amin gruplarının proton alarak pozitif yüklü hale geldiği, bunun sonucunda, polimerin pozitif yüklü hale geldiği, pozitif yüklü grupların birbirini itmesi sonucunda polimer miselinin genişleyerek daha büyük boyutlara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ortamdaki H^+ azaldıkça amin gruplarının pozitif yükü azaldığı için itme kuvveti azalmakta, buna paralel olarak zeta potansiyeli de partikül büyüklüğü de azalmaktadır. İzoelektrik noktadan sonraki pH'lerde ise $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları iyonlaşmakta, bu kez ortaya çıkan negatif yükler nedeniyle çözeltinin zeta potansiyeli hızla artmakta, miseldeki negatif yükler birbirini iterek miseli genişletmekte yani partikül büyüklüğü artmaktadır. Poliamfoterlerin partikül boyutunun, asidik ortamda zincirdeki pozitif yüklerin, bazik ortamda da zincirdeki negatif yüklerin birbirini itmesi sonucunda büyük olması, izoelektrik noktada ise en düşük boyuta ulaşması beklenir. Blok kopolimerin bu davranışa uygun davrandığı, PSDA1'nın ise pH=2'den sonra boyutunun tekrar artmadığı görülmektedir. Bu durum, PSDA1'nın asidik ortamda miseller oluşturabildiği, pH=2'den sonra bu misellerin dağıldığı, blok kopolimerdeki PEG bloğunun misellerin dağılmasını önlediği şeklinde açıklanabilir.

4.3.5 PSDA1 ve PSDA-b-PEG'in Zeta Potansiyellerinin ve Hidrodinamik Yarıçaplarının pH ve NaCl Konsantrasyonu ile Değişimi

Zeta potansiyel, pH ve tuz konsantrasyonundan etkilendiği için, PSDA1'in ve 0,01, 0,1 ve 0,2 M konsantrasyonlarında NaCl içeren PSDA1'in, pH'ye bağlı olarak zeta potansiyelleri ve hidrodinamik yarıçapları ölçüldü ve sonuçlar Şekil 4.56 ve 4.57'da verildi. Aynı zamanda, zeta potansiyelleri ve hidrodinamik yarıçapları ölçülen bu örneklerin zeta potansiyel ve hidrodinamik yarıçaplarında farklılık yaratan pH'lerde STEM görüntüleri alındı ve bu görüntüler Şekil 4.60-63'de verildi.

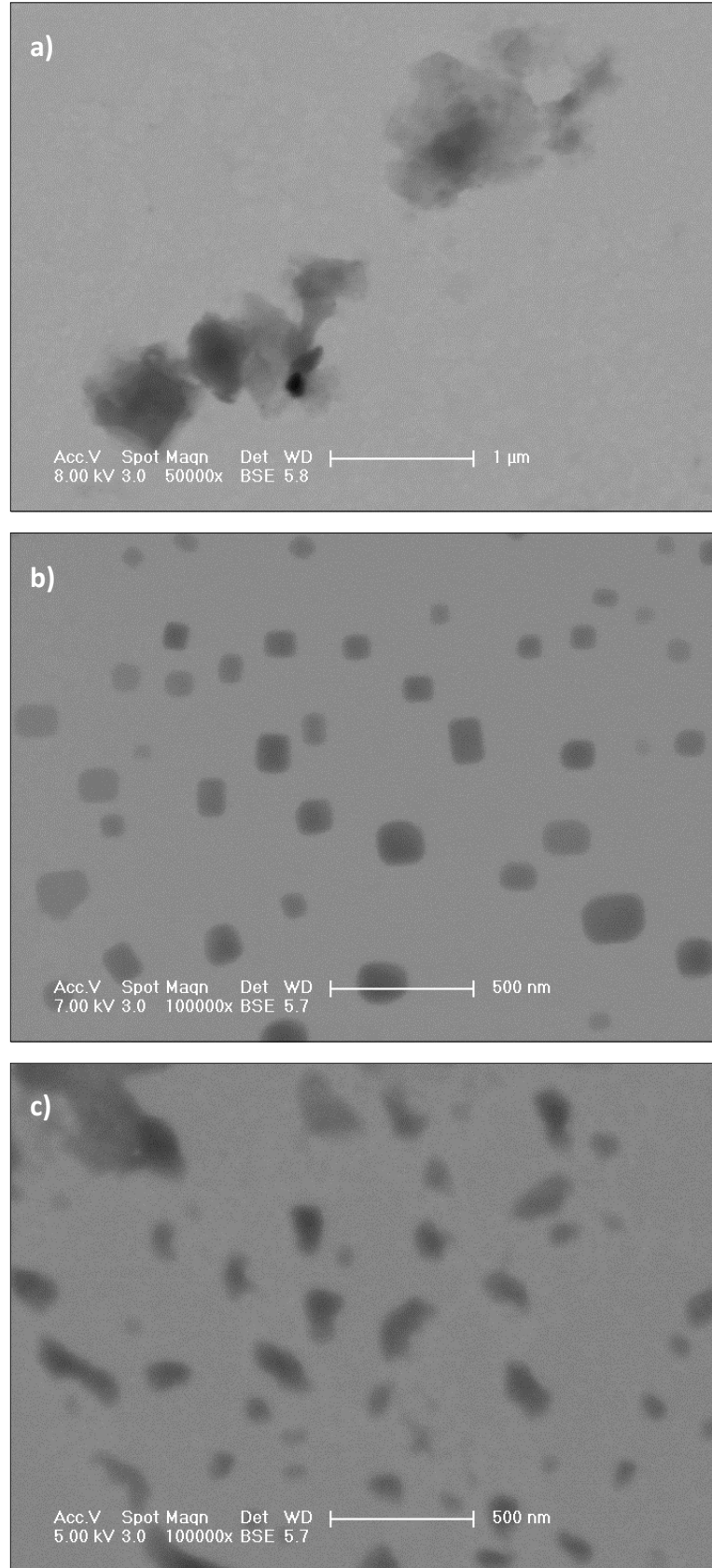


Şekil 4. 56 Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA1 (1,0 g/L) çözeltilerinin zeta potansiyellerinin pH ile değişimi



Şekil 4. 57 Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA1 (1,0 g/L) çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi

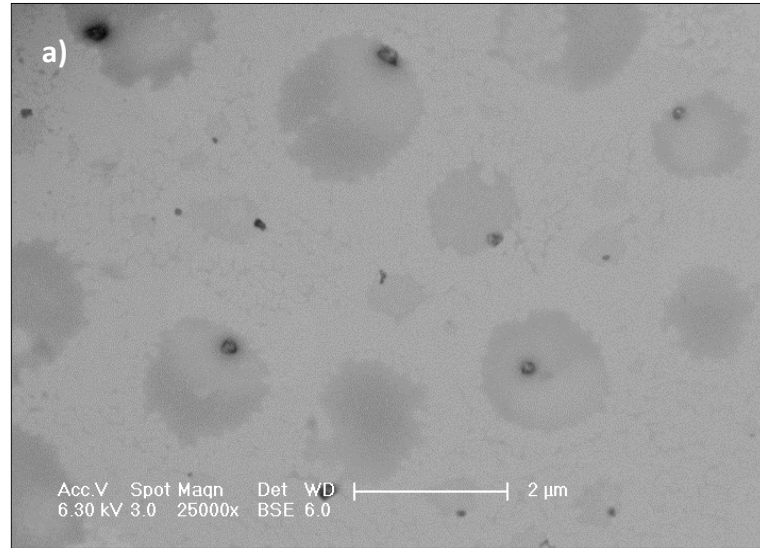
Şekil 4.56'dan, tuz içermeyen PSDA1 çözeltilerinin çok düşük pH değerlerinde bile negatif işaretli zeta potansiyel değerlerine sahip olduğu, pH=3'e kadar giderek arttığı, pH=8'e doğru yine yavaşça azaldığı görülmektedir. Bu pH değerinden sonra ise zeta potansiyel değerleri artmaktadır. Hidrodinamik yarıçapın ise çok düşük pH'lerdeki 600 nm civarından pH= 2' deki 10 nm civarına kadar sürekli azaldığı gözlenmiştir. pH ve tuz konsantrasyonu ile polimerin hidrodinamik yarıçapında meydana gelen değişimleri daha objektif değerlendirebilmek için, değişimlerin olduğu pH ve tuz konsantrasyonlarında çözeltilerin STEM görüntüleri alındı. Şekil 4.58'de verilen görüntülerden, çok asidik ortamda (pH<1) PSDA1'in açılarak genişlediği ve partikül büyüklüğünün 1-2 μm arasında olduğu görülmektedir. pH=3'e çıkıldığında çekme kuvvetlerinin etkisiyle polimerin 50–200 nm boyutunda düzgün fakat polidispers yapılar oluşturduğu, bazik ortamda ise polimer moleküllerinin tamamen negatif yüklenerek birbirlerini itmesi ile düzenli yapıların bozulduğu görülmektedir.

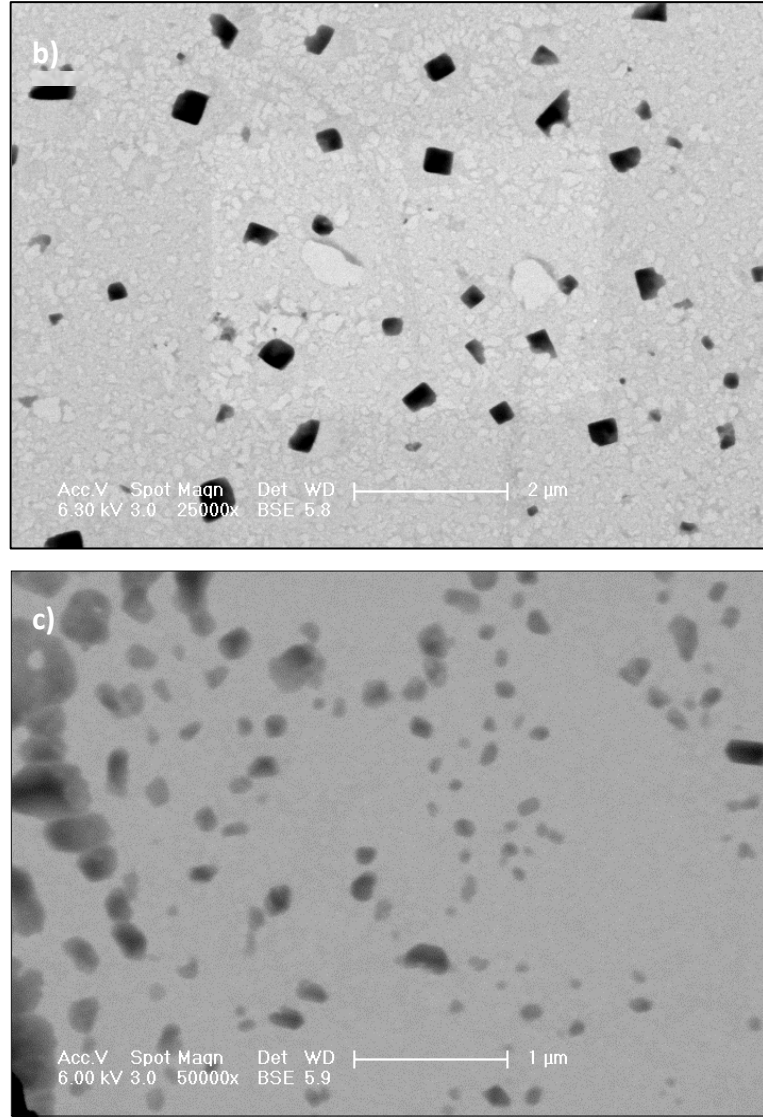


Şekil 4. 58 Tuzsuz PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

0,01 M ve 0,1 M NaCl çözeltilerinde çok düşük pH'li çözeltilerde, küçük pozitif değere sahip zeta potansiyeli ölçülmüşken, pH artışıyla azalarak negatif değerlere ulaşmış, $\text{pH} \approx 1$ civarından sonra -10 mV civarında sabit kalmıştır. Bu çözeltilerin partikül büyüklüğü ölçümlerinde, çok düşük pH değerlerinde yine 600 nm civarında olduğu, $\text{pH}=3$ 'e kadar 100 nm-200 nm civarına kadar azaldığı, bu pH'den sonra, 0,01 M NaCl içeren çözeltilerin partikül büyüklüğünün 10 nm civarına kadar azalarak sabit kaldığı, oysa 0,1 M NaCl içeren çözeltilerdeki partikül boyutunun tekrar artarak $\text{pH}=8$ civarında, 400 nm'ye ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, 0,1 M NaCl ün, PSDA1'in misel oluşturmaya sebep olduğunu, daha düşük ve daha yüksek konsantrasyonlardaki NaCl'nin, PSDA1'nin misel oluşturmaya sebep olamadığı görülmektedir. Ayrıca, 0,2 M NaCl çözeltisinde çökmeler de görülmüştür.

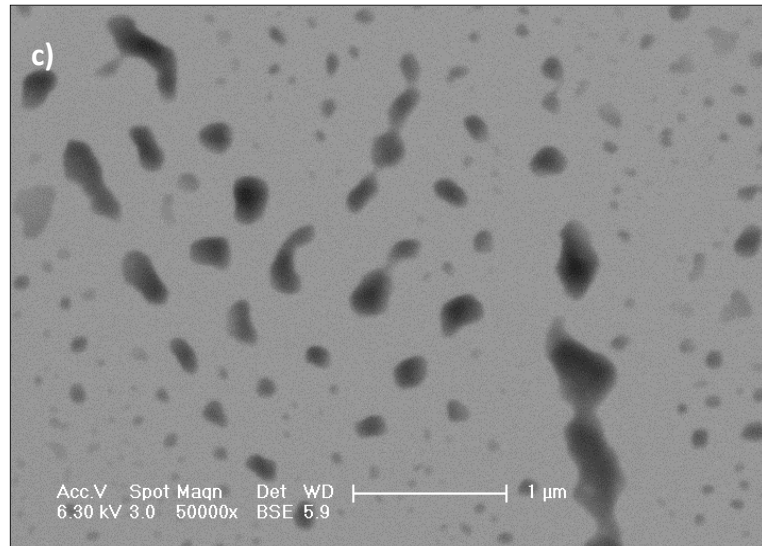
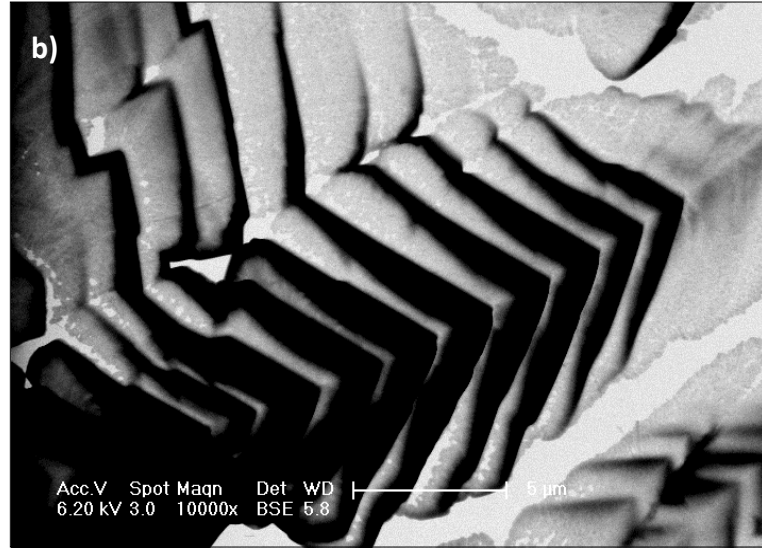
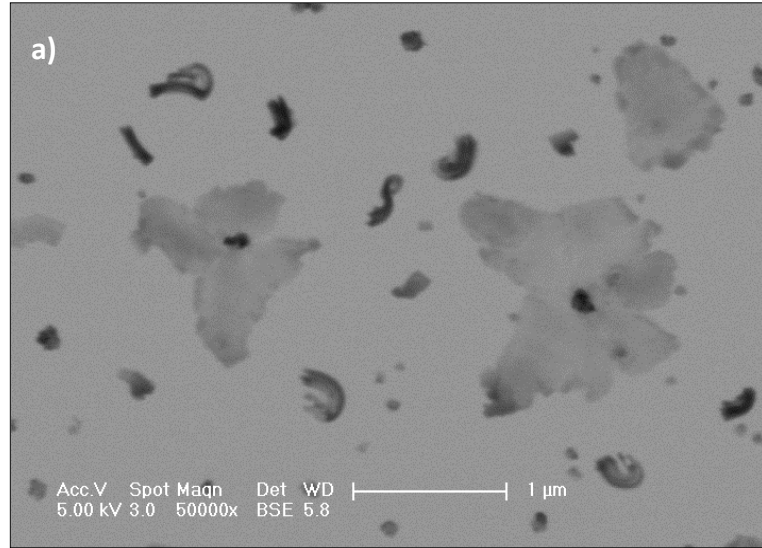
0,01 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin STEM görüntülerinden (Şekil 4.59), çok asidik ortamda yine PSDA1 moleküllerinin açıldığı fakat bu açılmanın tuz içermeyen PSDA1'e göre biraz daha düzgün olduğu görülmektedir. $\text{pH}=3$ 'de oluşan kümelenmeler, yine nispeten düzgün şekilli agregatlar oluşmakta, bazik ortamda ise polimer moleküllerinin tamamen negatif yüklenerek birbirlerini itmesi ile agregatların dağıldığı görülmektedir.





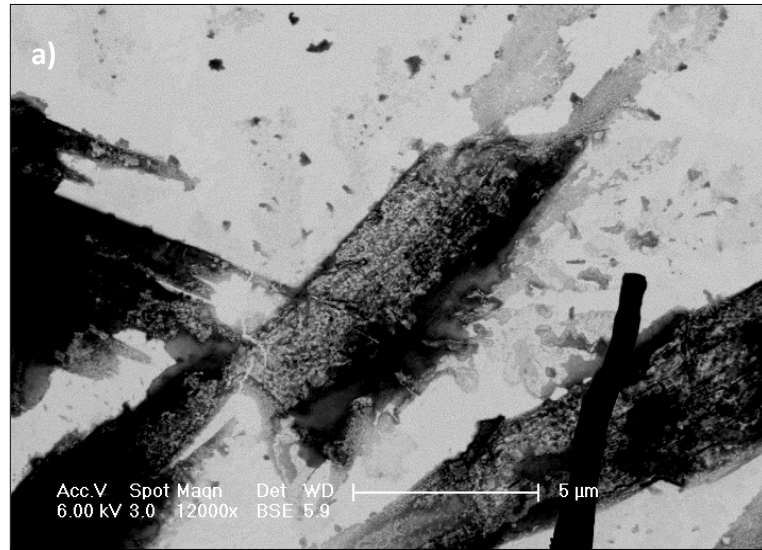
Şekil 4. 59 0,01 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

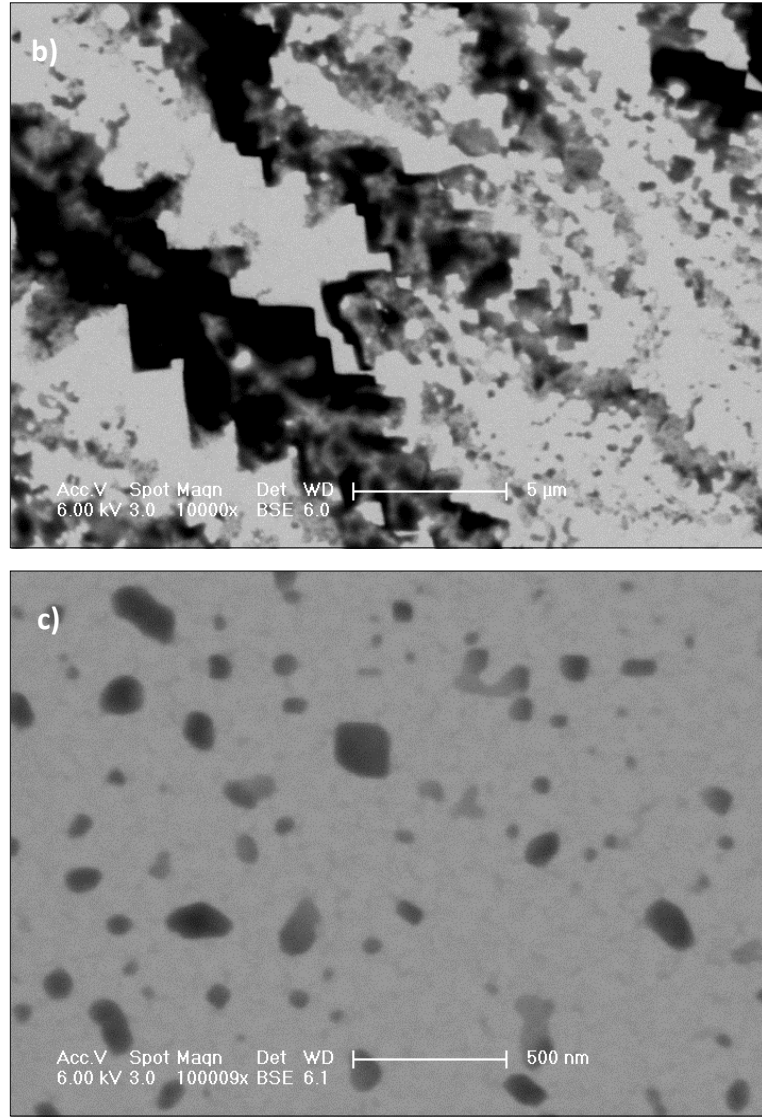
0,1 M NaCl içeren PSDA1 çözeltisinin görüntülerinde (Şekil 4.60) çok asidik ortamda PSDA1 molekülleri düzenli bir şekilde açılarak birçoğu kelebeğe benzeyen şekilde agregatlar oluşturmaktadır. pH=3'de, polimerdeki yüklü gruplar, üst üste konulmuş tost ekmeklerine benzeyen agregatlar oluşmasına neden olmaktadır. Bazı ortamda ise yine polimer moleküllerinin tamamen negatif yüklenerek birbirlerini itmesi ile agregatların dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4. 60 0,1 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

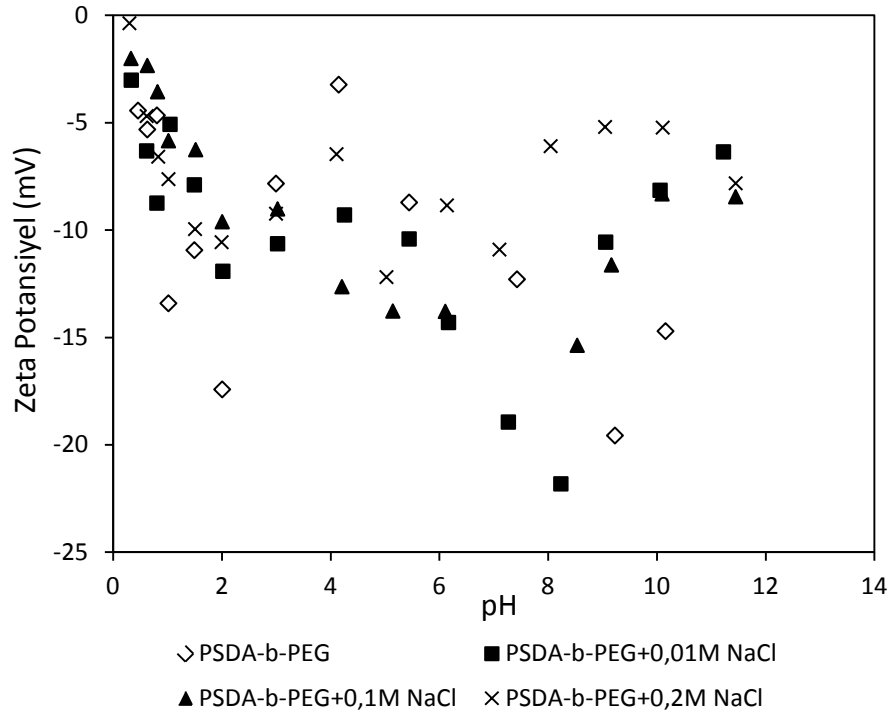
Şekil 4.61'deki, 0,2 M NaCl içeren polimer çözeltilerinden alınan örneklerin STEM görüntüleri incelendiğinde, tuz konsantrasyonundaki artışın polimerin oluşturduğu agregatları epeyce değiştirdiği ve çok asidik ortamda çözeltide 5-6 μm boyutunda ağaç odunu görünümlü yapılar oluşturduğu görüldü. pH=3'de balık kılçığı şeklinde birbirini takip eden nispeten düzenli yapılar ortaya çıkmıştır. Bazı ortamda ise yine polimer moleküllerinin tamamen negatif yüklenecek birbirlerini itmesi ile polimerlerin dağıldığı görülmektedir. Zaten Şekil 4.57'deki hidrodinamik yarıçap değerlerinden de herhangi bir kümelenme olmadığı, moleküllerin dağıldığı anlaşılmaktadır. STEM görüntüleri partikül büyüklükleri ile Şekil 4.57'de verilen R_h sonuçlarının nispeten uyumlu olduğu söylenebilir. Ancak Şekil 4.57'deki deneyler sırasında polimerin ölçüm sırasında sulu çözeltinin içinde bulunduğunu, oysa STEM ölçüsü için hazırlanan örnekler kurutulurken suyunun uzaklaştığını ve bu nedenle kuruyana kadar tuz konsantrasyonu ve pH değiştiğçe polimerin bu değişimlere verdiği tepkinin sürekli değiştiğini, dolayısıyla iki deneyin koşullarının aynı olmadığını belirtmekte yarar vardır.





