



**T.C.
AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK JANUS NANOPARÇACIKLARIN MORFOLOJİLERİ
ÜZERİNE YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞULE BOZARSLAN

TEMMUZ

ŞULE BOZARSLAN

KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2022

**POLİMERİK JANUS NANOPARÇACIKLARIN MORFOLOJİLERİ
ÜZERİNE YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ**

Şule BOZARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman

Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Şule BOZARSLAN tarafından hazırlanan “Polimerik Janus Nanoparçacıkların Morfolojileri Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Başkan: Doç. Dr. Levent SEMİZ

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ergin YALÇIN

Mühendislik Temel Bilimleri Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Tez Savunma Tarihi: 22/07/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Suade BOZARSLAN'a

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Şule BOZARSLAN

22.07.2022

POLİMERİK JANUS NANOPARÇACIKLARIN MORFOLOJİLERİ ÜZERİNE YÜZEY
AKTİF MADDELERİN ETKİSİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Şule BOZARSLAN

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Kolloidal polimerik parçacıklar, birçok farklı araştırma alanlarında kapsamlı olarak incelenmiştir. Ancak son yıllarda küresel yapıya sahip kolloidler dışında, bir diğer önemli gelişme de Janus parçacıklar üzerine yapılan çalışmalardır. Janus, farklı yönlere bakan iki yüze sahip antik Roman tanrısıdır. Bu nedenle, iki farklı kimyasal/fiziksel bölgeye sahip partiküller Janus partikül olarak adlandırılırlar. İlk Janus benzeri yapılar 1985 yılında Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Casagrande, 1988 yılında hidrofilik ve hidrofobik grupları içeren küresel parçacıkları tanımlamak için “Janus parçacıklar” terimini kullanmıştır. Bu çalışmada polistiren/tert-butil akrilat parçacıklar tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Parçacıkların sentezi sırasında farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak nanopartiküllerin morfolojileri üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, yüzey aktif madde türü ile Janus morfolojisinin kontrol edilebileceği gözlenmiştir.

Sayfa Adedi	: 28
Anahtar Kelimeler	: Polimerik Janus nanoparçacıklar, emülsiyon polimerizasyonu, yüzey aktif madde
Danışman	: Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ

EFFECTS OF SURFACTANTS ON THE MORPHOLOGY OF POLYMERIC JANUS NANOPARTICLES

(M. Sc. Thesis)

Şule BOZARSLAN

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2022

ABSTRACT

The colloidal polymeric particles are extensive in many different research areas. But in recent years, apart from the global cholloids, another major development is on Janus particles. Janus is the ancient Roman god with two faces facing different directions. Therefore, particles with two different chemical/physical regions are called Janus particles. The first Janus-like structures were reported in 1985 by Lee et al. Casagrande used the term “Janus paticles” in 1988 to describe spherical particles containing hydrophilic and hydrophobic groups. In this study, polystyrene/ter-butyl acrylate particles were synthesized by one-pot emulsion polymerization. The effects on the morphology of nanoparticles were investigated by using different surfactants during the synthesis of the particles. As a result, it has been observed that the Janus morphology can be controlled by the type of surfactant.

Number of pages : 28

Keywords : Polimeric Janus nanoparticles, emulsion polymerization, surfactant

Supervisor : Assoc. Prof Dr. Serkan DEMİRCİ

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini bir an olsun eksiltmeden her türlü kaynak ve çalışmalar konusunda beni yönlendiren ve yapılan bu çalışmaların yazımı süresince değerli vaktini bana ayırarak emeğini ve tecrübelerini benimle paylaşan kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca karşılaştığım tüm sorunlarda bana yol gösteren çalışmalarım boyunca beni destekleyerek yönlendiren değerli hocam sayın Doç. Dr. Selin KINALI DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, varlıklarıyla her daim yanımda olan ve her türlü fedakarlıklarda bulunan başta annem Suade'ye babam Sinan'a ve kardeşlerim Sena ve Kazım'a moral ve motivasyonları için çok teşekkür ederim. 219Z270 nolu proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Janus Nanoparçacıklar.....	5
2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	8
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	10
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	10
3.2. CSPS Çekirdeklerin Sentezi	12
3.3. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Tek Basamaklı Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi	12
3.4. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	12
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
4.1. CSPS Nanoparçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu	14
4.2. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Tek Basamaklı Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Karakterizasyonu.....	16
4.3. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Morfolojileri Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi.....	18
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	23
KAYNAKLAR	24

ÖZGEÇMİŞ	28
----------------	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. Janus parçacıkların sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemler	7



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1. Antik Roman tanrısı “Janus”.	5
Şekil 2. 2. Janus parçacıkların sentezi	6
Şekil 2. 3. Emülsiyon polimerizasyonu	8
Şekil 3. 1. Monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları	11
Şekil 4. 1. PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi	14
Şekil 4. 2. CSPS nanoparçacıkların SEM görüntüleri	15
Şekil 4. 3. CSPS nanoparçacıklarının dinamik ışık saçılımı sonuçları	15
Şekil 4. 4. Stiren (a) ve CSPS (b) nanoparçacıkların FTIR spektrumları	16
Şekil 4. 5. Tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri	17
Şekil 4. 6. PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların FTIR spektrumları	17
Şekil 4. 7. PVA ve PVP’nin Janus morfolojisi üzerine etkisi	18
Şekil 4. 8. Tween 20 ve Triton X-100’ün Janus morfolojisi üzerine etkisi	19
Şekil 4. 9. CTAB ve DDAB’nin Janus morfolojisi üzerine etkisi	20
Şekil 4. 10. SDS’nin Janus morfolojisi üzerine etkisi	20
Şekil 4. 11. Polimerizasyon süresinin Janus dengesi üzerine etkisi	21

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, yanda açıklamaları verilmek üzere aşağıda listelenmiştir.