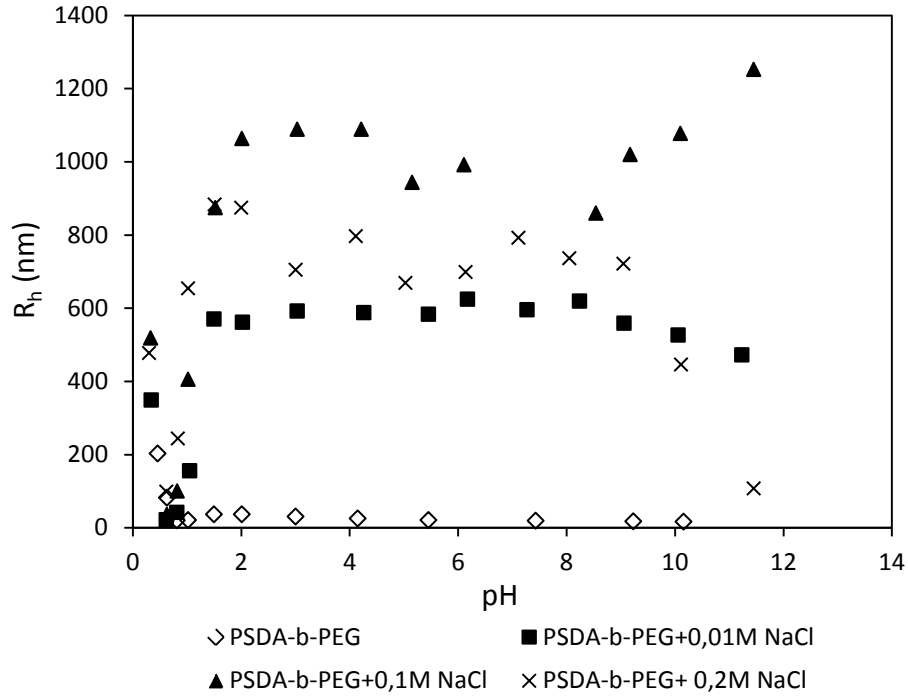
Şekil 4. 61 0,2 M NaCl içeren PSDA1 çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

Blok kopolimerin sulu çözeltideki yüzey yüklerinin ve oluşturdıkları agregatlarının, pH ve tuz konsantrasyonu ile değişimini incelemek için, çeşitli NaCl konsantrasyonlarında pH'ye bağlı olarak PSDA-b-PEG'in zeta potansiyelleri ve hidrodinamik yarıçapları ölçüldü ve sonuçlar Şekil 4.62 ve 4.63'de verildi. Aynı zamanda, zeta potansiyelleri ve hidrodinamik yarıçapları ölçülen bu örneklerin zeta potansiyel ve hidrodinamik farklı pH'lerde SEM görüntüleri alındı ve bu görüntüler Şekil 4.64-67'de verildi.



Şekil 4. 62 Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA-b-PEG (1,0 g/L) çözeltilerinin zeta potansiyellerinin pH ile değişimi

Şekil 4.62’den, hem tuzsuz hem de çeşitli konsantrasyonlarda tuz içeren çözeltilerin çok düşük pH değerlerinde sıfıra yakın negatif değerlere sahip olduğunu, zeta potansiyelinin pH=2’ye doğru hızla artarak -15 mV ile -20 mV gibi daha yüksek negatif değerlere gittiği, bu pH’dan sonra pH=4’e kadar biraz arttığı fakat pH=4’den pH=8’e kadar zeta potansiyelinin yine arttığı, pH=8’den sonra yine azalmaya başladığı görülmektedir. Tuz içermeyen PSDA-b-PEG çözeltilerinde bu değişimler, tuz içerenlere göre daha fazladır. Çok düşük pH değerlerinde blok kopolimerin tuzsuz çözeltileri en fazla negatif zeta potansiyeline sahipken, tuz konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyeli sıfıra yaklaşmaktadır. Bu, düşük pH değerlerinde, ortamdaki tuzun, blok kopolimerin yüzeyindeki negatif yükünü kısmen nötralleştirdiğini göstermektedir. Şekil 4.56’da verilen PSDA1 çözeltilerinin zeta potansiyellerinde de daha az belirgin olmak üzere, ortamdaki tuzun, polimerin negatif yüzey yükünü kısmen nötralleştirdiği görülmektedir.

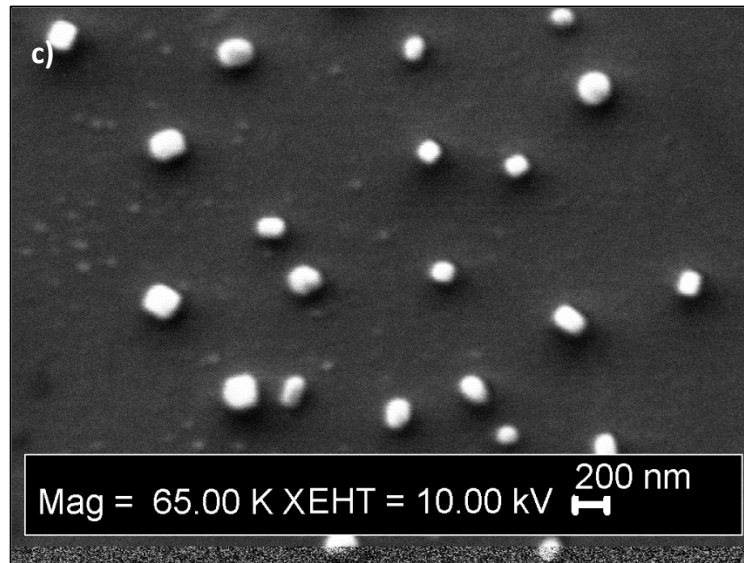
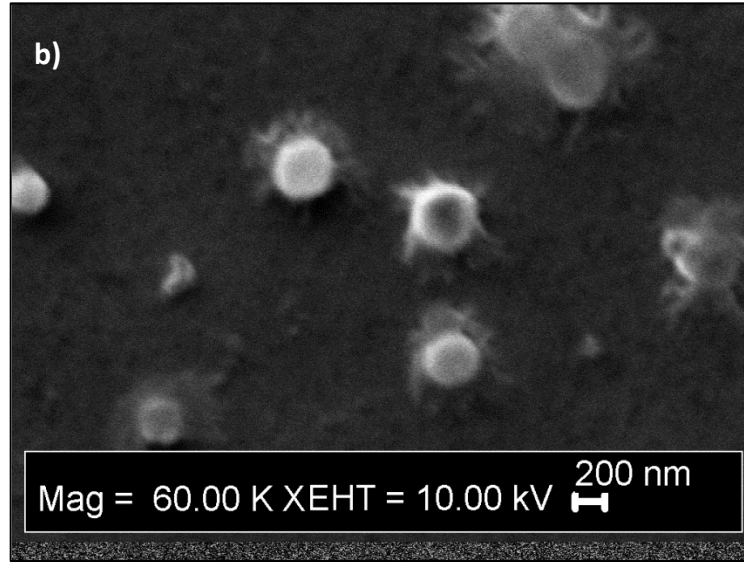
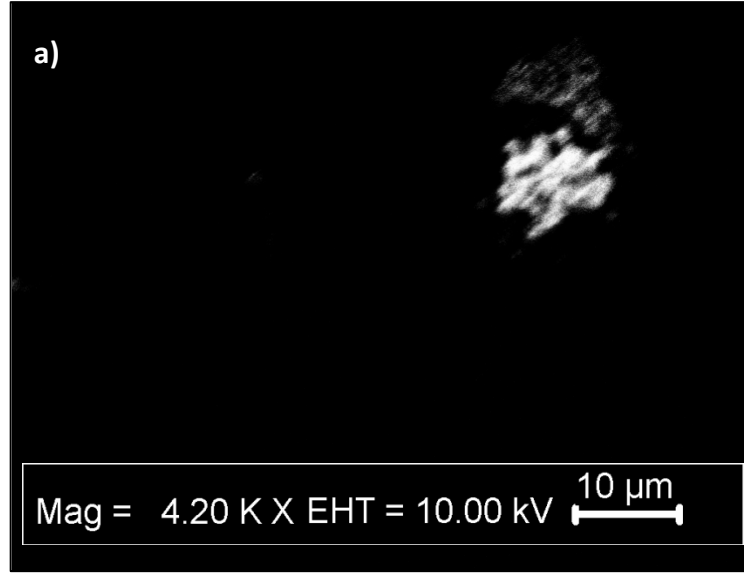


Şekil 4. 63 Farklı konsantrasyonlarda NaCl içeren PSDA-b-PEG (1,0 g/L) çözeltilerinin hidrodinamik yarıçaplarının pH ile değişimi

Şekil 4.63’den, tuz içermeyen blok kopolimerin hidrodinamik yarıçapının çok düşük pH’lerdeki 200 nm civarından pH=1’de 20 nm’ye azaldığı ve bundan sonra pek değişmediği görülmektedir. Çok düşük pH değerlerinde polimerin net yükü negatif olsa bile, daha fazla protonlandığı ve ana zincirdeki kuaterner amin grupları üzerindeki pozitif yüklerin birbirini itmesiyle polimer zincirinin daha geniş bir hacme yayıldığı ve bu nedenle blok kopolimerin hidrodinamik yarıçapının çok düşük pH değerlerinde daha yüksek olduğu söylenebilir. pH arttıkça polimer deprotonlanmakta ve bu durum ana zincirdeki pozitif yüklerin zinciri genişletme etkisini azaltmaktadır. Ancak ortamda Na^+ ve Cl^- iyonları bulunduğunda, çok düşük pH’lerde ölçülen hidrodinamik yarıçap daha yüksek bulunmaktadır. Bunun nedeni, ortamdaki katyonlar tarafından polimerin yüzey yükünün nötralleştirilmesi nedeniyle, polimer zinciri üzerindeki pozitif yüklerin birbirini itmesi sonucunda zincirin daha geniş bir hacme yayılması olmalıdır. Bu da polimerin SO_3^- gruplarının çok asidik ortamda bile tam olarak protonlanmadığını ve zincir üzerindeki pozitif yüklerin etkisini azalttığını göstermektedir. Ortamdaki tuz iyonlarının, daha yüksek pH’lerde de blok kopolimerin dağılmasını engellediği ve 0,1 M NaCl’de en fazla olmak üzere 600 nm’den daha büyük agregatlar oluşturmaya sebep olduğu görülmektedir. 0,01 M NaCl içeren çözeltilerin hidrodinamik yarıçapı çok düşük

pH'lerde 350 nm civarında iken pH=1'e doğru 22 nm'ye kadar düşmekte fakat sonra pH=2 dolaylarına kadar artarak 600 nm civarına ulaşmakta pH=12'ye kadar bu büyüklüğünü korumaktadır. 0,1 M NaCl içeren çözeltilerin zeta potansiyeli sıfıra yakın negatif değerlerden, pH artışıyla daha negatif değerlere doğru gitmekte ve pH=8,5'e doğru -15 mV'ye ulaşmakta ve bu pH'den sonra yön değiştirerek sıfıra doğru biraz gitmeye başlamakta yani daha küçük negatif değerlere doğru gitmektedir. Bu çözeltilerin partikül büyüklüğü ölçümlerinde ise, çok düşük pH değerlerinde hidrodinamik yarıçapı, 500 nm civarında iken, pH artışıyla azalmakta ve pH=1 civarında 25 nm civarına ulaşmaktadır. Bu pH'den sonra hızla artmakta ve pH=2'de 1200 nm'ye ulaşmaktadır. 0,2 M NaCl içeren çözeltinin zeta potansiyel ölçümlerinde, zeta potansiyelinin düşük pH'lerdeki sıfıra yakın değerlerinden, pH artışıyla daha negatif değerlere doğru gittiği, pH=2'de -10 mV'ye ulaştığı, bundan sonra yukarıya döndüğü, pH=4'de -7 mV'ye ulaştığı bu noktadan sonra dalgalanarak pH=12'deki -5 mV civarına devam ettiği görülmektedir. Partikül büyüklüğü ölçümlerinde ise, çok düşük pH değerlerinde hidrodinamik yarıçap 500 nm civarında pH artışıyla önce azalmakta, pH=1'de 20 nm civarına düşmekte, bu pH'den sonra artarak pH=2'de 850 nm civarına ulaşmaktadır. Bu pH değerinden sonra azalmaya başlamakta ve pH=9'dan sonra azalmaya devam ederek pH=12 civarında 100 nm'ye kadar azalmaktadır. Bu sonuçlara göre, NaCl ilavesinin, PSDA-b-PEG'in misel oluşturmaya sebep olduğu, pH=1'de bu misellerin dağıldığı, pH arttıkça yine misellerin oluştuğu, en büyük misellerin 0,1 M NaCl içeren çözeltide oluştuğu, 0,2 M NaCl içeren çözeltilerde, pH=9'dan sonra bu misellerin bozulduğu görülmektedir.

Şekil 4.64-67'de zeta potansiyel ve hidrodinamik yarıçapları ölçülen blok kopolimer örneklerinin SEM görüntüleri verildi. Tuzsuz blok kopolimere ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.64) pH<1'de blok kopolimerin açılarak genişlediği ve partikül büyüklüğünün 10 µm civarında olduğu görülmektedir. pH=3'e çıkıldığında çekme kuvvetlerinin etkisiyle polimerin 200 nm boyutunda düzgün küresel yapılar oluşturduğu, bazik ortamda ise küresel yapıların kısmen bozulduğu görülmektedir. Hidrodinamik yarıçap sonuçlarından da görüldüğü gibi pH'nin artmasıyla partikül büyüklükleri önemli ölçüde azalmaktadır.



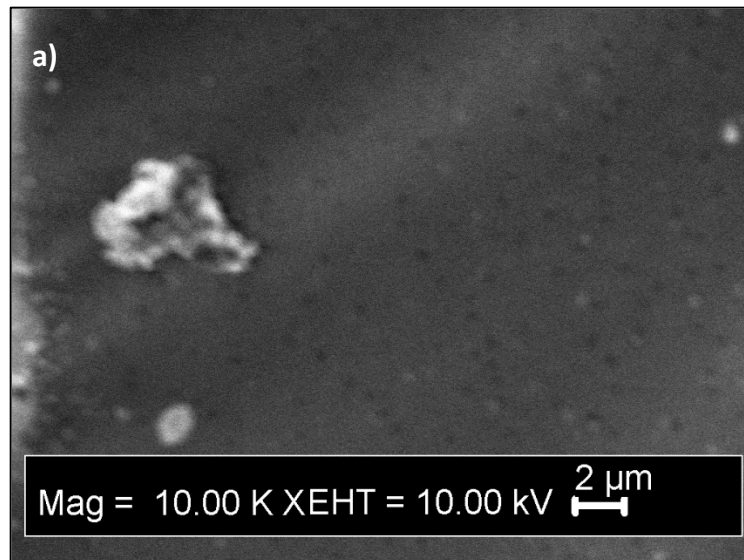
Şekil 4. 64 Tuzsuz PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

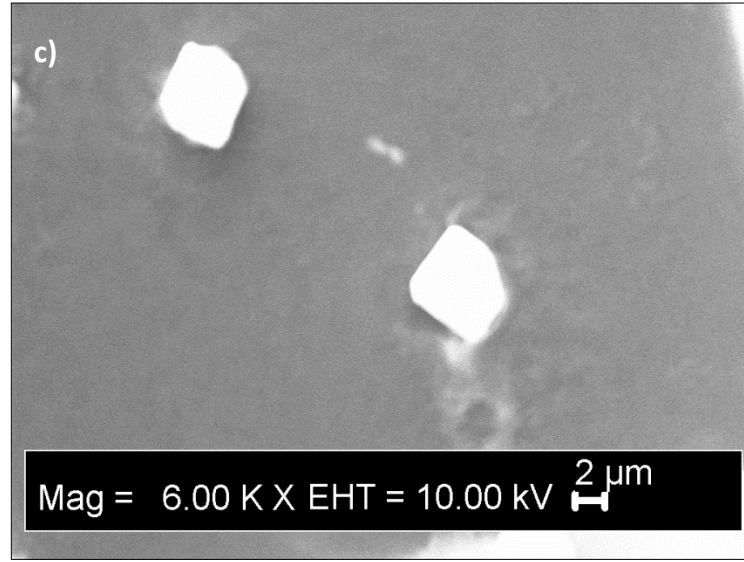
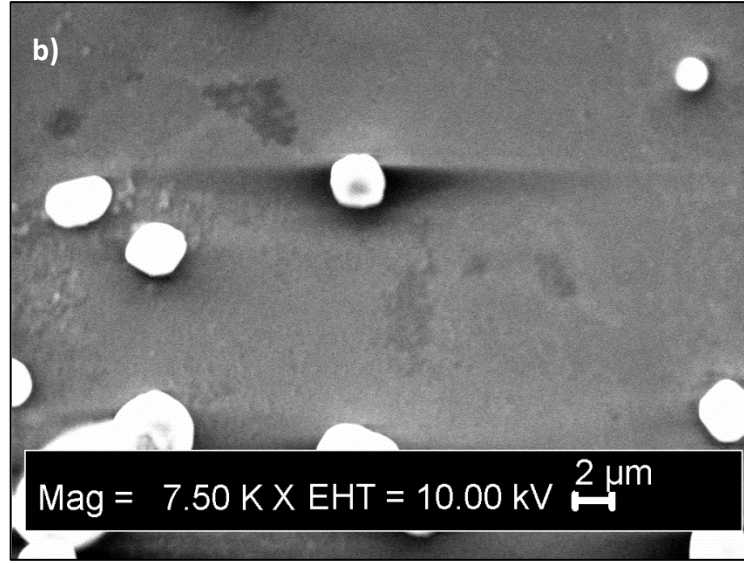
Şekil 4.65’de verilen 0,01 M NaCl içeren blok kopolimer çözeltilerinde tuzsuz blok kopolimerde olduğu gibi $pH < 1$ ’de blok kopolimer açılarak genişlemektedir. pH ’nin artmasıyla 2-4 μm arasında agregatlar oluşmakta ve pH artışıyla boyutları yaklaşık 5 μm civarına ulaşmaktadır.

NaCl konsantrasyonu 0,1 M’ye arttırıldığında polimerler tuzun etkisiyle çok düşük pH ’lerde bile 1 μm büyüklüğünde düzgün küresel partiküller oluşturmaktadırlar (Şekil 4.66). Partiküllerin bir arada olması çekim kuvvetlerinin olduğunu göstermektedir. $pH=3$ ’de bu düzgün partiküller bozulmaya başlamakta fakat pH ’nin artmasıyla kübik yapıda polidispers partiküller gözlenmektedir.

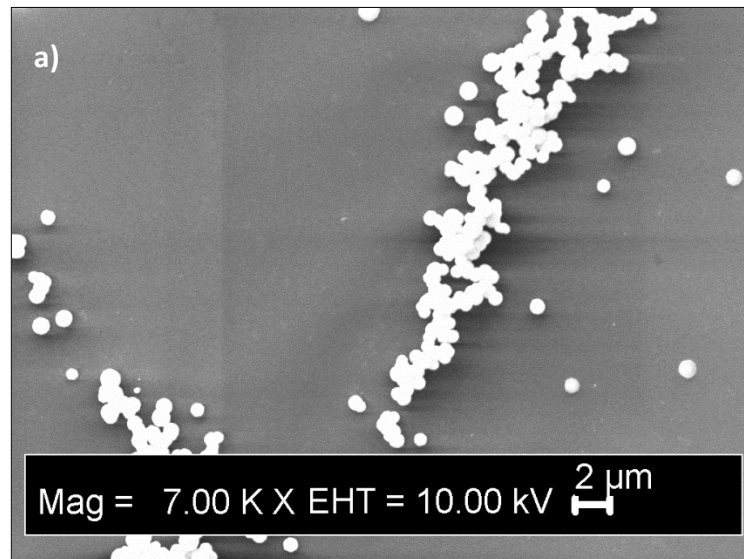
Şekil 4.67’de verilen 0,2 M NaCl içeren blok kopolimer çözeltilerinde $pH < 1$ ’de blok kopolimer açılarak genişlediği görülmektedir. $pH=3$ ’de 2 μm civarında düzgün küresel partiküller oluşmaktadır ve bu partiküllerin arasında bir çekim kuvveti mevcuttur. $pH=10$ ’a yükseldiğinde çekim kuvveti ortadan kalmakta ve mantar görünümlü partiküller görülmektedir.

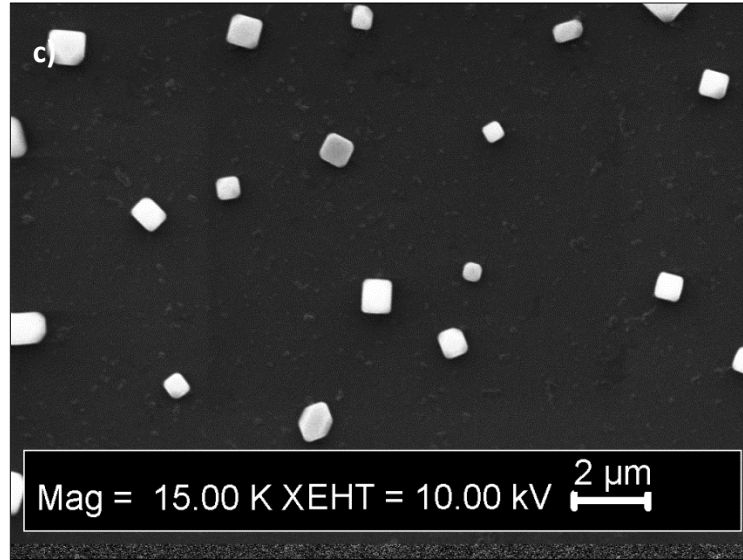
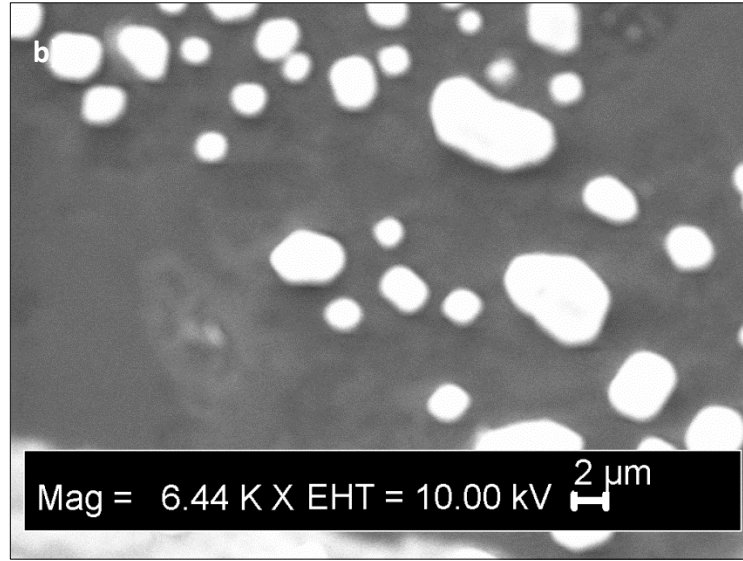
PSDA-b-PEG, PSDA1 ile kıyaslandığında tuz içeren ya da içermeyen $pH < 1$ hariç bütün örneklerde misellerin oluştuğu, 0,1 M NaCl içeren çözeltilerde düşük pH ’lerde bile misellerin oluştuğu ve genellikle küresel yapıların gözleendiği söylenebilir.



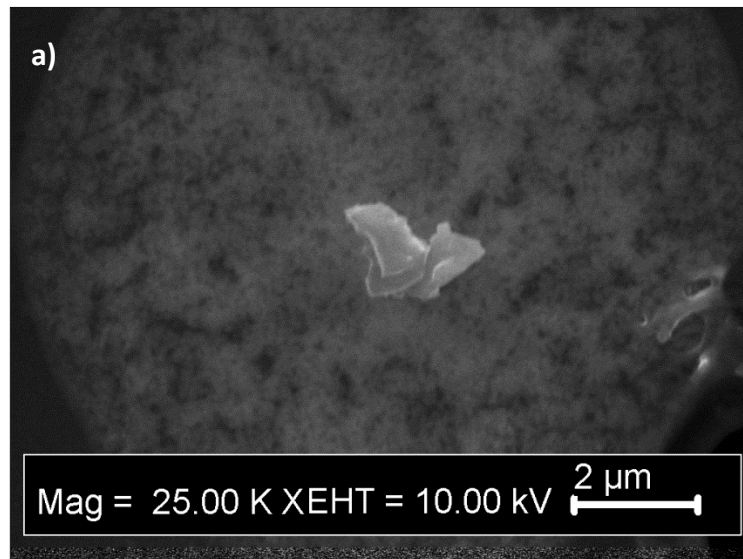


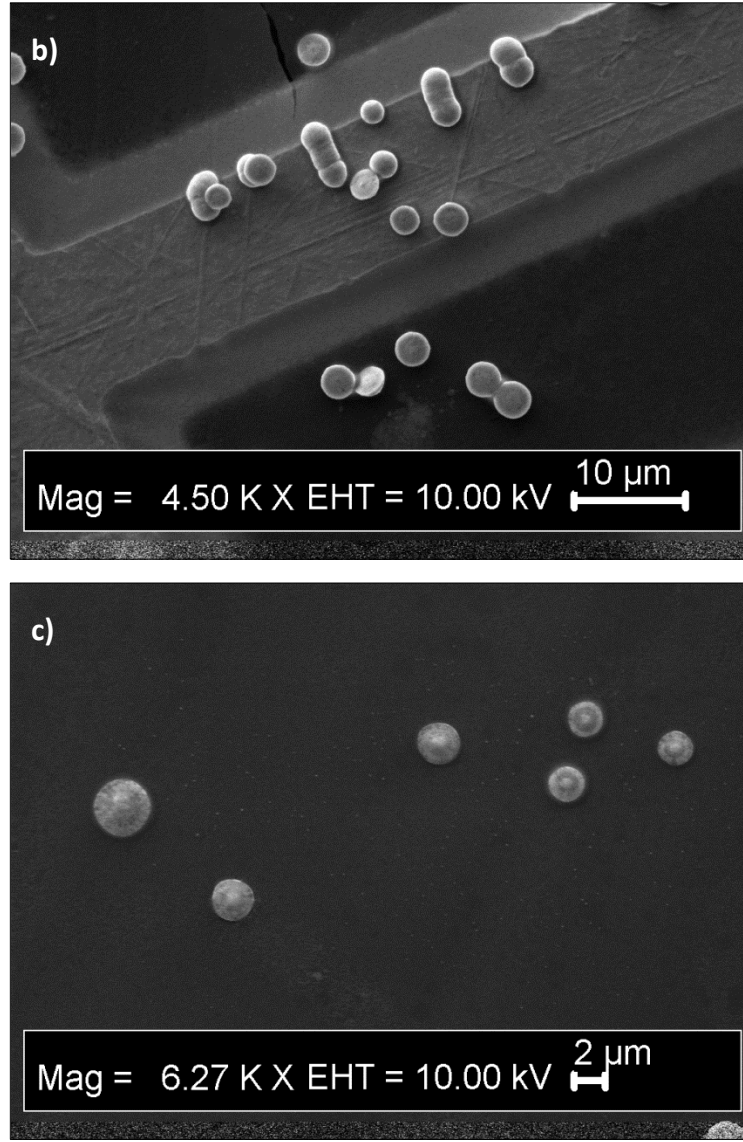
Şekil 4. 65 0,01 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri





Şekil 4. 66 0,1 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri





Şekil 4. 67 0,2 M NaCl içeren PSDA-b-PEG çözeltilerinin a) pH<1, b) pH=3, c) pH=10'daki STEM görüntüleri

4.4 Organik/İnorganik Hibrit Partiküller

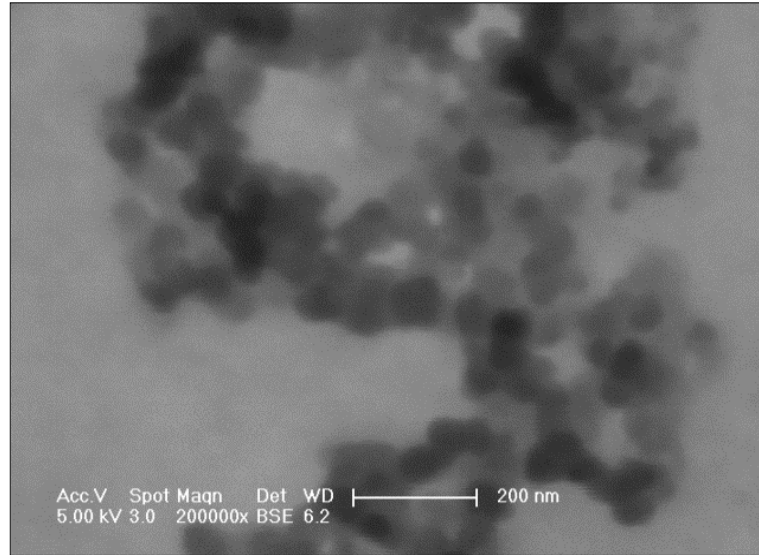
Her iki bloğu da hidrofilik olan blok kopolimerlerin, inorganik yüzeylerle güçlü etkileşimleri sebebiyle, nükleasyon ve büyüme sırasında model gibi davranarak, kalsiyum karbonat ve hidroksiapatit gibi inorganik kristallerin gelişimini kontrol etme potansiyeline de sahip oldukları düşünülmüştür. Bu, maddenin boyutunun, şeklinin ve kristal yapısının (birden fazla modifikasyon olduğu durumlarda) direkt olarak yönetilmesini sağlamaktadır [176].

Bu çalışmada, PSDA-b-PEG içeren çözeltilerden çöktürülen kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfatın organik/inorganik hibrit partikülleri elde edildi ve hibritlerin SEM görüntüleri alındı.

4.4.1 Kalsiyum Karbonat Hibrit Partikülleri

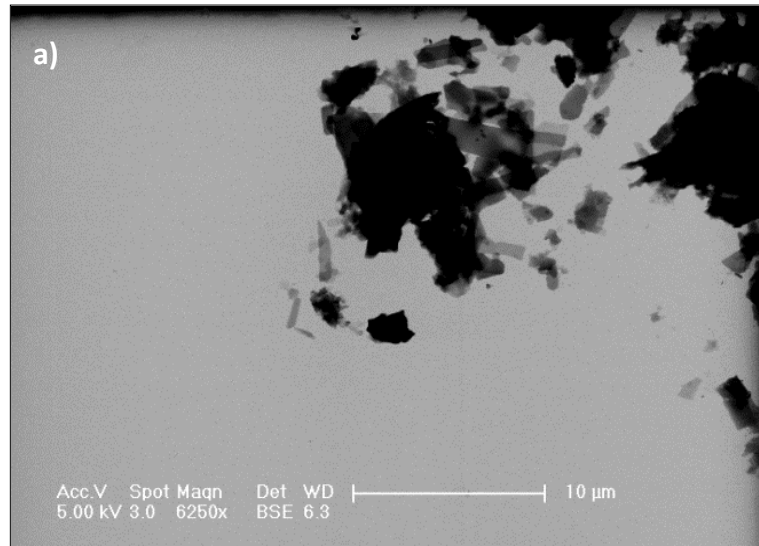
4.4.1.1 Çözeltiden Çöktürme

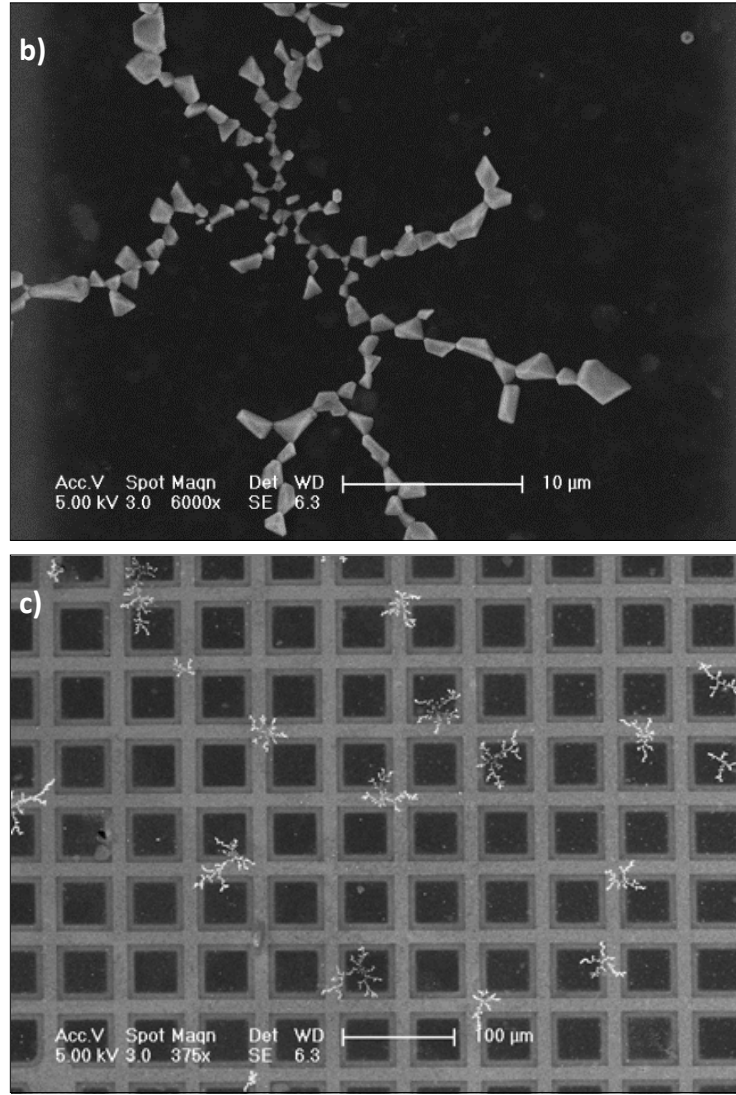
Çözeltiden çöktürme yönteminde önce çeşitli oranlarda blok kopolimer içeren sulu çözeltilerde CaCl_2 çözüldü. Bu çözeltilerden alınan STEM görüntüleri Şekil 4.68’de verildi. Şekillerden, CaCl_2 ’nin, blok kopolimerin ortalama 70 nm boyutunda, küresele yakın hekzagonal biçimde kümelenmesine sebep olduğu görülmektedir. Ayrıca oluşan agregatların birbirini çekerek zincir oluşturacak şekilde dizilmesi, oluşan misellerin arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin olduğunu düşündürmektedir. Bu miseller içinde oluşturulacak kalsiyum karbonat hibritlerinin hekzagonal ya da küresel, düzgün şekilli hibritler oluşturabileceği düşünüldü. Blok kopolimer içeren kalsiyum klorür çözeltilerine, hızlıca ekivalen oranda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi döküldü. Doğal olarak asidik ortamda bir çökme gözlenmedi. Nötral ortamda ise hiçbiri birbirine benzemeyen, sivri köşeleri olan ve boyutları 150 nm ile 2 μm arasında değişen hibrit partiküller elde edildi. Elde edilen kalsiyum karbonat hibritlerinin görüntüsü, blok kopolimer ilave edilmediğinde elde edilen kalsiyum karbonatınki ile birlikte Şekil 4.69’da verildi. Blok kopolimer ilave edilmeden elde edilen kalsiyum karbonatın STEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında, blok kopolimerin kalsiyum karbonatın morfolojisini oldukça etkilediği ve oluşan hibritlerin elektrik yük merkezleri taşıdığı, oluşan partiküllerin üst üste yığılmadan birbirlerine sivri uçlarından bağlanarak dendritik bir biçimde dizildiği fakat şekillerinin, beklendiği gibi hekzagonale ya da küresele yakın olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. 68 CaCl₂ çözeltisinde PSDA-b-PEG misellerinin pH=7'deki STEM görüntüleri
[Ca²⁺]=[CO₃²⁻]=10⁻² M, [Blok]=1 mM

Bu hibrit partiküllerin spesifik bir şekli yoktur, fakat karışık bir şekilde üst üste yığılmadan uç uca yerleşip dendritik bir görüntü oluşturmaktadırlar. Bu dizilim son derece tekrarlanabilir bir olaydır, örneğin her yerinde gözlenmekte ve gridlerin bakır çerçeveleri ile birleşmektedir. Bu davranış, CaCO₃ hibrit partiküllerinin, blok kopolimerin sahip olduğu elektrik iletme özelliğini taşıdığı şeklinde yorumlanabilir. PSDA-b-PEG'in partiküllerin şeklini ve büyüklüğünü hiç kontrol edemediği fakat elektrik iletkenliği olan mikropartiküller oluşmasına neden olduğu sonucuna varılabilir.



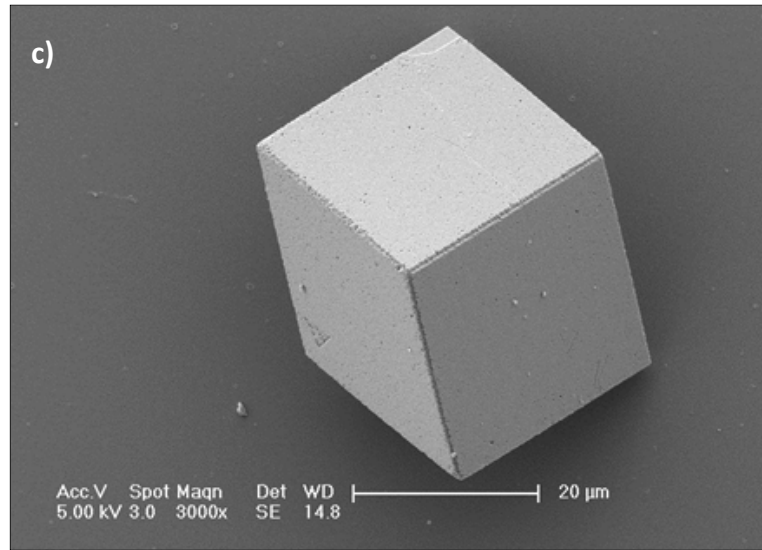
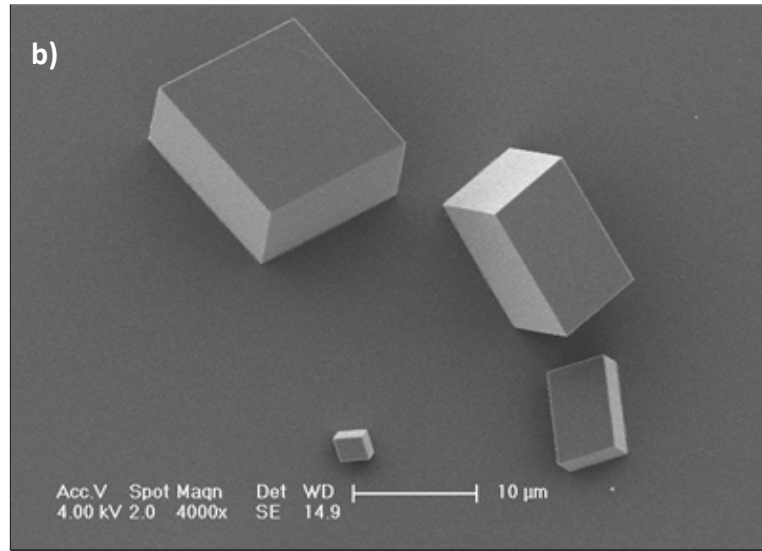
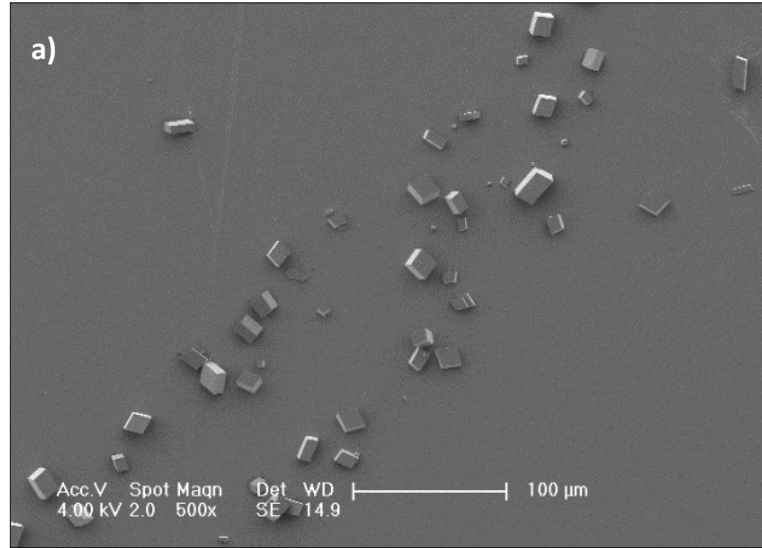


Şekil 4. 69 pH=7'de çöktürülmüş CaCO_3 'ün SEM görüntüleri a) PSDA-b-PEG katılmadan b) PSDA-b-PEG katılarak ([Blok]= 1mM) c) Gridin genel görüntüsü $[\text{CaCl}_2]=[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]=10^{-2}$ M

4.4.1.2 Gaz-Sıvı Difüzyon Yöntemi

4.4.1.2.1 Blok Kopolimer Olmadan Elde Edilen Kalsiyum Karbonat Kristalleri

Gaz-sıvı difüzyon yöntemi ile kalsiyum karbonat hibrit eldesinden önce referans olarak blok kopolimer eklenmemiş kalsiyum klorür çözeltisinden amonyum karbonatın süblimleşmesi ile çıkan CO_2 gazı ile saf CaCO_3 çöktürüldü. CO_2 gazının geçtiği yollarda, polidispers, romboedrik, saf CaCO_3 tek kristalleri olduğu görüldü. Şekil 4.70'den görüldüğü gibi kristallerin kenarları çok düzgündür. Ancak reaksiyon süresi uzadıkça oluşan kristal sayısında belirgin bir artış olmamış, romboedrik kristallerin kenarları ve yüzeyleri CO_2 tarafından aşındırılmaya başlamıştır.

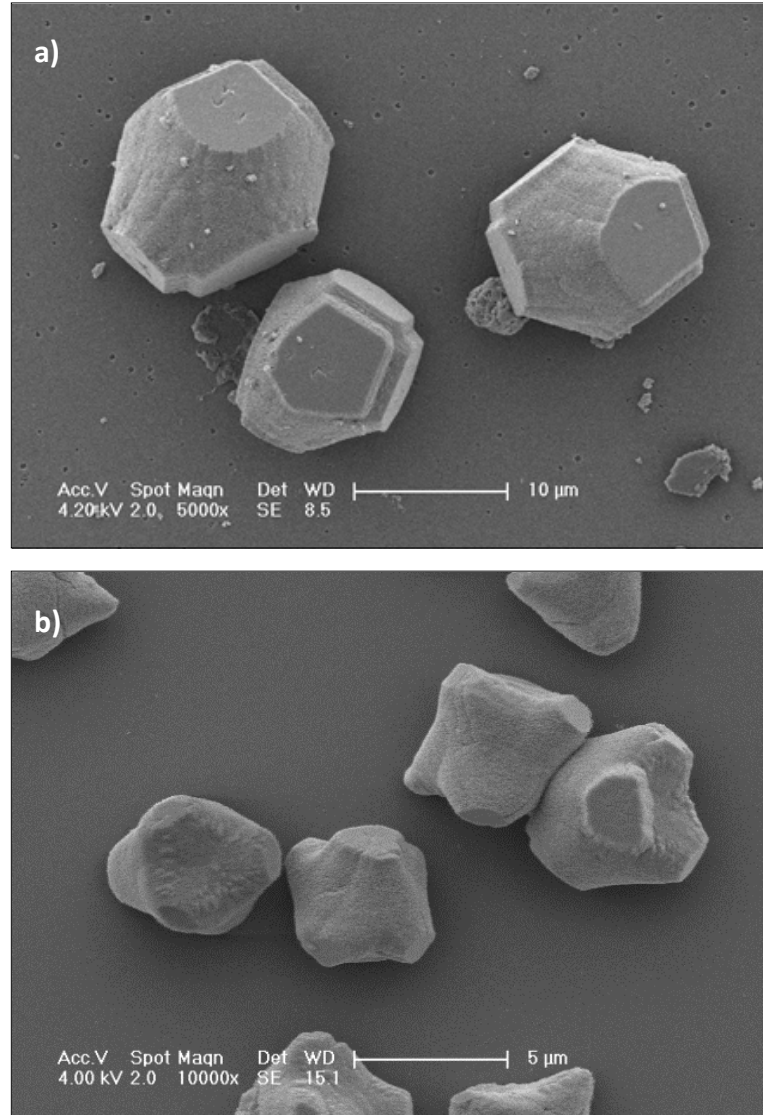


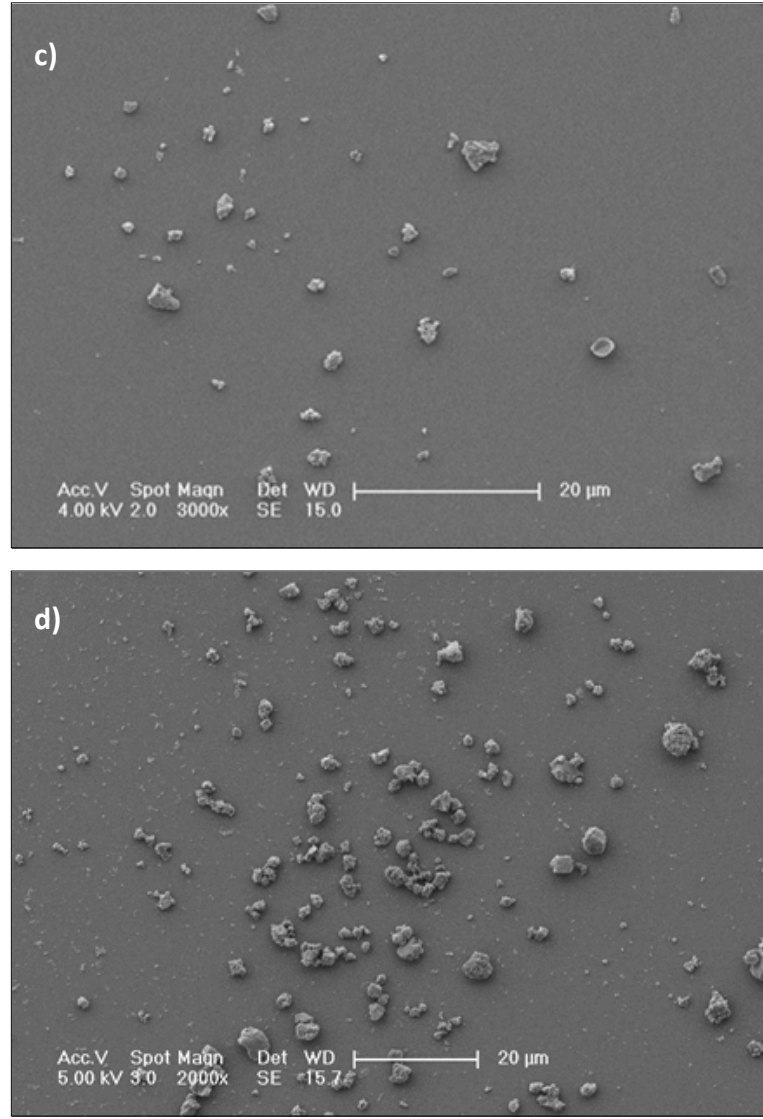
Şekil 4. 70 Gaz-Sıvı difüzyon yöntemi ile a) 3 saatte (500 büyütme), b) 3 saatte (4000 büyütme), c) 5 günde çöktürülen saf CaCO_3 'ün SEM görüntüleri

4.4.1.2.2 PSDA-b-PEG Varlığında Kalsiyum Karbonat Hibritlerin Eldesi

4.4.1.2.2.1 PSDA-b-PEG Konsantrasyonunun Etkisi

PSDA-b-PEG'in kalsiyum kristallerinin oluşumuna etkisini görmek için 0,5; 1,0; 2,0 ve 3,0 g/L blok kopolimer içeren nötral kalsiyum klorür çözeltilerinden sıvı difüzyon yöntemiyle 3 saat sonunda elde edilen hibrit partiküller Şekil 4.71'de verildi.

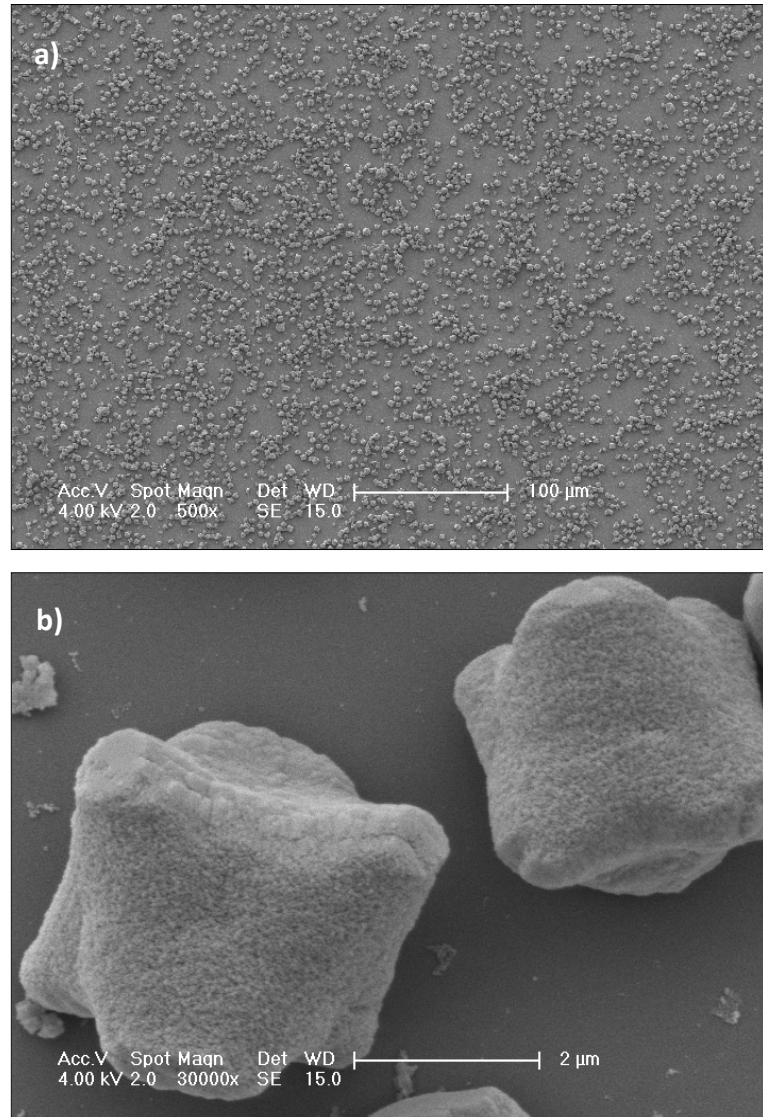




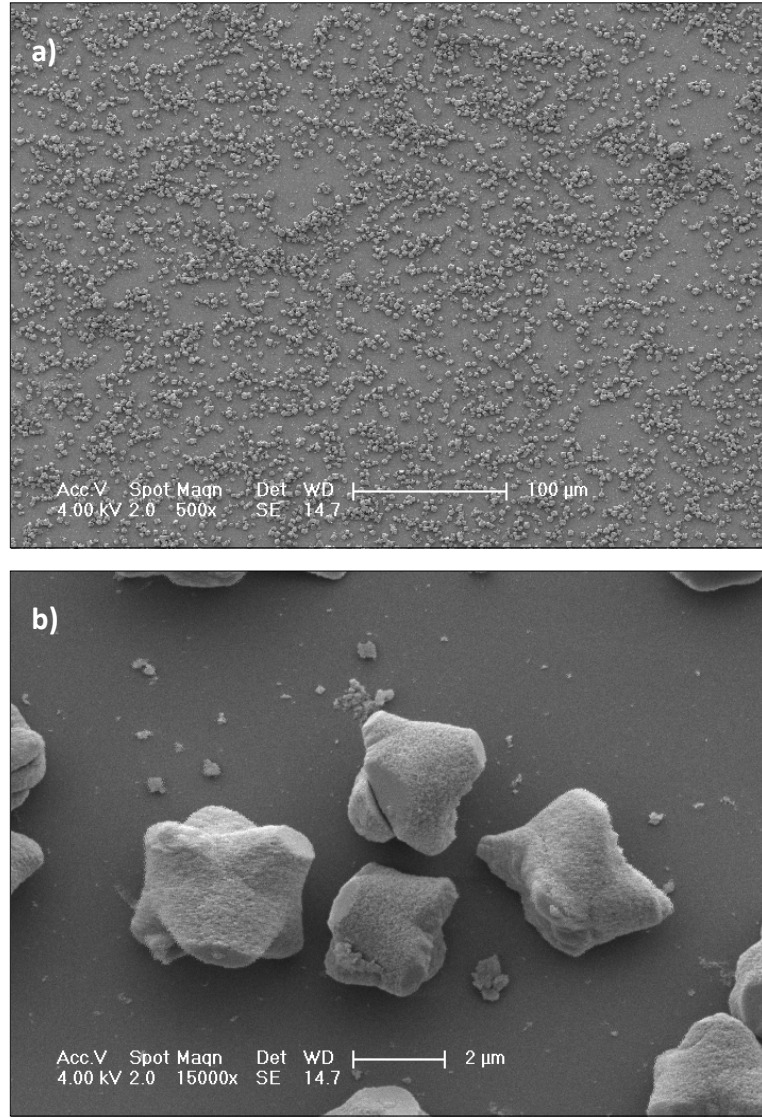
Şekil 4. 71 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi ile a) 0,5 g/L, b) 1,0 g/L, c) 2,0 g/L ve d) 3,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 saat sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri

Şekil 4.71'den, PSDA-b-PEG içeren örneklerde, blok kopolimer içermeyen romboedrik kalsiyum karbonat kristallerine göre, morfolojinin epeyce değiştiği görülmektedir. 0,5 g/L blok kopolimer içeren çözeltiden elde edilen, ortalama 10 µm büyüklüğündeki hibrit kristallerin romboedrik şekli bozulsa da kristalin yüzeyleri hala belirgin olarak ayırt edilebilmektedir. 1,0 g/L blok kopolimer içeren çözeltiye elde edilen ortalama 5µm büyüklüğündeki hibrit kristallerde romboedrik kristalin yüzeyleri giderek daralacak şekilde küçülmüş ve bu uzantılarla birbirine dik altı kolu olan hibrit partiküller elde edilmiştir. Literatürde rapor edilen kalsiyum karbonat organik/inorganik hibrit partikülleri arasında Kalsiyum karbonat Bu şekildeki Bu sonuçlar, blok kopolimerin ilk oluşan romboedrik kalsiyum karbonat kristallerinin kenarlarına yerleşerek, buraya gelip

kristal yapısına katılacak kalsiyum ve karbonat iyonlarını, köşelerden uzaklaştırdığı ve bu iyonların giderek daha küçük yüzeyler oluşturacak şekilde yerleştiği izlenimi doğurmaktadır. Ortamda 2,0 ve 3,0 g/L konsantrasyonlarında, yani daha fazla PSDA-b-PEG bulunduğunda, kalsiyum karbonat kristallerinin romboedrik şeklinin tamamen bozulduğu ve ortalama 2 µm boyutun şekilsiz partiküller oluştuğu görülmektedir. Zamanın etkisini görmek için reaksiyon süreleri 5 güne kadar uzatıldı ve sonuçlar Şekil 4.72 ve 4.73’de verildi. Reaksiyon süresi 5 güne uzatılan örneklerde bol miktarda hibrit partikül elde edildi.



Şekil 4. 72 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak 2,0 g/L PSDA-b-PEG ile 5 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin a)500 büyütme b)30000 büyütme SEM görüntüleri



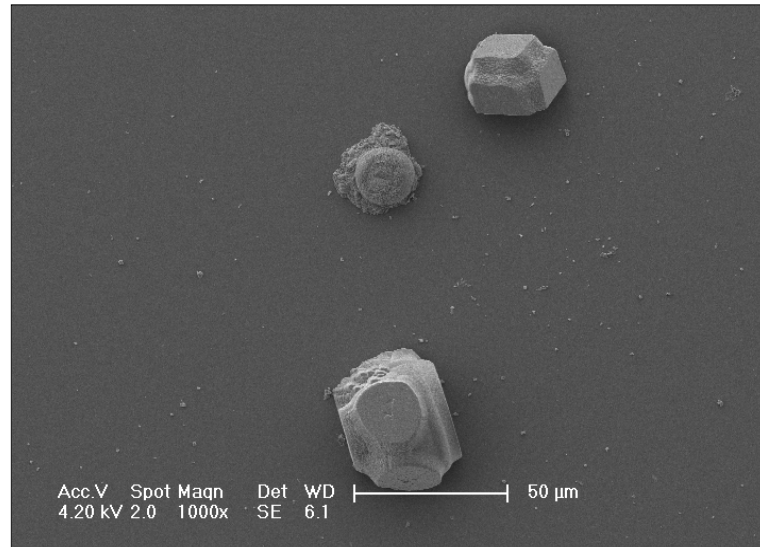
Şekil 4. 73 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak 3,0 g/L PSDA-b-PEG ile 5 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin a) 500 büyütme b) 15000 büyütme SEM görüntüleri

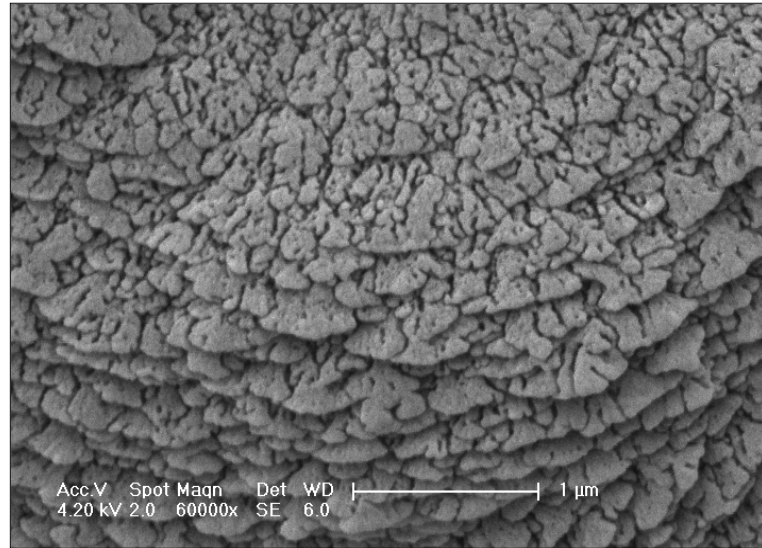
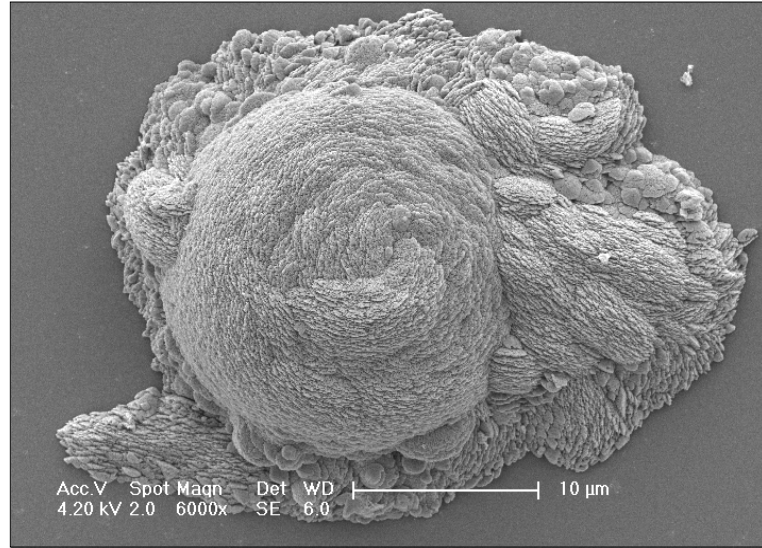
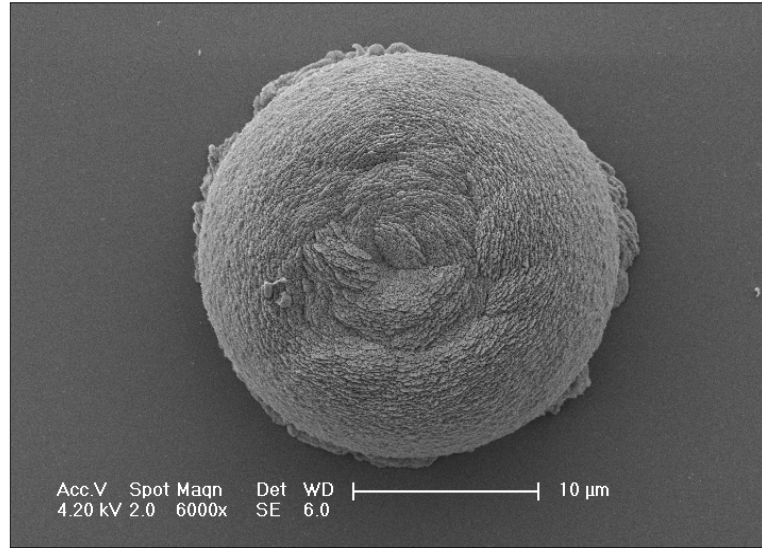
Süre uzadığında, blok kopolimer miktarının 1,0 g/L olduğu çözeltilerden elde edilen hibritlere benzeyen, ortalama 5μm büyüklüğünde hibrit partiküller elde edildi. Partiküllerin gövdeden çıkıp giderek daralan altı adet uzantıları vardır. Bu uzantıların uçları yüzeylerin düzgünlüğünü taşıdığı için yüzeylerin devamı gibi durmaktadırlar. Bu durumda, ortamda 1,0 g/L'den daha fazla blok kopolimer olduğunda, kristallenmenin oldukça yavaşladığı, önce bol miktardaki blok kopolimerin kristallenmeyi bozarak şekilsiz hibritler oluşmasına sebep olduğu, daha sonra ortamdaki konsantrasyonu azaldığında, romboedrik kalsiyum karbonat kristallerinin oluşumunu tamamen engelleyemediği fakat kalsiyum ve karbonat iyonlarının, kristallerin kenarlarına yerleşmesine izin vermeyerek şeklini bozduğu ve altı kolu olan spesifik şekle sahip

hibrit partiküller oluşmasına neden olduğu söylenebilir. 0,5 g/L blok kopolimer içeren çözeltilerden elde edilen hibritlerde, romboedrik yapının yüzeyleri daha belirgindir ve diğerlerinde görülen kollar henüz uzamamıştır. Blok kopolimer miktarı az olunca gövdeden birbirine dik olarak çıkıp giderek incelen kollar oluşamamıştır. Bu da giderek incelen altı kolun oluşumuna blok kopolimerin yol açtığını göstermektedir. Blok kopolimer miktarı arttırıldığında oluşan şekilsiz partiküllerin blok kopolimer misellerinin içinde oluşan kalsiyum karbonat hibritleri olduğu, misel oluşturmada çözünen blok kopolimerin ise oluşan kalsiyum karbonat kristallerinin kenarlarına adsorplanarak, onların romboedrik yapısını bozduğu da düşünülebilir.

4.4.1.2.2 Çözeltinin Başlangıç pH'sinin Etkisi

Başlangıç pH'sinin hibritler üzerine etkisini görmek için pH=4, 5, 7 ve 8'de dört ayrı reaksiyon gerçekleştirildi. İlk olarak pH=4'de gerçekleştirilen reaksiyon sonunda alınan hibrit görüntüleri Şekil 4.74'de verildi.

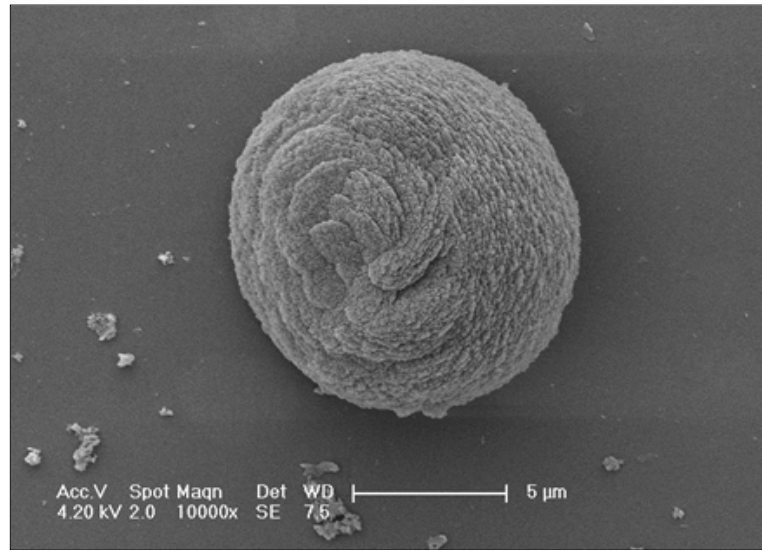


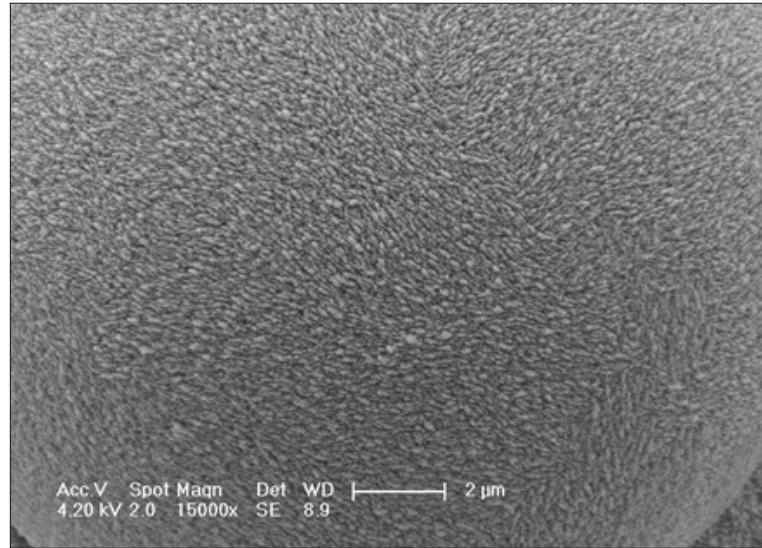
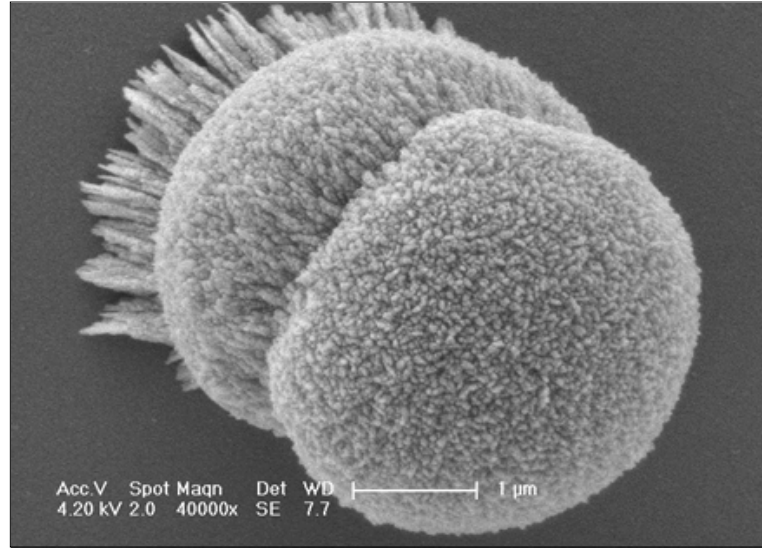
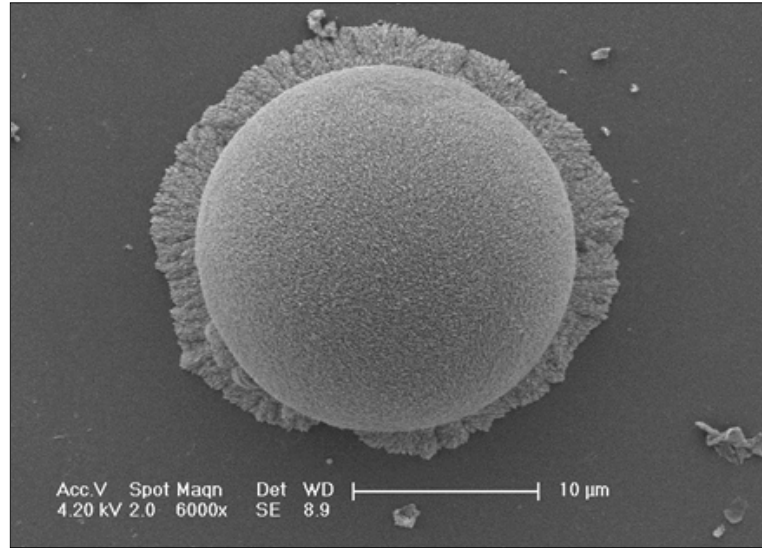


Şekil 4. 74 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=4’de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri

pH=4'de önceki deneylerde gözlenen şekilli partiküllerin yanı sıra küresel ya da küresele yakın partiküllere de rastlandı. Ayrıca doğal olarak verim de çok düşüktü. Küresel partiküllere yakından bakıldığında kalsiyum karbonatın dendritik bir şekilde çöktüğü görüldü.

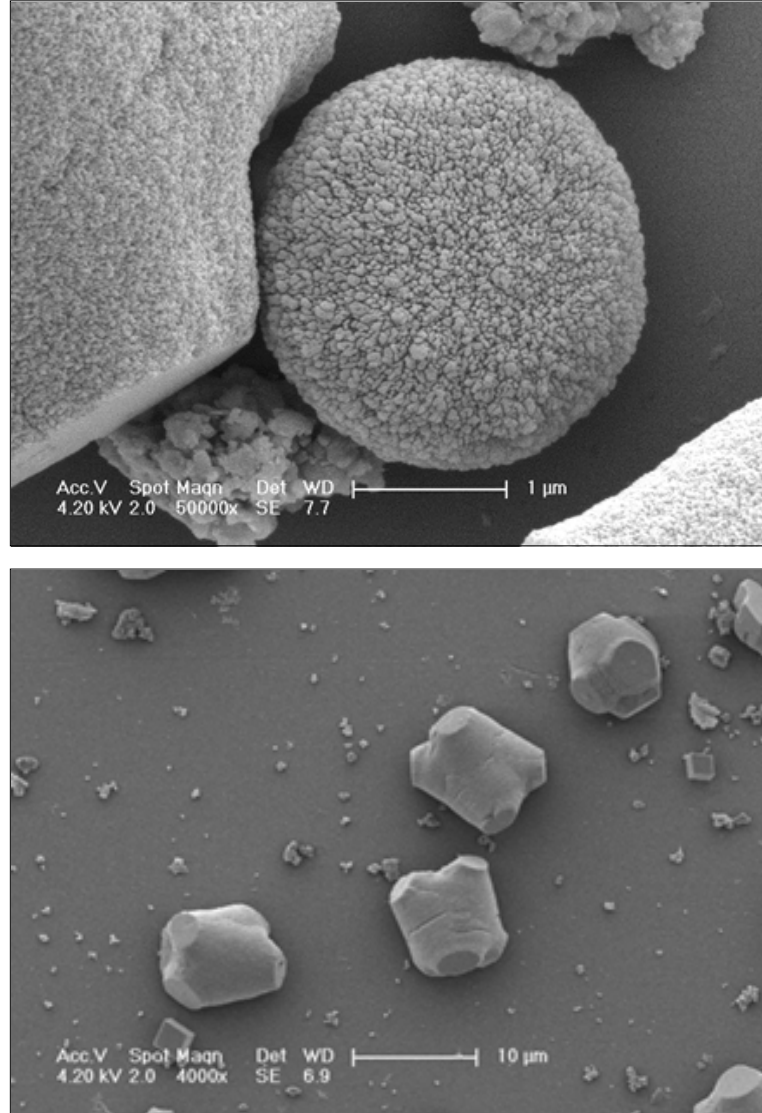
pH=5'e çıktığında Şekil 4.72'deki köşeli ve dendritik dokulu küresel partiküllerin yanı sıra daha sıkı dokulu, tekli veya birbiriyle birleşmiş partiküller de gözlemlendi (Şekil 4.75). pH artışı çökme hızını arttırdığı için çökeltilerin dendritik yapıya ulaşması mümkün olmamış olmalıdır. Ayrıca reaksiyon ortamının homojen olmadığı, difüzyon kontrollü olduğu, CO₂ ve amonyağın çözeltinin pH'sinde yerel değişimlere yol açabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Düşük pH'nin çöken kalsiyum karbonata dendritik şekilde yapılanması için zaman sağladığı daha yüksek pH'lerde ise kalsiyum karbonatın hızla çöküp sertleştiği görüldü. Küresele yakın partiküllerin blok kopolimerin oluşturduğu misellerin içinde çöken kalsiyum karbonat tarafından oluşturulduğu ancak altı uzantısı olan partiküllerin misel oluşturmamış ve oluşan romboedrik kalsiyum karbonat üzerine adsorplanan blok kopolimer molekülleri tarafından şekillendirildiği düşünüldü.





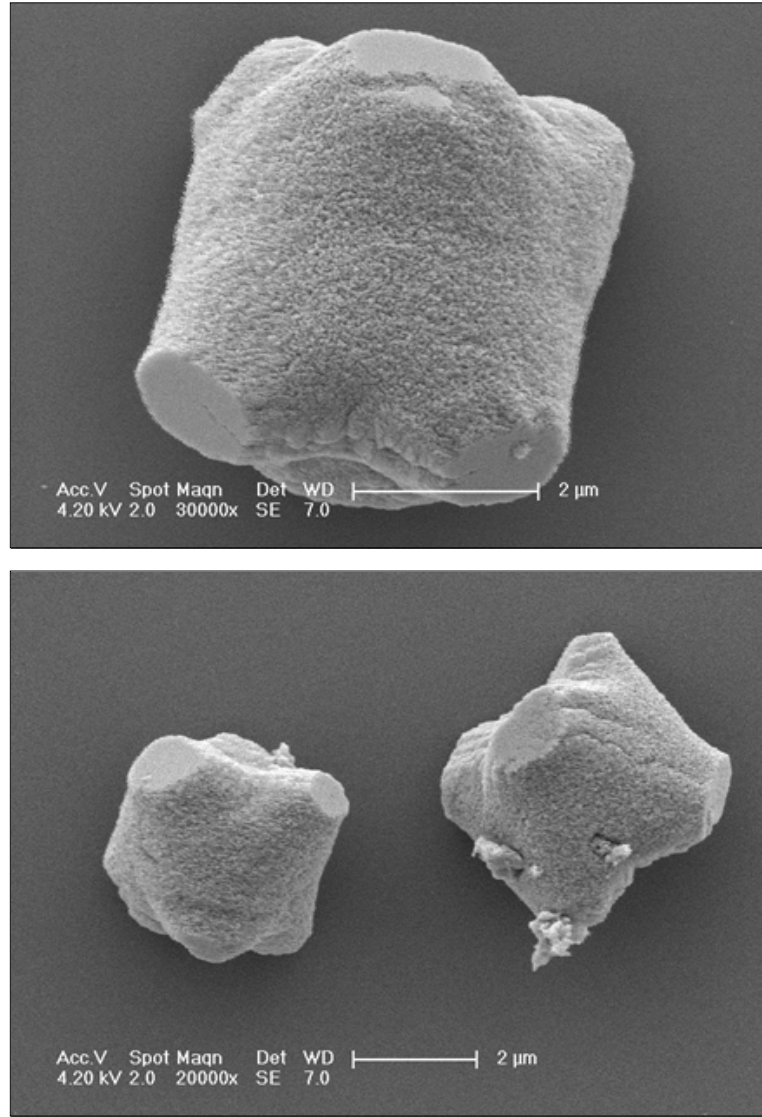
Şekil 4. 75 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=5’de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri

pH=7’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda partiküllerin daha küresele yakın fakat daha küçük (2-3 μm) olduğu ve daha da küreselleştiği görüldü (şekil 4.76). Bu küçük partiküllerin yanı sıra çok sayıda 6 kollu büyük (10 μm) partiküllerin oluştuğu da görüldü.



şekil 4. 76 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=7’de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri

Bazık ortamdaki hibrit oluşumunu incelemek için pH=8’de reaksiyon gerçekleştirildi ve sonuçlar şekil 4.77’de verildi. Ortam biraz bazık olduğunda küçük küresel partiküller görülmezken daha ziyade ortalama 5 μm büyüklüğe sahip, altı kollu partiküllerden bol miktarda elde edildi.



Şekil 4. 77 Gaz-sıvı difüzyon yöntemi kullanılarak pH=8'de 1,0 g/L PSDA-b-PEG ile 3 gün sonunda elde edilen hibrit partiküllerin SEM görüntüleri

4.4.2 Kalsiyum Fosfat Hibrit Partikülleri

Kalsiyum fosfatın hibrit partiküllerini elde etmek için, doğayı taklit ederek (biomimetic) ya da doğadan esinlenerek (bioinspired) mineralizasyonu olarak adlandırılan, organik ya da polimerik büyüme modifiye edicilerin kullanıldığı yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle, homopolimerler ve çift-hidrofilik blok kopolimerler kalsiyum fosfat için verimli büyüme modifiye edicileridir. Modifiye edicilerin kimyasına, molekül ağırlığına, konsantrasyonuna ve pH'sine bağlı olarak, kalsiyum fosfatın çok çeşitli kristal fazları, şekilleri ve partikül boyutları oluşturulabilir [110], [177], [178], [179], [180].

Doğal nanokompozitlerin daha iyi taklit edilebilmeleri için, organik-inorganik arayüzler arasındaki iyonik etkileşimin artırılması gerekir. Tanahashi [181] katyonik ya da noniyonik polar polimer ile karşılaştırıldığında anyonik polimer templatların daha iyi olduğunu ve ayrıca, karboksilat grupları veya fosfobetainler gibi iyonik blok içerenlerin kalsiyum fosfat çöktürülmesi için ideal olduğunu kendiliğinden düzenlenen mono tabakalar kullanarak göstermiştir. Diğer çalışmalarda karboksil gruplarının apatitin heterojen nükleasyonu için sadece bir yer sağlamadığını aynı zamanda polimer filmlere apatit tabakasının sıkı bir şekilde yapışmasına katkıda bulunduğunu göstermişlerdir.

Moleküler dinamik simülasyonlar kullanılarak teorik sonuçlar başarılı nano-templating metodlar için genel koşullar oluşturulmuştur. Örneğin, spesifik afinite ile uç grubu fonksiyonelleştirilmiş bloklara sahip polimerler inorganik bileşikler için başarılı bir templat olma özelliği sağladıkları gösterilmiştir. Bu bağlamda, fosfobetainlere benzeyen sülfobetain blokları ve karboksilat grubu içeren akrilik asit blokları içeren blok kopolimerler biyomimetik mineralizasyonda polimer templat olmaları için iyi bir seçimdirler. Bunun yanı sıra, Ca^{2+} iyonları ile akrilik asit-karboksilat gruplarının etkileşimleri kemikteki karboksilat gruplarını taklit ettiğine inanılmaktadır. Bu nedenle, birçok mineralizasyon çalışmalarında yüzey mineralizasyonu için poli(akrilik asit) temelli templatlar üzerine odaklanmıştır [115].

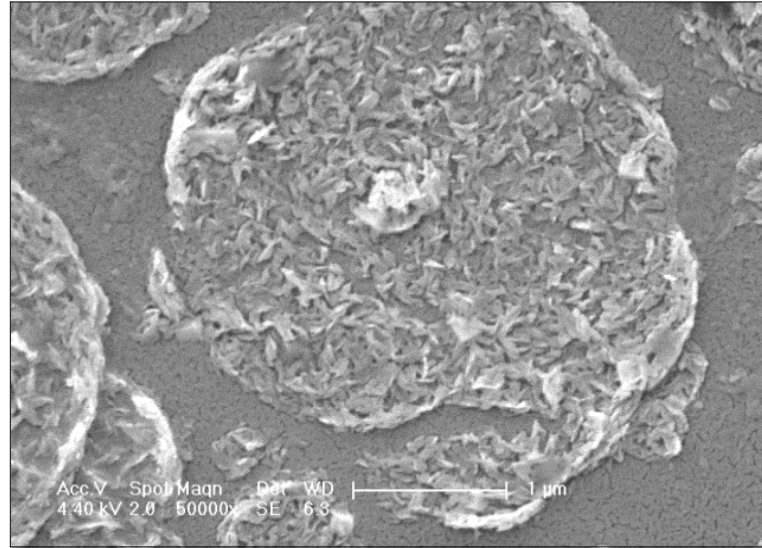
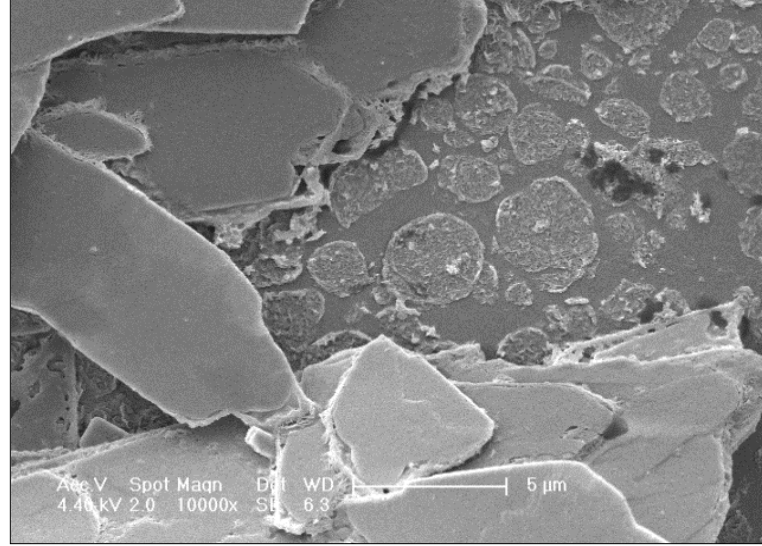
Bütün bu bilgiler ışığında bir poliamfolit blok kopolimer olan ve iyonik özelliklerinin yanı sıra suda çözünebilen PSDA-b-PEG'in kalsiyum fosfat mineralizasyonunda ideal bir templat olacağı düşünüldü. Polimer konsantrasyonunun, kristalizasyon süresinin ve pH'nin kalsiyum fosfat mineralizasyonuna etkisi incelendi.

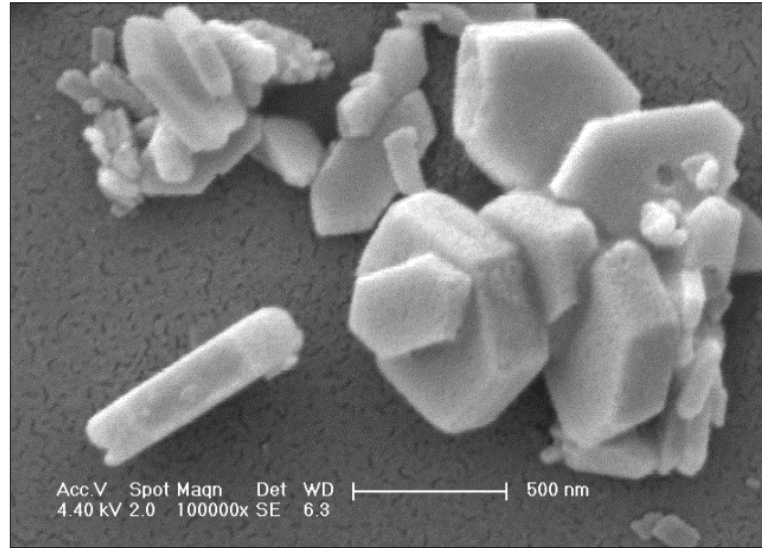
4.4.2.1 Kalsiyum Fosfatın Blok Kopolimersiz Ortamda Mineralizasyonu

PSDA-b-PEG/kalsiyum fosfat hibrit sentezinde referans olması açısından önce blok kopolimersiz ortamda kalsiyum fosfat nötral $CaCl_2$ çözeltilerinden Na_2HPO_4 ile çöktürülerek hazırlandı ve gözlenen morfolojiler Şekil 4.78'de verildi.

Şekil 4.78'den görüldüğü gibi nötral ortamda elde edilen kalsiyum fosfat kristallerinde plaka şeklinde tahta görünümlü ve gevşek yapılı yüksekliği, enine ve boyuna göre çok dar (200 nm) birtakım partiküller, cam yüzeyinde dairesel öbekler halinde iğne şeklinde

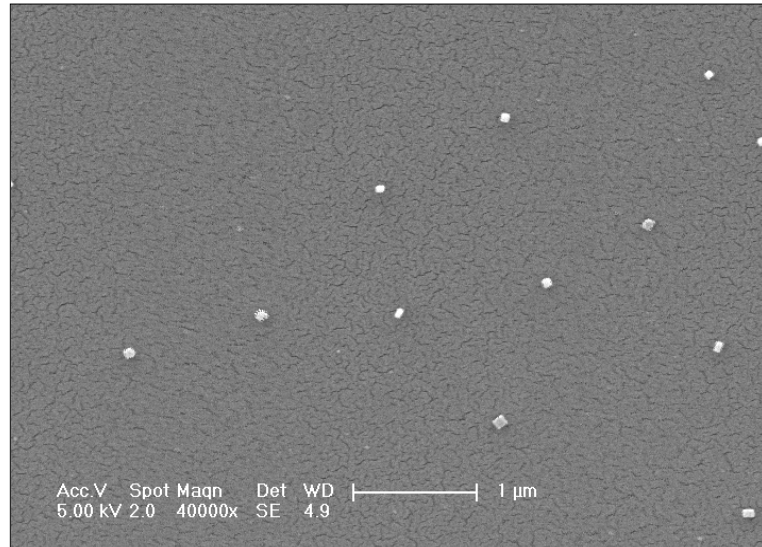
partiküller ve 500 nm boyutunda hekzagonal kristal yapılar olmak üzere üç ayrı morfoloji gözlemlendi. Tahtaya benzeyen plakaların kenarlarının düzgün olmadığı ve içyapılarının da gevşek olduğu resimlerden anlaşılmaktadır.





Şekil 4. 78 Nötral ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

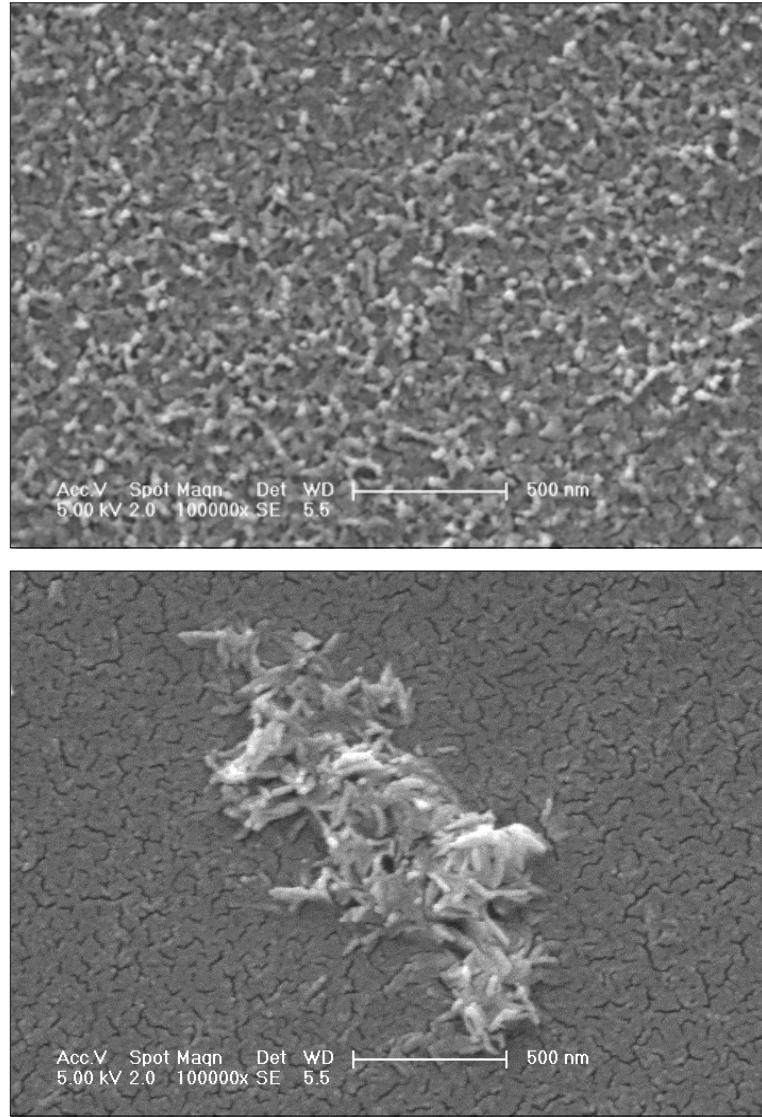
pH'nin kalsiyum fosfat mineralizasyonuna etkisini incelemek için asidik ve bazik ortamlarda mineralizasyonlar gerçekleştirildi ve gözlenen morfolojiler Şekil 4.79 ve 4.80'de verildi.



Şekil 4. 79 Asidik ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

Şekil 4.79 incelendiğinde asidik ortamda gerçekleştirilen mineralizasyonda az sayıda 150 nm büyüklüğünde kübik yapılı kalsiyum fosfat kristallerinin oluştuğu görüldü.

Şekil 4.80 incelendiğinde bazik ortamdaki saf kalsiyum fosfatta yukarıya doğru uzayan çubukları olan dallı 50-150 nm boyutunda iğne yapılı kristallerin oluştuğu görüldü. Yer yer de nötral ortamda görülen küçük partiküllerin oluştuğu görüldü.



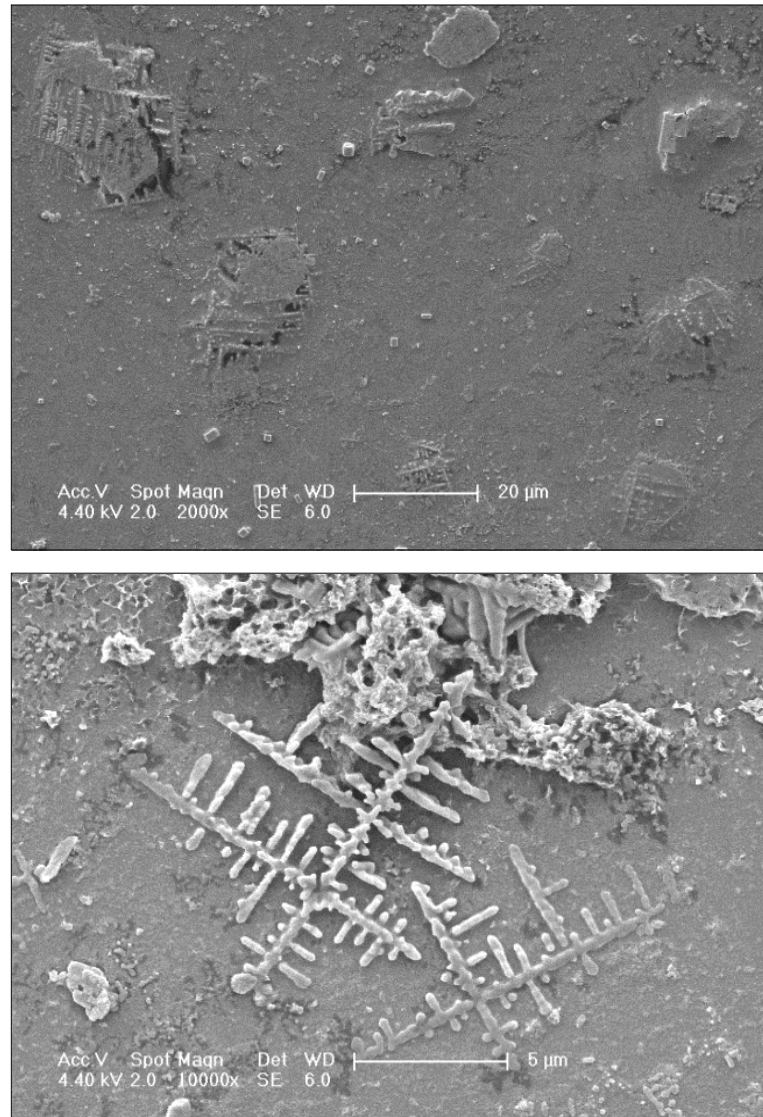
Şekil 4. 80 Bazik ortamda çöktürülen saf kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

4.4.2.2 Blok Kopolimer Varlığında Kalsiyum Fosfat Hibritlerinin Eldesi

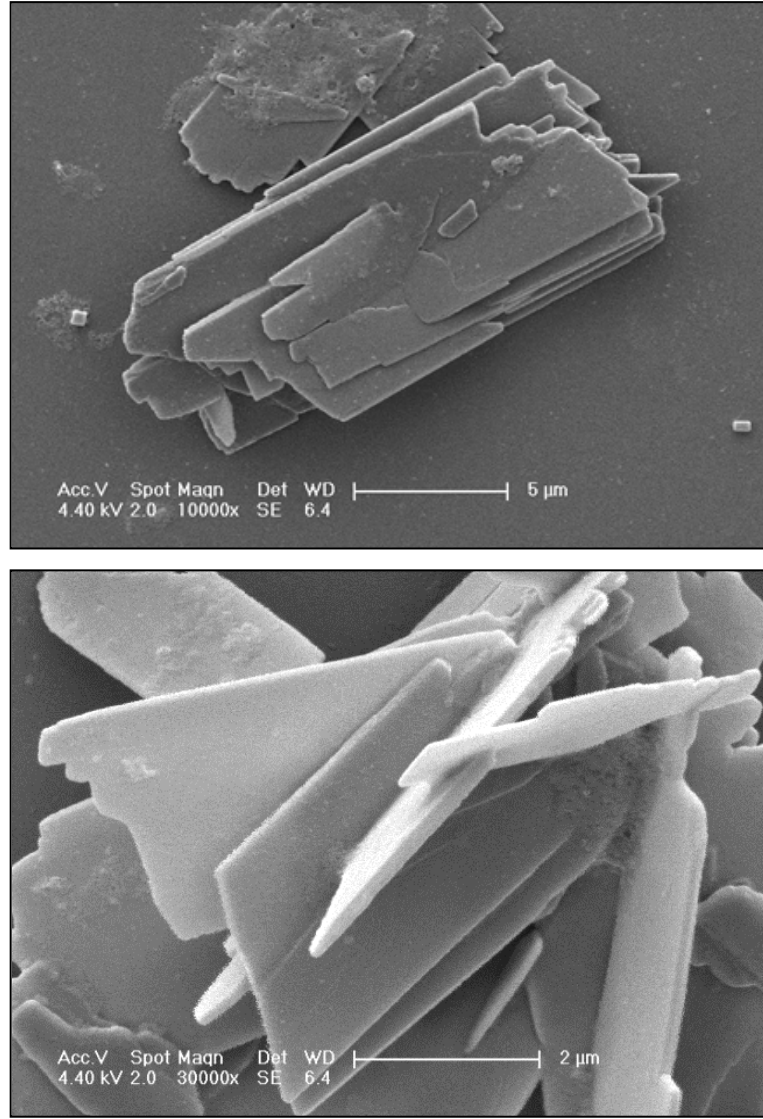
4.4.2.2.1 Blok Kopolimer Konsantrasyonunun Etkisi

PSDA-b-PEG'in kalsiyum fosfat kristallerinin oluşumuna etkisini görmek için 1,0; 2,0 ve 3,0 g/L blok kopolimer içeren nötral CaCl_2 çözeltilerinden Na_2HPO_4 ile kalsiyum fosfat mineralizasyonu gerçekleştirildi. Bunun yanı sıra, reaksiyon süresinin hibrit oluşumuna etkisini incelemek için 1 ve 15 gün sonunda oluşan hibrit partiküllerin görüntüleri alındı. İlk olarak 1,0 g/L polimer konsantrasyonuyla reaksiyon gerçekleştirildi ve gözlenen morfolojiler Şekil 4.81-82'de verildi.

Şekil 4.81 incelendiğinde, 1 günün sonunda balık kılığını andıran dik açılarla dallanmış kristalin yapıları oluşmuş filmin hemen hemen her yerinde görülmektedir. Bu morfolojinin özel uygulamalarda templat olarak kullanılması mümkün olabilir. Kristalizasyon süresi 15 güne çıkarıldığında bu şekillerin yerlerini saf kalsiyum fosfatta görülen tahta parçası görünümüne bıraktığı ve partiküllerin kenarlarının daha sertleştiği ve uzunlamasına düzgünleştiği görüldü (Şekil 4.82). Partiküllerin kırılma şekillerine bakarak, moleküllerinin tek yönlü bir düzenlenmeye girdiği söylenebilir. Blok kopolimer içermeyen kalsiyum fosfatta gözlenen gevşek içyapılı levhaların yerini, daha sert içyapıya sahip levhalar almıştır. Bu nedenle, PSDA-b-PEG'in kalsiyum fosfatın daha sert hibrit partiküller oluşturmaya sebep olduğu söylenebilir.

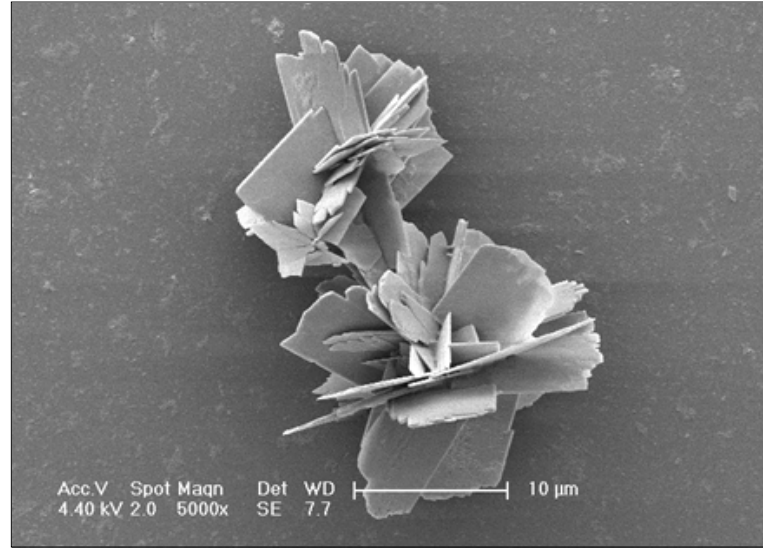
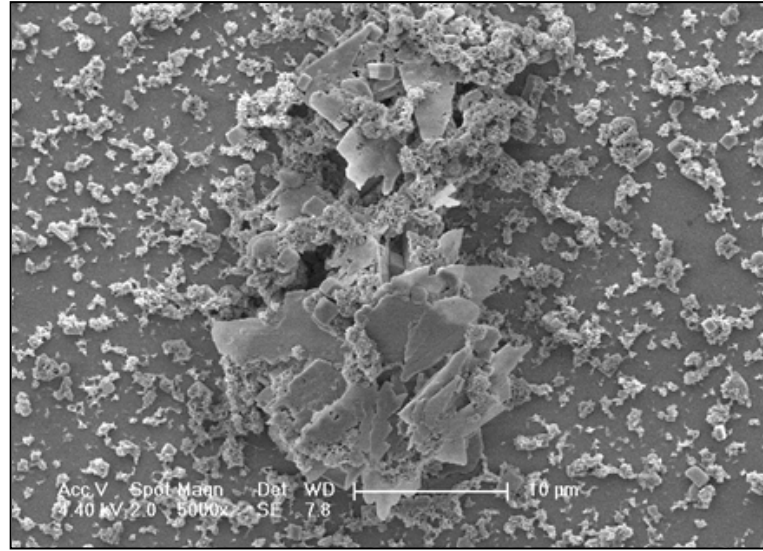


Şekil 4. 81 1,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

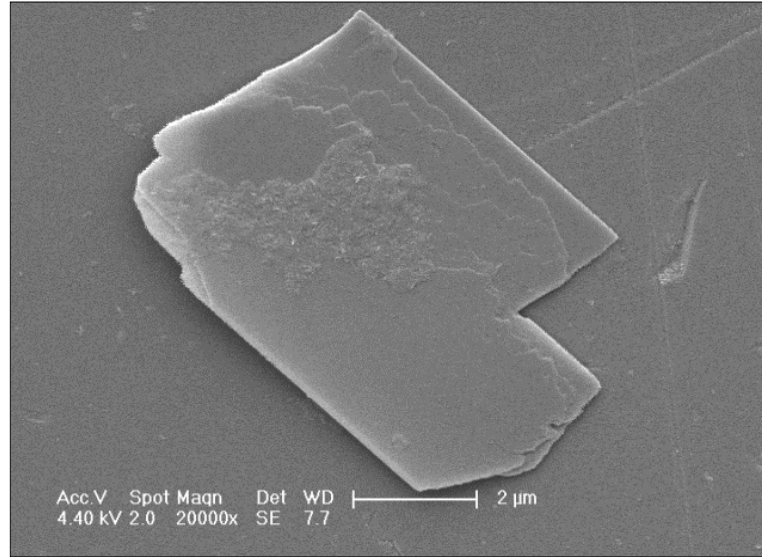
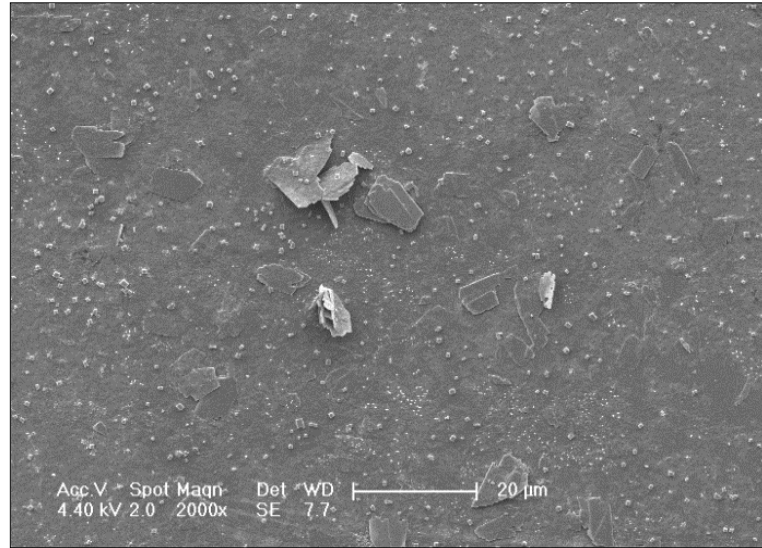


Şekil 4. 82 1,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

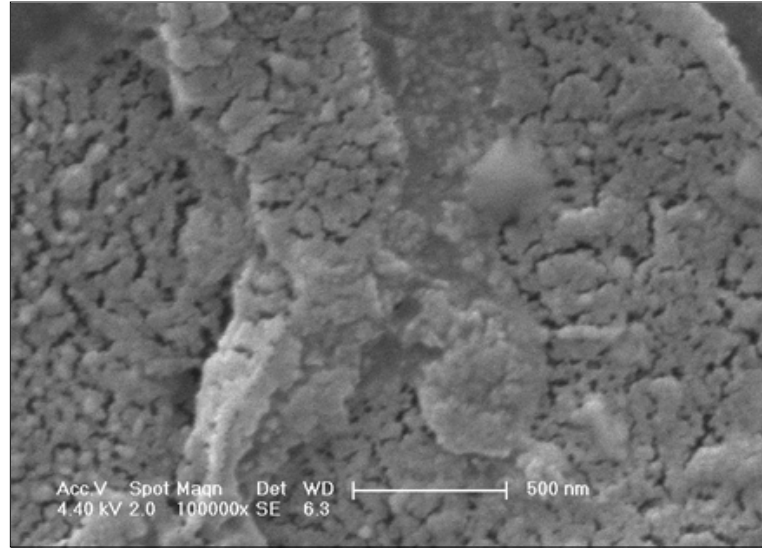
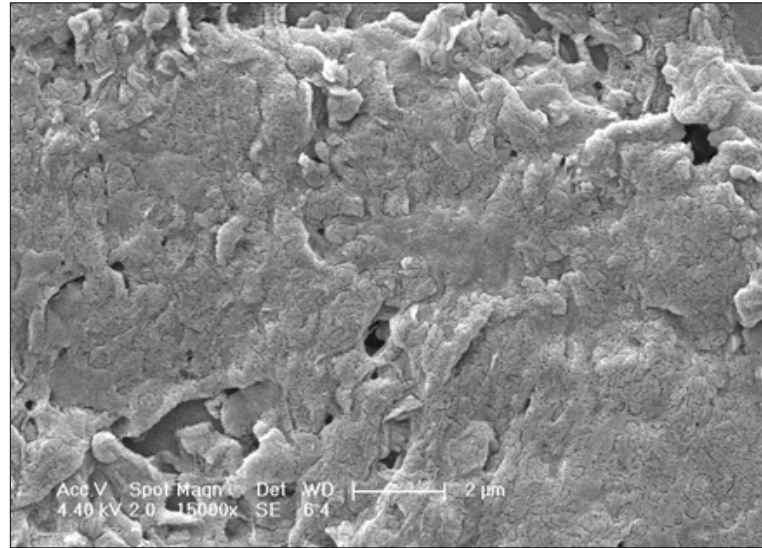
Polimer konsantrasyonu 2,0 g/L'ye çıkarıldığında blok kopolimerin miktarının arttırılmasının bir değişiklik yaratmadığı Şekil 4.83–4.84'den görülmektedir. Partiküllerin çiçek gibi toplanması elektrostatik çekim kuvvetlerinin varlığını göstermektedir. Polimer konsantrasyonunun 3,0 g/L'ye arttırılmasıyla daha amorf, şekilsiz ve gözenekli yapılar ortaya çıkmıştır (Şekil 4.85–4.86).



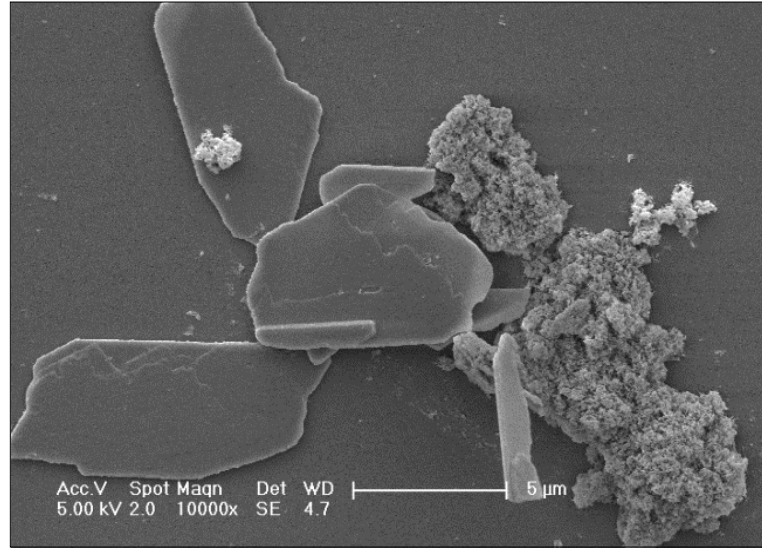
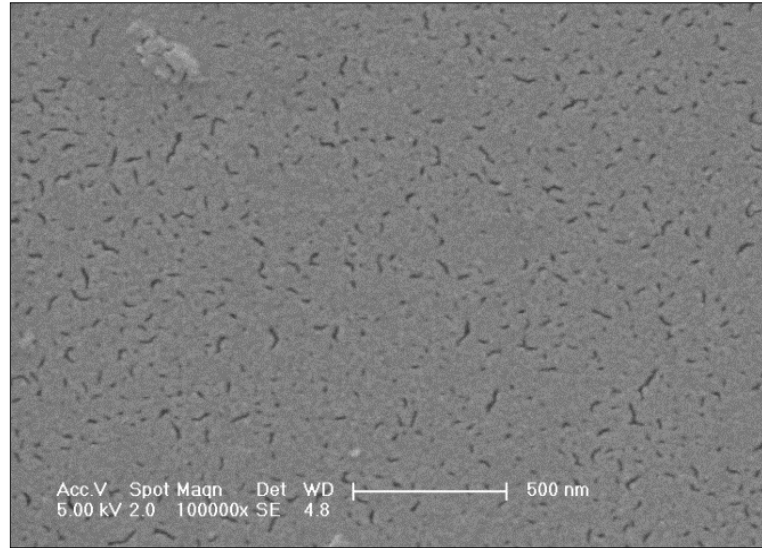
Şekil 4. 83 2,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri



Şekil 4. 84 2,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri



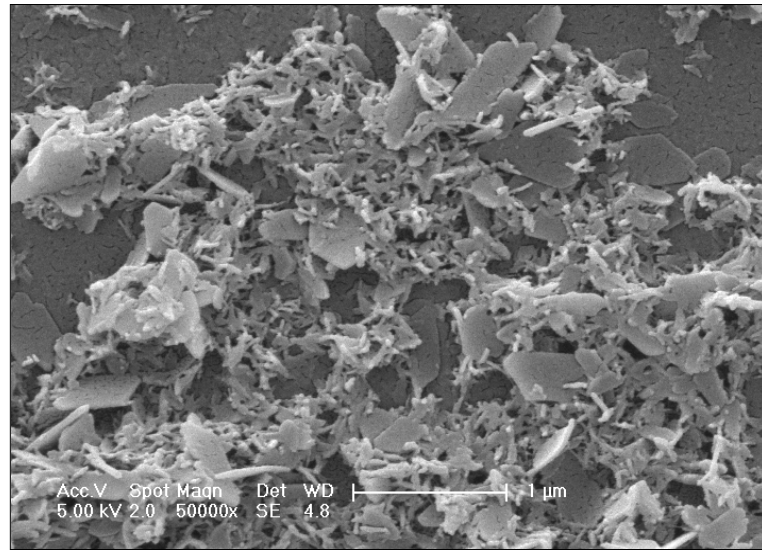
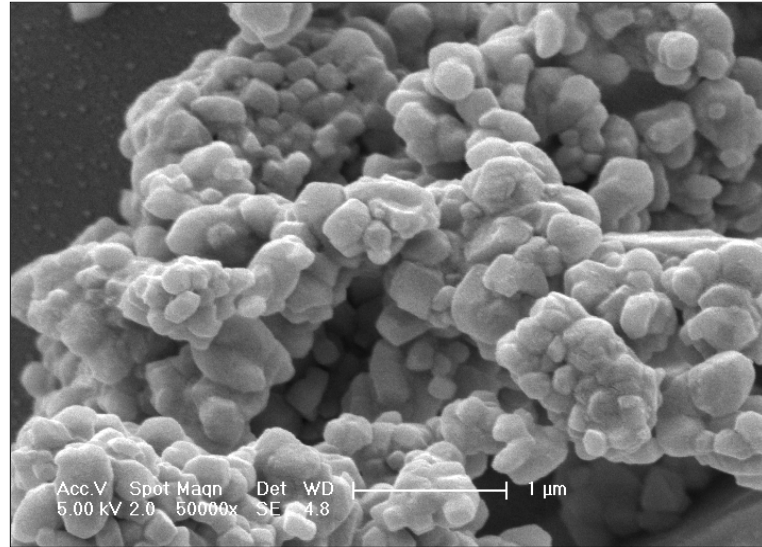
Şekil 4. 85 3,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

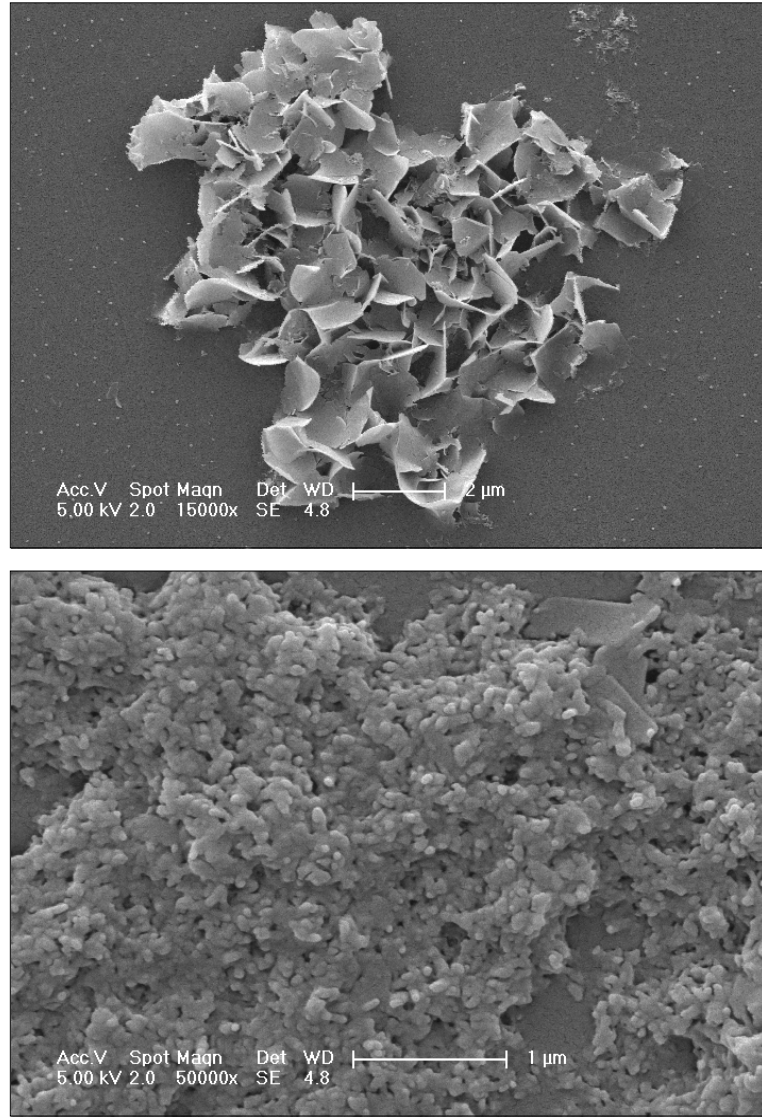


Şekil 4. 86 3,0 g/L blok kopolimer varlığında çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 15 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

4.4.2.2 Çözeltinin Başlangıç pH'sinin Etkisi

Başlangıç pH'sinin hibritler üzerine etkisini görmek için asidik ve bazik ortamlarda da reaksiyonlar gerçekleştirildi. Birinci günün sonunda alınan hibrit görüntüleri Şekil 4.87 ve 4.88'de verildi.



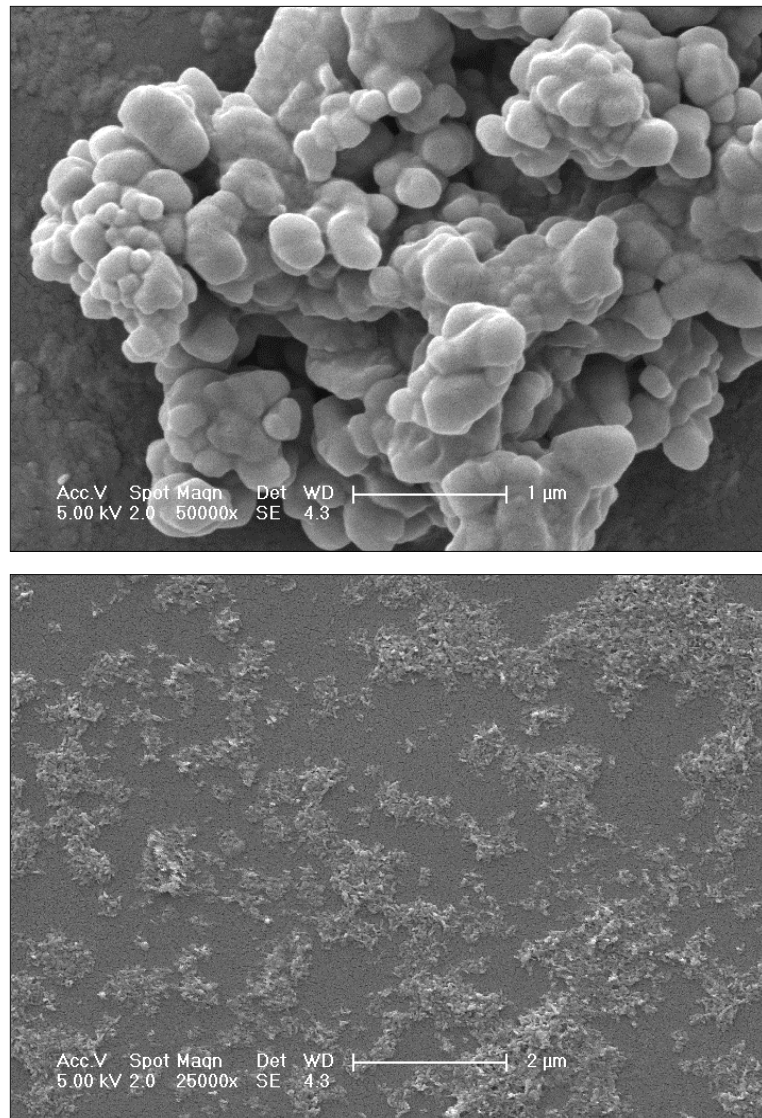


Şekil 4. 87 1,0 g/L blok kopolimer varlığında asidik ortamda çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

Şekil 4.87’den, asidik ortamda gerçekleştirilen mineralizasyonda, 100–300 nm arasında şekli bozulmuş ve üst üste kümelenmiş kübik partiküllerin yanı sıra, ince küçük yapraklı ve iğne şeklinde morfolojiler de gözlenmektedir. Asidik ortamda blok kopolimersiz mineralizasyonla karşılaştırıldığında (Şekil 4.78), blok kopolimerin asidik ortamda kalsiyum fosfatın mineralizasyonunu etkilediği görülmektedir. Asidik ortamda ($\text{pH} \approx 3$) blok kopolimerin $-\text{SO}_3^-$ grupları protonlanmakta fakat zeta potansiyel ölçümlerinden görüldüğü üzere polimer hala negatif yüklü gibi davranmaktadır. Bu durumda blok kopolimerin pozitif yüklü kalsiyum iyonlarını çekerek ve negatif yüklü fosfat iyonlarını iterek, oluşan hibritlerin morfolojisini etkilediği söylenebilir. Şekil 4.87’deki en yukarıdaki şekilde verilen hibritlerin blok kopolimer miselleri içinde kristallenen

kalsiyum fosfat tarafından oluşturulduğu, levha ve yaprak şeklindeki hibritlerin de çözünmüş blok kopolimer moleküllerinin kalsiyum fosfatın kristalizasyonunu etkilemesi sonucunda oluştuğu akla yakın gelmektedir.

Bazik ortamda elde edilen hibritlerde de asidik ortamda görülen 100–300 nm büyüklüğündeki şekli bozuk kübik kümelenmiş kristallere yine rastlandı ve saf kalsiyum sülfatta görülen küçük partiküller de görüldü (Şekil 4.88). Bazik ortamda iyonlaşan ve $-SO_3^-$ halinde negatif yüklenen sülfon gruplarının daha ziyade miseller oluşturduğu, moleküler olarak çözünmediği bu nedenle diğer hibrit morfolojilerinin görülemediği sonucuna varılabilir.



Şekil 4. 88 1,0 g/L blok kopolimer varlığında bazik ortamda çöktürülen kalsiyum fosfat içinde 1 gün sonunda gözlenen morfolojilerin SEM görüntüleri

4.5 Genel Değerlendirme ve Öneriler

- 1) Asidik ortamda kimyasal yöntemle yükseltgenmiş halde PSDA1 sentezlendi. Bu ürünün amonyum hidroksit ile nötralleştirilmesi ile PSDA2 elde edildi. İyon değiştiricide amonyum iyonlarının hidrojen iyonları ile değiştirilmesinden sonra hidrazin ile indirgenmiş ürün olan PSDA3 elde edildi. İndirgenmiş ürünün tosillenmiş PEG ile reaksiyonu sonucunda da PSDA-b-PEG blok kopolimeri sentezlendi. Ürünlerin yapıları ATR-FTIR, UV-vis, H-NMR ile karakterize edildi. Sentezlenen bütün ürünler suda çözünebilen yarı iletken polimerlerdi. İletken polimerlerin çok yaygın kullanım alanı olmasına rağmen, çoğu suda veya organik çözücülerde çözünemediği için, uygulama konusunda zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle suda çözünebilen yarı iletken polimerlerin eldesi önem arz etmektedir. UV-vis. spektrumlarından, örneklerin reversibl bir şekilde, asidik ortamda doplanarak iletkenliklerinin arttığı, asitliği azaldıkça iletkenliklerinin de azaldığı görüldü. Bu nedenle PSDA, iletkenliği asitliği ile ayarlanabilen malzemeler elde etmek üzere önerilebilir.
- 2) PSDA aynı zamanda bir poliamfolittir yani sulu çözeltilerinde, çözeltinin pH'sine bağlı olarak pozitif ya da negatif yüklü olmalıdır. Poliamfolitler, çözeltinin pH'si ve ortama katılan tuzların etkisiyle, oluşup dağılabilen nano ya da mikro boyutta miseller oluşturabilirler. Bu miseller ilaç salım sistemi ve gen transfer ajanı olarak kullanılabilirler. Bu çalışmada incelenen PSDA örneklerinin zeta potansiyel ve hidrodinamik yarıçap ölçümlerinden ve STEM görüntülerinden, çok asidik ortamda açılan, daha sonra kapanan miseller oluşturduğu görüldü. Asidik ortamda oluşan PSDA1 misellerinin asitlik azaldıkça dağıldığı fakat blok kopolimer misellerinin dağılmadığı görüldü. Çok asidik çözeltiler dışında, çözeltilerin zeta potansiyellerinin daima negatif olduğu bulundu. Literatürde ilaç salım sistemi ve gen transfer ajanı olarak kullanmak amacıyla incelenen polimerler genellikle alifatik yapıdadır ve bu nedenle çok kararlı değildirler. Aromatik yapılı PSDA örnekleri pH ve tuz cinsi ve konsantrasyonu ile daha kararlı miseller yapabildiği için ilaç salım sistemi ve gen transfer ajanı olarak kullanımı önerilebilir.

- 3) PSDA1, PSDA2 ve PSDA-b-PEG'lerin TGK tekniği ile yüzey özellikleri incelendi. PSDA1'in dispersif yüzey enerjisinin oda sıcaklığı civarında d     olduğu, sıcaklıkla arttığı, PSDA2 ve blok kopolimerin dispersif yüzey enerjisinin oda sıcaklığı civarında polistiren ve poli(metil metakrilat) gibi tanınmış polimerler civarında olduğu, sıcaklıkla azaldığı görüldü. Yukarıdaki polimerlerin yüzeylerinin asitlik ve bazlığı da yine TGK tekniği ile tayin edildi. Geçirdiği kimyasal işlemlerle uyumlu olarak, PSDA1 asidik diğerleri bazik bulundu. TGK yönteminin, suda     nebilen, amfolitik ve yarı iletken polimerlerin yüzey enerjilerinin, asitlik ve bazlıklarının tayininde de anlamlı sonuçlar verdiği güvenilir bir şekilde kullanılabileceği gösterildi. Ayrıca kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat örneklerinin yüzeyleri blok kopolimer ile kaplanarak, kaplanmamış  rneklerinkilerle kar ıla tırıldı. Blok inorganik örneklerin dispersif yüzey enerjilerinin, kopolimer ile kaplandıktan sonra, blok kopolimerinkine yaklaştığı, bazikliklerinin ise azaldığı görüldü. Blok kopolimerin kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfatın yüzeyinin bazikliğinin azaltılması için kullanılabileceği gösterildi.
- 4) Blok kopolimer templat olarak kullanılarak, kalsiyum klorür ve amonyum karbonat çözeltilerinden, birlikte çöktürme yöntemi ile ve ayrıca gaz-sıvı difüzyon yöntemi ile kalsiyum karbonatın organik/inorganik hibrit partikülleri sentezlendi. SEM görüntülerinden birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen hibritlerin, ucuca eklenerek, dendritik görünümde durduğu görüldü. Bu, hibritlerin elektrik iletme  zellikliğine sahip olduğu şeklinde yorumlandı. PSDA-b-PEG'in templat olarak kullanılması ile elde edilen kalsiyum karbonat hibrit partiküllerinin, elektrik iletkenliği istenen malzemelerde ya da statik elektrik birikiminin tehlikeli olabileceği malzemelerde kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Gaz-sıvı difüzyon yöntemi ile de çözeltinin pH'si, kristalizasyon süresi ve blok kopolimer konsantrasyonu ile farklılıklar gösteren, şekilsiz, küresel ya da altı kollu hibrit partiküller edildi. PSDA-b-PEG'in kalsiyum karbonatın kristalizasyonunu ve şeklini oldukça etkilediği ve dış parametrelerin değiştirilmesi ile farklı şekilde partiküller elde edilmesinde kullanılabileceği gösterildi.
- 5) Blok kopolimerin templat olarak kullanıldığı organik/inorganik kalsiyum fosfat hibrit partikülleri, çözeltilerin başlangıç pH'leri, kristalizasyon süresi ve blok kopolimer

konsantrasyonu değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimerin kalsiyum fosfatın yapısını sağlamlaştırdığı ve tahta görünümlü hibrit partiküller oluşturduğu görüldü. Ayrıca birbirleri ile itme ve çekme kuvvetleri ile etkileşime girerek, bir düzene göre dizilmiş, ince yapraksı partiküller de görüldü. PSDA-b-PEG'in kalsiyum fosfatın kristal yapısını ve partikül şeklini etkilediğı, blok kopolimer konsantrasyonunun, ortamın pH'sinin ve reaksiyon zamanının değiştirilmesi ile farklı şekil ve büyüklüklerde hibrit partiküller elde edilebileceğı anlaşıldı.

- [1] Cheng, J.Y., Ross, C.A., Smith, H.I. ve Thomas, E.L., (2006). "Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Top-Down Helps Bottom-Up", *Advanced Materials*, 18: 2505–2521.
- [2] Hamley, I.W., (2009). "Ordering in Thin Films of Block Copolymers: Fundamentals to Potential Applications", *Progress in Polymer Science*, 34: 1161–1210.
- [3] Riess, G., (2003). "Micellization of Block Copolymers", *Progress in Polymer Science*, 28: 1107–1170.
- [4] Darling, S.B., (2007). "Directing the Self-Assembly of Block Copolymers", *Progress in Polymer Science*, 32: 1152–1204.
- [5] Krausch, G. ve Magerle, R., (2002). "Nanostructured Thin Films via Self-Assembly of Block Copolymers", *Advanced Materials*, 14: 1579–1583.
- [6] Ulrich, R., Du Chesne, A., Templin, M. ve Wiesner, U., (1999). "Nano-Objects with Controlled Shape, Size, and Composition from Block Copolymer Mesophases", *Advanced Materials*, 11: 141–146.
- [7] Allen, C., Maysinger, D. ve Eisenberg, A., (1999). "Nano-Engineering Block Copolymer Aggregates for Drug Delivery", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 16: 3–27.
- [8] Kakizawa, Y. ve Kataoka, K., (2002). "Block Copolymer Micelles for Delivery of Gene and Related Compounds", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 203–222.
- [9] Tyrrell, Z.L., Shen, Y.Q. ve Radosz, M., (2010). "Fabrication of Micellar Nanoparticles for Drug Delivery Through The Self-Assembly of Block Copolymers", *Progress in Polymer Science*, 35: 1128–1143.
- [10] Forster, S. ve Konrad, M., (2003). "From Self-Organizing Polymers To Nano-and Biomaterials", *Journal of Materials Chemistry*, 13: 2671–2688.
- [11] Jung, Y., Hickey, R.J. ve Park, S.J., (2010). "Encapsulating Light-Emitting Polymers in Block Copolymer Micelles", *Langmuir*, 26: 7540–7543.
- [12] Leibler, L., (2005). "Nanostructured Plastics: Joys of Self-Assembling", *Progress in Polymer Science*, 30: 898–914.

- [13] Letchford, K. ve Burt, H., (2007). "A Review of The Formation and Classification of Amphiphilic Block Copolymer Nanoparticulate Structures: Micelles, Nanospheres, Nanocapsules and Polymersomes", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65: 259–269.
- [14] Liu, C.L., Lin, C.H., Kuo, C.C., Lin, S.T. ve Chen, W.C., (2011). "Conjugated Rod-Coil Block Copolymers: Synthesis, Morphology, Photophysical Properties and Stimuli-Responsive Applications", *Progress in Polymer Science*, 36: 603–637.
- [15] Jang, J., (2006). "Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications", *Advanced Polymer Science*, 199: 189–259.
- [16] De Boer, B., Stalmach, U., Melzer, C. ve Hadziioannou, G., (2001). "Synthesis and Self-Organization of PPV-Based Block Copolymers for Photonic Applications", *Synthetic Metals*, 121: 1541–1542.
- [17] Surin, M., Marsitzky, D., Grimsdale, A.C., Mullen, K., Lazzaroni, R. ve Leclerc, P., (2004). "Microscopic Morphology of Polyfluorene-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers: Influence of The Block Ratio", *Advanced Functional Materials*, 14: 708–715.
- [18] Tung, Y.C., Wu, W.C. ve Chen, W.C., (2006). "Morphological Transformation and Photophysical Properties of Rod-Coil Poly[2,7-(9,9-Dihexylfluorene)]-Block-Poly(Acrylic Acid) In Solution", *Macromolecular Rapid Communications*, 27: 1838–1844.
- [19] Tung, Y.C. ve Chen, W.C., (2009). "Poly[2,7-(9,9-Dihexylfluorene)]-Block-Poly[3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate] (PF-B-PTMSPMA) Rod-Coil Block Copolymers: Synthesis, Morphology and Photophysical Properties In Mixed Solvents", *Reactive and Functional Polymers*, 69: 507–518.
- [20] Lin, S.T., Tung, Y.C. ve Chen, W.C., (2008). "Synthesis, Structures and Multifunctional Sensory Properties Of Poly[2,7-(9,9-Dihexylfluorene)]-Blockpoly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate] Rod-Coil Diblock Copolymers", *Journal of Materials Chemistry*, 18: 3985–3992.
- [21] Brochon, C., Sary, N., Mezzenga, R., Ngov, C., Richard, F., May, M. ve Hadziioannou, G., (2008). "Synthesis of Poly(Paraphenylene Vinylene)-Polystyrene-Based Rod-Coil Block Copolymer By Atom Transfer Radical Polymerization: Toward A Self-Organized Lamellar Semiconducting Material", *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 3664–3670.
- [22] De Boer, B., Stalmach, U., Nijland, H. ve Hadziioannou, G., (2000). "Microporous Honeycomb-Structured Films of Semiconducting Block Copolymers and Their Use As Patterned Templates", *Advanced Materials*, 12: 1581–1583.
- [23] Ho, C.C., Lee, Y.H., Dai, C.A., Segalman, R.A. ve Su, W.F., (2009). "Synthesis and Self-Assembly of Poly(Diethylhexyloxy-P-Phenylenevinylene)-b-poly(Methyl Methacrylate) Rod-Coil Block Copolymers", *Macromolecules*, 42: 4208–4219.
- [24] Mori, T., Watanabe, T., Minagawa, K. ve Tanaka, M., (2005). "Self-Assembly of Oligo(P-Phenylenevinylene)-Block-Poly(Ethylene Oxide) In Polar Media And

- Solubilization of An Oligo(P-Phenylenevinylene) Homooligomer Inside The Assembly”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43: 1569–1578.
- [25] Richard, F., Brochon, C., Leclerc, N., Eckhardt, D., Heiser, T. ve Hadziioannou, G., (2008). “Design of A Linear Poly(3-Hexylthiophene)/Fullerene-Based Donor–Acceptor Rod-Coil Block Copolymer”, *Macromolecular Rapid Communications*, 29: 885–891.
 - [26] Liu, J., Sheina, E., Kowalewski, T. ve McCullough, R.D., (2002). “Tunning The Electrical Conductivity and Self-Assembly of Regioregular Polythiophene By Block Copolymerization: Nanowire Morphologies In New Di-And Triblock Copolymers”, *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 329–332.
 - [27] Craley, C.R., Zhang, R., Kowalewski, T., McCullough, R.D. ve Stefan, M.C., (2009). “Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) In A Novel Conducting Amphiphilic Block Copolymer”, *Macromolecular Rapid Communications*, 30: 11–16.
 - [28] Iovu, M.C., Zhang, R., Cooper, J.R., Smilgies, D.M., Javier, A.E., Sheina, E.E., Kowalewski, T. ve McCullough, R.D., (2007). “Conducting Block Copolymers of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) and Poly(Methacrylate): Electronic Materials with Variable Conductivities and Degrees of Interfibrillar Order”, *Macromolecular Rapid Communications*, 28: 1816–1824.
 - [29] Lee, J.U., Cirpan, A., Emrick, T., Russell, TP. ve Jo, W.H., (2009). “Synthesis And Photophysical Property of Well-Defined Donor–Acceptor Diblock Copolymer Based On Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) and Fullerene”, *Journal of Materials Chemistry*, 19: 1483–1489.
 - [30] Boudouris, B.W., Frisbie, C.D. ve Hillmyer, M.A., (2008). “Nanoporous Poly(3-Alkylthiophene) Thin Films Generated From Block Copolymer Templates”, *Macromolecules*, 41: 67–75.
 - [31] De Wetering, K.V., Brochon, C., Ngov, C. ve Hadziioannou, G., (2006). “Design and Synthesis of A Low Band Gap Conjugated Macroinitiator: Toward Rod-Coil Donor–Acceptor Block Copolymers”, *Macromolecules*, 39: 4289–4297.
 - [32] Chen, X.L. ve Jenekhe, S.A., (1999). “Solubilization and Encapsulation of Fullerenes By Amphiphilic Block Copolymers”, *Langmuir*, 15: 8007–8017.
 - [33] Chen, X.L. ve Jenekhe, S.A., (2000). “Supramolecular Self-Assembly of Threedimensional Nanostructures and Microstructures: Microcapsules From Electroactive and Photoactive Rod-Coil-Rod Triblock Copolymers”, *Macromolecules*, 33: 4610–4612.
 - [34] Jenekhe, S.A. ve Chen, X.L., (2000). “Supramolecular Photophysics of Selfassembled Block Copolymers Containing Luminescent Conjugated Polymers”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104: 6332–6335.
 - [35] Olsen, B.D. ve Segalman, R.A., (2008). “Self-Assembly of Rod-Coil Block Copolymers”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 62: 37–66.

- [36] Hoeben, F.J.M., Jonkheijm, P., Meijer, E.W. ve Schenning, A.P.H.J., (2005). "About Supramolecular Assemblies of Conjugated Systems", *Chemical Reviews*, 105: 1491–1546.
- [37] Leclere, P.H., Parente, V., Brédas, J.L., Francüois, B. ve Lazzaroni, R., (1998). "Organized Semiconducting Nanostructures from Conjugated Block Copolymer Self-Assembly", *Chemistry of Materias*, 10: 4010–4014.
- [38] Leclere, P.H., Hennebicq, E., Calderone, A., Brocorens, P., Grimsdale, A.C., Mullen, K., Bredas, J.L. ve Lazzaroni, R., (2003). "Supramolecular Organization In Block Copolymers Containing A Conjugated Segment: A Joint AFM/Molecular Modeling Study", *Progress in Polymer Science*, 28: 55–81.
- [39] Liang, H.W., Liu, S. ve Yu, S.H., (2010). "Controlled Synthesis of One-Dimensional Inorganic Nanostructures Using Pre-Existing One-Dimensional Nanostructures as Templates", *Advanced Materials*, 22: 3925–3937.
- [40] Marsitzky, D., Klapper, M. ve Mullen, K., (1999). "End-Functionalization of Poly(2,7-Fluorene): A Key Step Toward Novel Luminescent Rod-Coil Block Copolymers", *Macromolecules*, 32: 8685–8688.
- [41] Mao, M. ve Turner, S.R., (2007). "Aggregation of Rod-Coil Block Copolymers Containing Rigid Polyampholyte Blocks in Aquaous Solution", *Journal of The American Chemical Society*, 129: 3832–3833.
- [42] Lee, W.F. ve Lee, C.H., (1997). "Poly(Sulfo Betaine)s and Corresponding Cationic Polymers: 3. Synthesis and Dilute Aquous Solution Properties of Poly(Sulfo Betain)s Derived From Styrene-Maleic Anhydrid", *Polymer*, 38: 971–979
- [43] Lee, W.F. ve Chen, Y.M., (2004). "Poly(Sulfo Betaine)s and Corresponding Cationic Polymers: X. Viscous Properties of Zwitterionic Poly(Sulfo Betaine) Derived From Styrene-(N,N-Dimethyl Aminopropyl Maleaimidic Acid) Copolymer in Aquous Salt Solutions", *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 726–734.
- [44] Lowe, A.B., Billingham, N.C. ve Armes, S.P., (1999). "Synthesis and Properties of Low-Polydispersity Poly(Sulfopropyl Betaines)", *Macromolecules*, 32: 2141–2148.
- [45] Lowe, A.B. ve McCormic, C.L., (2002). "Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers", *Chemical Reviews*, 102: 4177–4189.
- [46] Gohy, J.F., Creutz, S., Garcia, M., Mahltig, B., Stamm, M. ve Jerome, R., (2000). "Aggregates Formed By Amphoteric Diblock Copolymers in Water", *Macromolecules*, 33: 6378–6387.
- [47] Kakizawa, Y., Harada, A. ve Kataoka, K., (1999). "Enviroment-Sensitive Stabilization of Core-Shell Structured Polyion Complex Miçelle By Reversibl Cross-Linking of The Core Through Disulfide Bond", *Journal of The American Chemical Society*, 121: 11247–11248.

- [48] Tuzar, Z., Pospisil, H., Plestil, J., Lowe, A.B., Baines, F.L., Billingham, N.C. ve Armes, S.P., (1997). "Micelles of Hydrophilic-Hydrophobic Poly(Sulfo Betaine)-Based Block Copolymers", *Macromolecules*, 30: 2509–2512.
- [49] Terayama, Y., Kikuchi, M., Kobayashi, M., Hino, M. ve Takahara, A., (2009). "Influence of Salt Concentration on Swelling States of Poly(Sulfo Betaine) Brush At Aquous Solution Interface", *Journal of Physics*, 184: 1–4.
- [50] Lloyd, D.R., Ward, T.C. ve Schreiber, H.P., (1989). *Inverse Gas Chromatography-Characterization of Polymers and Other Materials* (ACS Symposium Series No. 391), American Chemical Society, Washington, DC.
- [51] Voelkel, A., (2004). "Inverse Gas Chromatography in Characterization of Surface", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72: 205–207.
- [52] Voelkel, A., Strzemieska, B., Adamska, K. ve Milczewska, K., (2009). "Inverse Gas Chromatography As A Source of Physiochemical Data", *Journal of Chromatography A*, 1216: 1551–1566.
- [53] Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M.N., Gandini, A. ve Neto, C.P., (1997). "Surface Properties of Suberin", *Journal of Colloid and Interface Science*, 187: 498–508.
- [54] Davies, M., Brindley, A., Chen, X., Marlow, M., Doughty, S.W., Shrubbs I. ve Roberts, C.J., (2005). "Characterization of Drug Particle Surface Energetics and Young's Modulus By Atomic Force Microscopy and Inverse Gas Chromatography", *Pharmaceutical Research*, 22: 1158–1166.
- [55] Diaz, E., Ordonez, S. ve Auroux, A., (2005). "Comparative Study on The Gas-Phase Adsorption of Hexane Over Zeolites By Calorimetry and Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1095: 131–137.
- [56] Matsushita, Y., Wada, S., Fukushima, K. ve Yasuda, S., (2006). "Surface Characteristics of Phenol–Formaldehyde–Lignin Resin Determined By Contact Angle Measurement and Inverse Gas Chromatography", *Industrial Crops and Products*, 23: 115–121.
- [57] Tisserand, C., Calvet, R., Patry, S., Galet, L. ve Dodds, J.A., (2009). "Comparison of Two Techniques for The Surface Analysis of Alumina (Al_2O_3): Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration (IGC-FC) and Dynamic Vapor Sorption (DVS)", *Powder Technology*, 190: 53–58.
- [58] Dieckmann, F., Pospiech, D., Uhlmann, P., Bohme, F. ve Kricheldorf, H.R., (1999). "Inverse Gas Chromatographic Study of Some Polyethers", *Polymer*, 40: 983–987.
- [59] Dieckmann, F., Klinger, C., Uhlmann, P. ve Boèhme, F., (2001). "Surface Properties of Polyamides Investigated By Inverse Gas Chromatography", *Polymer*, 42: 3463–3466.
- [60] Nastasovic, A.B. ve Onjia, A.E., (2007). "Surface Characterization of Polymers By Inverse Gas Chromatography", *The Journal of the Serbian Chemical Society*, 72: 403–406.

- [61] Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K. ve Guthrie, J.T., (2002). "Characterisation of The Surface Lewis Acid–Base Properties of Poly(Butylene Terephthalate) By Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 969: 111–118.
- [62] Topaloglu, Y.D., Askin, A. ve Butun, V., (2006). "Surface Characteristics of 2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate–2-(Dimethylamino) Ethyl Methacrylate Diblock Copolymer Determined By Inverse Gas Chromatography", *Surface and Interface Analysis*, 38: 561–564.
- [63] Fagelman, K.E. ve Guthrie, J.T., (2005). "Preferential Interactions In Pigmented, Polymer Blends – C.I. Pigment Blue 15:4 and C.I. Pigment Red 122 – As Used In A Poly(Carbonate)–Poly(Butylene Terephthalate) Polymer Blend", *Journal of Chromatography A*, 1095: 145–155.
- [64] Milczewska, K. ve Voelkel, A., (2002). "Characterization of The Interactions In Polymer–Filler Systems By Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 969: 255–259.
- [65] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). "Analysis of Interactions In Multicomponent Polymeric Systems: The Key-Role of Inverse Gas Chromatography", *Materials Science and Engineering R*, 50: 79–107.
- [66] Chehimi, M.M., Abel, M.L., Perruchot, C., Delamar, M., Lascelles, S.F. ve Armes, S.P., (1999). "The Determination of The Surface Energy of Conducting Polymers By Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution", *Synthetic Metals*, 104: 51–59.
- [67] Wu, R., Que, D. ve Al-Saigh, Z.Y., (2007). "Surface and Thermodynamic Characterization of Conducting Polymers By Inverse Gas Chromatography II. Polyaniline and Its Blend", *Journal of Chromatography A*, 1146: 93–102.
- [68] Planinsek, O., Zadnik, J., Rozman, S., Kunaver, M., Dreu, R. ve Srcic, S., (2003). "Influence of Inverse Gas Chromatography Measurement Conditions on Surface Energy Parameters of Lactose Monohydrate", *International Journal of Pharmaceutics*, 256: 17–23.
- [69] Al-Ghamdi, A. ve Al-Saigh, Z.Y., (2002). "Surface and Thermodynamic Characterization of Conducting Polymer By Inverse Gas Chromatography I. Polyaniline", *Journal of Chromatography A*, 969: 229–243.
- [70] Thielmann, F., Butler, D.A. ve Williams, D.R., (2001). "Characterization of Porous Materials By Finite Concentration Inverse Gas Chromatography", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187: 267–272.
- [71] Thielmann, F., (2004). "Introduction Into The Characterisation of Porous Materials By Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1037: 115–123.
- [72] Katsanos, N.A., Gavril, D., Kapos, J. ve Karaiskakis, G., (2004). "Surface Energy of Solid Catalysts Measured By Inverse Gas Chromatography", *Journal of Colloid and Interface Science*, 270: 455–461.

- [73] Xie, J., Zhang, Q. ve Chuang, K.T., (2000). "An IGC Study of Pd/Sdb Catalysts for Partial Oxidation of Propylene to Acrylic Acid", *Journal of Catalysis*, 191: 86–92.
- [74] Newell, H.E. ve Buckton, G., (2004). "Inverse Gas Chromatography: Investigating Whether The Technique Preferentially Probes High Energy Sites for Mixtures of Crystalline and Amorphous Lactose", *Pharmaceutical Research*, 21: 1–8.
- [75] Askin, A. ve Topaloglu, Y.D., (2005). "Surface Characterization of Sepiolite By Inverse Gas Chromatography", *Chromatographia*, 61: 11–12.
- [76] Swaminathan, V., Cobb, J. ve Saracovan, I., (2006). "Measurement of The Surface Energy of Lubricated Pharmaceutical Powders By Inverse Gas Chromatography", *International Journal of Pharmaceutics*, 312: 158–165.
- [77] Tong, H.H.Y., Shekunov, B.Y., York, P. ve Chow, A.H.L., (2002). "Influence of Polymorphism on The Surface Energetics of Salmeterol Xinafoate Crystallized From Supercritical Fluids", *Pharmaceutical Research*, 19: 640–648.
- [78] Allington, R.D., Hamerton, I., Hay, J.N., Howlin, B.J. ve Attwood, D., (2005). "Inverse Gas Chromatography Characterization of Carbon Fiber Surfaces – Effects of Applied Surface Treatment", *High Performance Polymers*, 17: 561–574.
- [79] Burry, W.M. ve Keller, D.S., (2002). "Effects of Dehydration on The Apolar Surface Energetics of Inorganic Paper Fillers", *Journal of Chromatography A*, 972: 241–251.
- [80] Bogillo, V.I., Shkilev, V.P. ve Voelkel, A., (1998). "Determination of Surface Free Energy Components for Heterogeneous Solids By Means of Inverse Gas Chromatography at Finite Concentrations", *Journal of Materials Chemistry*, 8: 1953–1961.
- [81] Chane, C.J.Y., Airiau, M., Sahibed, D.A., Daturi, M., Brendle, E., Ozil, F., Thorel, A. ve Corma, A., (2005). "Surface Characterization and Properties of Ordered Arrays of CeO₂ Nanoparticles Embedded In Thin Layers of SiO₂", *Langmuir*, 21: 1568–1574.
- [82] Comte, S., Calvet, R., Dodds, J.A. ve Balard, H., (2005). "Surface Properties of Low Specific Surface Powders Using Inverse Gas Chromatography", *Powder Technology*, 157: 39–47.
- [83] Yang, Y.C., Jeong, S.B., Kim, B.G. ve Yoon, P.R., (2009). "Examination of Dispersive Properties of Alumina Treated With Silane Coupling Agents, By Using Inverse Gas Chromatography", *Powder Technology*, 191: 117–121.
- [84] Kirby, B.J. ve Hasselbrink, J.E.F., (2004). "Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 1. Theory, Experimental Techniques, and Effects on Separations, Electrophoresis", 25: 187–202.
- [85] Kirby, B.J. ve Hasselbrink, J.E.F., (2004). "Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 2. Data for Polymers, Electrophoresis", 25: 203–213.

- [86] Won, C.W. ve Siffert, B., (1998). "Preparation By Sol-Gel Method of SiO₂ And Mullite (3Al₂O₃, 2SiO₂) Powders and Study of Their Surface Characteristics By Inverse Gas Chromatography and Zetametry", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131: 161–172.
- [87] Zaborski, M., Vidal, A., Ligner, G., Balard, H., Papirer, E. ve Burneau, A., (1989). "Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas 1. Grafting and Chemical Characterization", *Langmuir*, 5: 447–451.
- [88] Xu, Z.P., Jin, Y., Liu, S., Hao, Z.P. ve Lu, G.Q., (2008). "Surface Charging of Layered Double Hydroxides During Dynamic Interactions of Anions at the Interfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 326: 522–529.
- [89] Cheyne, R.B. ve Moffitt, M.G., (2005). "Hierarchical Nanoparticle/Block Copolymer Surface Features via Synergistic Self-Assembly at the Air-Water Interface", *Langmuir*, 21: 10297–10300.
- [90] Moffitt, M. ve Eisenberg, A., (1997). "Scaling Relations and Size Control of Block Ionomer Microreactors Containing Different Metal Ions", *Macromolecules*, 30: 4363–4373.
- [91] Cong, H.P. ve Yu S.H., (2009). "Self-Assembly of Functionalized Inorganic–Organic Hybrids", *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 14: 71–80.
- [92] Girardi, F., Graziola, F.C., Aldighieri, P., Fedrizzi, L., Grossa, S. ve Di Maggioc, R., (2008). "Inorganic–Organic Hybrid Materials With Zirconium Oxoclusters As Protective Coatings On Aluminium Alloys", *Progress In Organic Coatings*, 62: 376–381.
- [93] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P. ve Popall, M., (2005). "Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, 15: 3559–3592.
- [94] Su, Y., Yang, H., Shi, W., Guo, H., Zhao, Y. ve Wang, D., (2010). "Crystallization and Morphological Control of Calcium Carbonate By Functionalized Triblock Copolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 355: 158–162.
- [95] Wu, C., Xu, T., Gong, M. ve Yang, W., (2005). "Synthesis and Characterizations of New Negatively Charged Organic–Inorganic Hybrid Materials Part II. Membrane Preparation and Characterizations", *Journal of Membrane Science*, 247: 111–118.
- [96] An-Wu, X., Antonietti, M., Yu, S.H. ve Colfen, H., (2008). "Polymer-Mediated Mineralization and Self-Similar Mesoscale-Organized Calcium Carbonate with Unusual Superstructures", *Advanced Materials*, 20: 1333–1338.
- [97] Yu, S.H., Colfen, H., Hartmann, J. ve Antonietti, M., (2002). "Biomimetic Crystallization of Calcium Carbonate Spherules Controlled Surface Structures and Sizes By Double Hydrophilic Block Copolymers", *Advanced Functional Materials*, 12: 541–545.

- [98] Colfen, H. ve Qi, L., (2001). "A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer", *Chemistry-A European Journal*, 7: 106–116.
- [99] Xu, A.W., Antonietti, M., Colfen, H. ve Fang, Y.P., (2006). "Uniform Hexagonal Plates of Vaterite CaCO_3 Mesocrystals Formed by Biomimetic Mineralization", *Advanced Functional Materials*, 16: 903–908.
- [100] Yao, W.T. ve Yu, S.H., (2008). "Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Inorganic–Organic Hybrid Semiconductor Nanomaterials", *Advanced Functional Materials*, 18: 3357–3366.
- [101] Li, H., Zhou, C.R., Zhu, M.Y., Tian, J.H. ve Rong, J.H., (2010). "Preparation and Characterization of Homogeneous Hydroxyapatite/Chitosan Composite Scaffolds via In-Situ Hydration", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 1: 42–49.
- [102] Yang, H., Yao, W., Yang, L., Maa, X., Wang, H., Yea, F. ve Wong, K., (2009). "The Self-Assembly of CaCO_3 Crystals in The Presence of Protein", *Journal of Crystal Growth*, 311: 2682–2688.
- [103] Zhang, Z., Gao, D., Zhao, H., Xie, C., Guan, G., Wang, D. ve Yu, S.H., (2006). "Biomimetic Assembly of Polypeptide-Stabilized CaCO_3 Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 8613–8618.
- [104] Matahwa, H., Ramiah, V. ve Sanderson, R.D., (2008). "Calcium Carbonate Crystallization in The Presence of Modified Polysaccharide Sand Line Arpolymeric Additives", *Journal of Crystal Growth*, 310: 4561–4569.
- [105] Yang, X.D., Xu, G., Chen, Y., Wang, F., Mao, H., Sui, W., Bai, Y. ve Gong, H., (2009). " CaCO_3 Crystallization Control by Poly(ethyleneoxide) – Poly(propyleneoxide) - Poly(ethyleneoxide) Tri Block Copolymer and O-(hydroxyisopropyl) Chitosan", *Journal of Crystal Growth*, 311: 4558–4569.
- [106] Zhou, Q.H., Zheng, J.K., Shen, Z., Fan, X.H., Chen, X.F. ve Zhou, Q.F., (2010). "Synthesis and Hierarchical Self-Assembly of Rod-Rod Block Copolymers via Click Chemistry between Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers and Helical Polypeptides", *Macromolecules*, 43: 5637–5646.
- [107] Guo, X., Liu, L., Wang, W., Zhang, J., Wang, Y. ve Yu, S.H., (2011). "Controlled Crystallization of Hierarchical and Porous Calcium Carbonate Crystals Using Polypeptide Type Block Copolymer As Crystal Growth Modifier in A Mixed Solution", *CrystEngComm*, 13: 2054–2061.
- [108] Rogel, M.R., Qiu, H.J. ve Ameer, G.A., (2008). "The Role of Nanocomposites in Bone Regeneration", *Journal of Materials Chemistry*, 18: 4233–4241.
- [109] Kuriakosea, T.A., Kalkuraa, S.N., Palanichamyc, M., Arivuolid, D., Dierkse, K., Bocellif, G. ve Betze, C., (2004). "Kalsiyum Fosfat Synthesis of Stoichiometric Nano Crystalline Hydroxyapatite By Ethanol-Basedsol–Gel Technique at Low Temperature", *Journal of Crystal Growth*, 263: 517–523.

- [110] Antonietti, M., Breulmann, M., Göltner, C.G., Colfen, H., Wong, K.K.W., Walsh, D. ve Mann, S., (1998). "Inorganic/Organic Mesostructures with Complex Architectures: Precipitation of Calcium Phosphate in the Presence of Double-Hydrophilic Block Copolymers", *Chemistry-A European Journal*, 4: 2493–2500.
- [111] Li, S., Li, Y., Geng, F., Shi, L., Zheng, L. ve Yuan, S., (2010). "Facile Preparation of Diversified Patterns of Calciumcarbonate in Thepresence of DTAB", *Journal of Crystal Growth*, 312: 1766–1773.
- [112] Ethirajan, A., Ziener, U. ve Landfester, K., (2009). "Surface-Functionalized Polymeric Nanoparticles as Templates for Biomimetic Mineralization of Hydroxyapatite", *Chemistry of Materials*, 21: 2218–2225.
- [113] Arcos, D., Noriega, A.L., Hernandez, E.R., Terasaki, O. ve Regi, M.V., (2009). "Ordered Mesoporous Microspheres for Bone Grafting and Drug Delivery", *Chemistry of Materials*, 21: 1000–1009.
- [114] Sanchez, C., Boissiere, C., Grosso, D., Laberty, C. ve Nicole, L., (2008). "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity", *Chemistry of Materials*, 20: 682–737.
- [115] Kanapathipillai, M., Yusufoglu, Y., Rawal, A., Hu, Y.Y. ve Lo, C.T., (2008). "Thiyagarajan P., Kalay YE., Akinc M., Mallapragada S., Schmidt-Rohr K., Synthesis and Characterization of Ionic Block Copolymer Templated Calcium Phosphate Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, 20: 5922–5932.
- [116] Tjandra, W., Yao, J., Ravi, P., Tam, K.C. ve Alamsjah, A., (2005). "Nanotemplating of Calcium Phosphate Using a Double-Hydrophilic Block Copolymer", *Chemistry of Materials*, 17: 4865–4872.
- [117] Saçak, M., (2004). *Polimer Kimyası*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [118] Baysal, B., (1994). *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basın İşliğı, Ankara.
- [119] Hamley, I.W., (2004). *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. Edited by Hamley, I.W. John Wiley & Sons, Ltd., Leeds.
- [120] Yazıcı, D.T., (2005). *Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Suda Çözünebilir Diblok Kopolimerlerin Termodinamik Etkileşimleri ve Yüzey Karakterizasyonu*, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [121] Rachel, A.S., (2005). "Patterning with block copolymer thin films", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 48: 191–226.
- [122] Lee, J.C.M., Bermudez, H., Discher, B.M., Maureen, A., Sheehan, M.A., Won, Y.Y., Bates, F.S. ve Discher, D.E., (2001). "Preparation, Stability, and In Vitro Performance of Vesicles Made with Diblock Copolymers", *Biotechnology and Bioengineering*, 73: 135–145.
- [123] Li, W., Wang, H., Yu, L., Morkved, T.L. ve Jaeger, H.M., (1999). "Syntheses of Oligophenylenevinylenes-Polyisoprene Diblock Copolymers and Their Microphase Separation", *Macromolecules*, 32: 3034–3044.
- [124] Wang, H., Wang, H.H., Urban, V.S., Littrell, K.C., Thiyagarajan, P. ve Yu, L., (2000). "Syntheses of Amphiphilic Diblock Copolymers Containing A

- Conjugated Block and Their Self-Assembling Properties”, *Journal of The American Chemical Society*, 122: 6855–6861.
- [125] Wang, H., You, W., Jiang, P., Yu, L. ve Wang, H.H., (2004). “Supramolecular Self-Assembly of Conjugated Diblock Copolymers”, *Chemistry-A European Journal*, 10: 986–993.
 - [126] De Cuendias, A., Ibarboure, E., Lecommandoux, S., Cloutet, E., Cramail, H., (2008). “Synthesis and Self-Assembly in Water Of Coil-Rod-Coil Amphiphilic Block Copolymers with Central-Conjugated Sequence”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 46: 4602–4616.
 - [127] Kim, B.S., Hong, D.J., Bae, J. ve Lee, M., (2005). “Controlled Self-Assembly of Carbohydrate Conjugate Rod-Coil Amphiphilics for Supramolecular Multivalent Ligands”, *Journal of The American Chemical Society*, 127: 16333–16337.
 - [128] Li, K. ve Wang, Q., (2005). “Multiple Self-Assembled Nanostructures from An Oligo(P Phenyleneethynylene) Containing Rod-Coil-Rod Triblock Copolymer”, *Chemical Communications*, 41: 4786–4788.
 - [129] Lu, S., Liu, T., Ke, L., Ma, D.G., Chua, S.J. ve Huang, W., (2005). “Polyfluorenebased Light-Emitting Rod-Coil Block Copolymers”, *Macromolecules*, 38: 8494–8502.
 - [130] Kong, X. ve Jenekhe, S.A., (2004). “Block Copolymers Containing Conjugated Polymer and Polypeptide Sequences: Synthesis and Self-Assembly of Electroactive and Photoactive Nanostructures”, *Macromolecules*, 37: 8180–8183.
 - [131] Chochos, C.L., Kallitsis, J.K. ve Gregoriou, V.G., (2005). “Rod-Coil Block Copolymers Incorporating Terfluorene Seqments for Stable Blue Light Emission”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109: 8755–8760.
 - [132] Chiang, W.S., Lin, C.H., Yeh, C.L., Nandan, B., Hsu, P.N., Lin, C.W., Chen, W.C. ve Chen, H.L., (2009). “Tetragonally Packed Cylinder Structure of Comb-Coil Block Copolymer Bearing Heteroarm Star Architecture”, *Macromolecules*, 42: 2304–2308.
 - [133] Sary, N., Rubatat, L., Brochon, C., Hadziioannou, G., Ruokolainen, J. ve Mezzenga, R., (2007). “Self-Assembly of Poly(Diethylhexyloxy-Pphenylenevinylene)-B-Poly(4-Vinylpyridine) Rod-Coil Block Copolymer Systems”, *Macromolecules*, 40: 6990–6997.
 - [134] Higashihara, T., Liu, C.L., Chen, W.C. ve Ueda, M., (2011). “Synthesis of Novel π -Conjugated Rod-Rod-Rod Triblock Copolymers Containing Poly(3-hexylthiophene) and Polyacetylene Segments by Combination of Quasi-Living GRIM and Living Anionic Polymerization”, *Polymers*, 3: 236–251.
 - [135] Scherf, U., Gutacker, A. ve Koenen, N., (2008). “All-Conjugated Block Copolymers”, *Accounts of Chemical Research*, 41: 1086–1097.

- [136] Minich, E.A., Nowak, A.P., Deming, T.J. ve Pochan, D.J., (2004). "Rod–Rod and Rod–Coil Self-Assembly and Phase Behavior of Polypeptide Diblock Copolymers", *Polymer*, 45: 1951–1957.
- [137] Cavalli, S., Albericio, F. ve Kros, A., (2010). "Amphiphilic Peptides and Their Cross-Disciplinary Role As Building Blocks for Nanoscience", *Chemical Society Reviews*, 39: 241–263.
- [138] Banno, M., Wu, Z.Q., Nagai, K., Sakurai, S., Okoshi, K. ve Yashima, E., (2010). "Two-Dimensional Bilayer Smectic Ordering of Rigid Rod-Rod Helical Diblock Polyisocyanides", *Macromolecules*, 43: 6553–6561.
- [139] Lowe, B.A. ve McCormick, C.L., (2002). "Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers", *Chemical Reviews*, 102: 4177–4189.
- [140] Erkut, E. ve Tüzün, Ş., (1984). *Kolloid Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [141] Acartürk, F., Ağabeyoğlu, İ., Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., Doğanay, T., Takka, S. ve Tırnaksız, F., (2007). *Modern Farmasötik Teknoloji*, Şafak Matbaacılık, Ankara.
- [142] Everet, D.H., (1988). *Basic Principles of colloid science*, Royal Society of Chemistry, London.
- [143] Goodwin, J., (2004). *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers–An Introduction*, John-Wiley and Sons, London.
- [144] *Zeta Potential an Introduction in 30 Minutes*, Zetasizer Nano Series Technical Note, Malvern, United Kingdom.
- [145] Hiemenz, P.C. ve Rajagopalan, R., (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, USA, New York.
- [146] Ateş, Y., (2009). *Farklı Kil Yüzeylerine Çesitli Polimerlerin Adsorpsiyonu ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [147] Hunter, R.S., (1981). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, London.
- [148] Doğan. M., (2001). *Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [149] Kelly, E.G. ve Spottiswood, D.J., (1982). *Introduction to Mineral Processing*, Wiley, New York.
- [150] Atak, S., (1974). *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 101, İstanbul.
- [151] Hunter, R.J., (1999). *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York.

- [152] Ravina, L., (1993). Everything You Want to Know About Coagulation and Flocculation, Zeta-Meter, Inc., Virginia.
- [153] Moudgil, B.M., Singh, K.P. ve Adler, J.J., (2001). Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Chapter 10, Surface Chemistry in Dispersion, Flocculation and Flotation, John Wiley and Sons, London.
- [154] Brookhaven Instruments Corporation, (2003). Zeta Potential Analyzer Instruction Manual, New York.
- [155] Guillet, J.E., (1973). "Study of Polymer Structures and Introductions by Inverse Gas Chromatography", Polymer Science, 5: 1–60.
- [156] Gray, D.G., (1977). "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", Progress in Polymer Science, 5: 1–60.
- [157] Braun, J.M. ve Guillet, J.E., (1976). "Study of Polymers by Inverse Gas Chromatography", Advanced Polymers Science, 21: 107–145.
- [158] Saada, A., Papirer, E., Balard, H., Siffert, B., (1995). "Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography", Journal of Colloid and Interface Science, 175: 212–218.
- [159] Schultz, J. ve Lavielle L., (1993). Polymer Surface and Interfaces, volume 2, Wiley, Chichester.
- [160] Dorris, G.M. ve Gray, D.G., (1979). "Adsorption, Spreading Pressure, and London Force Interactions of Hydrocarbons on Cellulose and Wood Fiber Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, 71: 93–106.
- [161] Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K., Guthrie, J.T., (2002). "Characterisation of The Surface Lewis Acid–Base Properties of Poly(Butylene Terephthalate) By Inverse Gas Chromatography", Journal of Chromatography A, 969: 111–118.
- [162] Riddle, F.L. ve Fowkes, F.M., (1990). "Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry 1. Vanderwaals Contributions to Acceptor Numbers", Journal of The American Chemical Society, 112: 3259–3264.
- [163] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P. ve Popall, M., (2005). "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites" Journal of Materials Chemistry, 15: 3559–3592.
- [164] Kato, T., Sugawara, A. ve Hosoda, N., (2002). "Calcium Carbonate-Organic Hybrid Materials", Advanced Materials, 14: 869–877.
- [165] Schweizer, S. ve Taubert, A., (2007). "Polymer-Controlled, Bio-Inspired Calcium Phosphate Mineralization from Aqueous Solution", Macromolecular Bioscience, 7: 1085–1099.
- [166] Cao, S.W., Zhu, Y.J., Wu, J., Wang, K.W. ve Tang, Q.L., (2010). "Preparation and Sustained-Release Property of Triblock Copolymer/Calcium Phosphate Nanocomposite as Nanocarrier for Hydrophobic Drug", Nanoscale Research Letters, 5: 781–785.

- [167] Hua, F. ve Ruckenstein, E., (2004). "Synthesis of a Water-Soluble Diblock Copolymer of Polysulfonic Diphenyl Aniline and Poly(ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42: 2179–2191.
- [168] Yu, S.H., Cölfen, H., Hartmann, J. ve Antonietti, M., (2002). "Biomimetic Crystallization of Calcium Carbonate Spherules with Controlled Surface Structures and Sizes by Double Hydrophilic Block Copolymers", *Advanced Functional Materials*, 12: 541–545.
- [169] Naka, K., (2007). "Delayed Action of Synthetic Polymers for Controlled Mineralization of Calcium Carbonate", *Topics in Current Chemistry*, 271: 119–154.
- [170] Schultz, J., Tsutsumi, K. ve Donnet, J.B., (1977). "Surface Properties of High Energy Solids. I. Determination of The Dispersive Component of The Surface Free Energy of Mica and Its Energy of Adhesion to Water and n-alkanes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 59: 272–276.
- [171] Malinauskas, A., (2004). "Self Doped Polyanilines", *Journal of Power Science*, 126: 214–220.
- [172] Zhang, H., Zhang, Q., Shi, B. ve Sun, C., (2007). "Surface Characterization of Polyethersulfone By Inverse Gas Chromatography", *Polymer Bulletin*, 59: 647–653.
- [173] Fekete, E., Móczó, J. ve Pukánszky, B., (2004). "Determination of The Surface Characteristics of Particulate Fillers By Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution: A Critical Approach", *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 143–152.
- [174] Schmitt, P., Koerper, E., Schultz, J. ve Papirer, E., (1988). "Characterization, By Inverse Gas-Chromatography, of The Surface-Properties of Calcium-Carbonate Before and After Treatment with Stearic-Acid", *Chromatographia*, 25: 786–790.
- [175] Malinauskas A., (2004). "Self Doped Polyanilines", *Journal of Power Science*, 126: 214–220.
- [176] Cölfen, H. ve Antonietti, M., (1998). "Crystal design of calcium carbonate microparticles using double-hydrophilic block copolymers", *Langmuir*, 14: 582–589.
- [177] Amjad, Z. Langmuir, (1989). "Constant Composition Study of Dicalcium Phosphate Dihydrate Crystal Growth in the Presence of Poly(acrylic acids)", *Langmuir*, 5: 1222–1225
- [178] Cölfen, H. ve Mann, S., (2003). "Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures", *Angewandte Chemie International Edition*, 42: 2350–2365.
- [179] Mann, S., (2001). *Biom mineralization: Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Oxford Chemistry Masters Series; Oxford University Press, Oxford, Vol. 5, New York.

- [180] Shkilnyy, A., Friedrich, A., Tiersch, B., Schöne, S., Fechner, M., Koetz, J., Schlapfer, C.W. ve Taubert, A., (2008). "Poly(ethylene imine)-Controlled Calcium Phosphate Mineralization", *Langmuir*, 24: 2102–2109.
- [181] Tanahashi, M. ve Matsuda, T., (1997). "Surface functional group dependence on apatite formation on self-assembled monolayers in a simulated body fluid", *Journal of Biomedical Materials Research*, 34: 305–315.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özlem YAZICI
Doğum Tarihi ve Yeri : 11-01-1982/İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : yaziciozlem@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lise	Fen Bilimleri	Çemberlitaş Kız Lisesi	2000

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Yazici O., Moroglu M.R., Cankurtaran H., Cankurtaran O. and Karaman F., "Detecting of Some Vapors Using A Conductometric Sensor Prepared from Ardel®D-100 And Graphite", Microchimica Acta, 160: 441-445, 2008.

2. Ocak H., Yazici O., Bilgin-Eran B., Cankurtaran O., Karaman F., "Synthesis And Characterization of (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-Hexylphenyl]Imino]Methyl] Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography" , Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communicaitons, 2, 5, 303-308, 2008.
3. Yazici O., Ocak H., Cakar F., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B., Karaman F., "Synthesis and thermodynamical interactions of (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[[4-hexyloxyphenyl] Imino] methyl]-Phenol liquid crystal with some solvents", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communicaitons, 2, 6, 366-370, 2008.
4. Cakar F., Yazici O., Bilgin-Eran B., Cankurtaran O., Karaman F., "Physicochemical characterization of 5-Decyloxy-2-[[[4-Hexyloxyphenyl]Imino]Methyl]Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2, 12, 871-875, 2008.
5. Yazici O., Cakar F., Cankurtaran O., Karaman F., "Determination of Crystallinity Ratio and Some Physicochemical Properties of Poly (4-Methyl-1-Pentene)", Journal of Applied Polymer Science, 113, 901-906, 2009.
6. Yazici O., Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F., "Determination of Dielectric Properties by Solubility Parameter of Poly(4-Methyl-1-Pentene)", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2, 10, 655-658, 2008.
7. Yasa-Sahin O., Yazici O., Karaagac B., Sakar D., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B., Karaman F., "A new liquid crystal of considerable value for the separation of closely related solvents by gas chromatography", Liquid Crystals, 37, 9, 1111-1118, 2010.
8. Yazici O., Sakar D., Cankurtaran O., Karaman F., "Thermodynamical Study of Poly(n-hexyl methacrylate) with Some Solvents by Inverse Gas Chromatography" Journal of Applied Polymer Science, 122, 3 , 1815-1822 , 2011.
9. Cakar F., Yazici O., Sakar D., Cankurtaran O., Karaman F. "Surface Analysis of Poly(ether imide) by Inverse Gas Chromatography", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 5, 8, 821-826, 2011.
10. Yazici O., Ocak H., Yasa-Sahin O., Sakar D., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B. and Ferdane Karaman, "Investigation of Acid-Base and Surface Characteristics of A Thermotropic Semifluorinated Salicylaldimine Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", Liquid Crystals, accepted.

Bildiri

1. Yazici O., Yalçın Y., Kılıç M., San N. and Çınar Z., "Roles of 3d-Metal ion Dopants on TiO₂ in the Photocatalytic Degradation of Catechol" Chemical Physics VII, Isparta-Turkey, P59, 2006.
2. Yazici O., Cankurtaran O., and Karaman F., "Evaluation of Solubility and Thermodynamic Interactions of Poly(4-Methyl-1-Pentene) Using Inverse Gas

Chromatography" Green and Sustainable Chemistry in Developing Countries, Cairo University, Egypt, 50, 2008.

3. Ocak H., Yazici O., Bilgin-Eran B., Cankurtaran O. and Karaman F., "Synthesis of A Liquid Crystal and Investigation of Mesophase Transitions" Green and Sustainable Chemistry in Developing Countries, Cairo University, Egypt, 51, 2008.
4. Yazici O., Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F., "Determination of The Ratio of Crystallinity and Physicochemical Properties of Poly(4-Methyl-1-Pentene) Using Inverse Gas Chromatography" Chemical Physics VIII, Istanbul-Turkey, P75, 2008.
5. Yazici O., Ocak H., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B., Karaman F., "Retention Behavior of (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-Hexylphenyl]Imino]Methyl]Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography" Chemical Physics VIII, Istanbul-Turkey, P76, 2008.
6. Yazici O., Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F., "Determination of Dielectric Properties by Solubility Parameter of Poly(4-Methyl-1-Pentene)", 25.Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum, Türkiye, 02-PS8, 376, 2008.
7. Sesigür F., Sakar D., Yazici O., Çakar F., Cankurtaran O. and Karaman F., "Surface Characterization and Thermodynamic Interactions of Poly(ethylene glycol)/solvent systems by Inverse Gas Chromatography", POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 16, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
8. Cankurtaran H., Yazici O. and Karaman F., "Investigation of Polymer-Solvent Interactions Between Poly(Diphenylamine Sulfonic Acid) Based Polymers and Solvents by Impedance Measurements" POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 18, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
9. Yazici O. and Karaman F., "Determination of Zeta Potentials and Surface Energies of Poly (Diphenyl Amine Sulfonic Acid) by Inverse Gas Chromatography" POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 22, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
10. Yazici O. and Karaman F., "Determination of the Acid-Base Characteristics of Neutral Polysulfonic Diphenyl Aniline Surface by Zeta Potential and Inverse Gas Chromatography, POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 35, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
11. Yazici O., Sakar D., Cankurtaran Ö., Karaman F., "Surface Characterization of Poly(n-Hexyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution", POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 36, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
12. Sakar D., Biter O., Yazici O., "Surface Characterization of Poly(2-dimethylamino)ethyl methacrylate) via Inverse Gas Chromatography ", POLYSOLVAT-8, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 32, Strasbourg, France, 5-8 July, 2010.
13. Yaman D.İ., Yazici O., Karaman F., Effect of pH and Salt on Poly (Sulfonic Diphenyl Aniline) in Aqueous Solutions, APME 2011, IUPAC 9th International Conference on

Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Cappadocia, TURKEY, 5th - 8th September 2011.

14. Cankurtaran H., Yazici O., Karaman F., Dinc S., “Chemiresistive Thin Film Impedimetric Sensors based on Poly(diphenylamine sulfonic acid) Conducting Polymer” Turkish Physical Society 28th International Physics Congress, Bodrum, Türkiye, 02-PP17, 557, 2011.

Proje

1. “Yarıiletken, Amfifilik ve Kendiliğinden Düzenlenebilen Diblok Kopolimer Yardımıyla Hazırlanan Organik/İnorganik Hibrit Nanopartiküllerin İncelenmesi”, TÜBİTAK Projesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Proje No: 107T697, Proje Elemanı, Tamamlandı.
2. “Grafit ve Karbon Nanotüp Esaslı Organik Gaz/Buhar Sensörlerinin Cevaplarına Polimerin ve Gazın/Buharın Yapısal Özelliklerinin Etkilerinin İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 27-01-02-01, Proje Elemanı, 2007- Tamamlandı.
3. “Amfifilik blok kopolimerlerin sentezi ve misel özelliklerinin incelenmesi”,Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü”, Proje No: 28-01-02-10, Proje Elemanı, Tamamlandı.
4. “Diblok Kopolimer Miselleri içinde Organik/İnorganik Nanopartiküllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2009–01–02-DOP03, Proje Elemanı, (2009-devam ediyor).
5. “Sıvı Kristal Materyallerin Sentezi ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2009–01–02-ODAP02, Proje Yürütücüsü (2010-devam ediyor).

Ödüller

1. TÜBİTAK-BİDEB Yurt İçi Doktora Burs Programı: 2006–2011