Simgeler

Açıklama

λ

Dalga Boyu

$^{\circ}\text{C}$

Derece santigrat

<

Küçük

Kısaltmalar

Açıklama

PVA

Polivinil alkol

PVP

Polivinilpirolidon

P2VP

Poli(2-vinil pridin)

PS

Polistiren

SDS

Sodyum dodesil sülfat

AIBN

2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)

CTAB

Heksadesiltrimetilamonyum bromür

DDAB

Didesildimetilamonyum bromür

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

CSPS

Çekirdek-kabuk Polistiren

tBA

ter-Butil Akrilat

μg

mikrogram

μL

mikrolitre

nm

nanometre

1. GİRİŞ

Kolloidal polimerik parçacıklar, birçok farklı araştırma alanlarında kapsamlı olarak incelenmiştir. Örneğin, gözenekli ve çekirdek-kabuk morfolojilerine sahip moleküller sıklıkla ilaç taşıyıcı ve kontrollü salım amacıyla kullanılmışlardır (Chaudhuri ve Paria, 2012). Bahsi geçen küresel yapıya sahip kolloidler dışında, bir diğer önemli gelişme de Janus parçacıklar üzerine yapılan çalışmalardır (Du ve O'Reilly, 2011).

Janus, farklı yönlere bakan iki yüze sahip antik Roman tanrısıdır. Bu nedenle, iki farklı kimyasal/fiziksel bölgeye sahip partiküller Janus partikül olarak adlandırılırlar. Tek bir parçacık üzerinde iki farklı işlevsel grubun yer alması nedeniyle, Janus parçacıklar kaplamadan, agronomiye, elektronikten biyoteknolojiye kadar farklı bilim ve teknoloji alanlarında kendilerine yer bulmuşlardır (Du ve diğerleri, 2022; Jiang ve diğerleri, 2017; Xie, She, Wang, Sharma, ve Smith, 2012; Lu ve Urban, 2018; Lattuada ve Hatton, 2011; Cao, Bian, Chen, Liang ve Wang, 2017; Liu ve diğerleri, 2022).

Son yıllarda, çalışmalar kolloid morfolojilerinin kontrolü üzerine yoğunlaşmıştır. Çekirdek yapısı, monomer türü ve besleme hızı kombinasyonları ile çekirdek-kabuk, çok-loblu, çilek ve dambıl morfolojilere sahip parçacıklar literatürde yer almaktadır (Dehghani, Salami-Kalajahi ve Roghani-Mamaqani, 2019; Mihali ve Honciuc, 2022; Sharifzadeh ve Ader, 2022; Ji ve diğerleri, 2022; He ve Liang, 2022; Nguyen ve diğerleri 2022; Li ve diğerleri 2022; Li ve diğerleri 2019). Örneğin çok-loblu parçacıklar, kaplamaların özelliklerin iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Dambıl morfolojisine sahip parçacıklar ise, kendiliğinden düzenlenme ile çeşitli yapıların hazırlanmasında, çok fonksiyonlu kaplamalarda, ilaç taşıma ve emülsiyon kararlaştırıcısı olarak kullanılmaktadır.

Janus parçacıklarının sentezi için birçok yöntem literatürde yer almakta ve bu konuda çalışmalar hala devam etmektedir (Walther ve Müller 2013; Ge, Cheng, Wei, Sun ve Guo., 2018; Yuan ve diğerleri; Nguyen ve diğerleri, 2022; Li ve diğerleri, 2022; Li Chen ve diğerleri, 2022). Literatürde yer alan sentez yöntemleri incelendiğinde her bir yöntemin çeşitli avantajları ve

dezavantajları bulunmaktadır. Emülsiyon yöntemi ise, özel bir ekipmana gerek duymaması, 0,2-10 μm aralığında parçacıkların sentezlenebilmesi ve aktif yüzeylere sahip parçacıklar yanında yüksek miktarda sentezin mümkün olması nedeniyle diğer yöntemlerden daha üstün özelliklere sahiptir. Bununla beraber, morfoloji ve kimya kontrolü yanında sınırsız monomer kombinasyonu kullanımına izin vermesi de emülsiyon tekniğinin en önemli özellikleridir.

Emülsiyon yöntemi, öncelikle bir çekirdeğin oluşturulduğu ve çekirdek yüzeyinde diğer yapının büyümesine olanak sağlayan bir yöntemdir (Lu ve Urban, 2018). Lineer PS/P(S-co-AA) Janus parçacıkları Tu ve Lee tarafından sentezlenmiştir. Çalışmada, lineer PS parçacıklar dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve ardından parçacıklar dört defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan parçacıkların %1'lik PVA çözeltisi içerisinde %20'lik dispersiyonu hazırlanmıştır. İkinci aşama için %20 monomer, %0,5 başlatıcı içeren %1 PVA çözeltisi hazırlanmıştır. Parçacıkları içeren dispersiyon ve monomer emülsiyonu belirli oranlarda bir araya getirilmiş ve lineer PS parçacıklarının şişmesi için 8 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Süre sonunda emülsiyon polimerizasyonu 70 °C'de ve 10 saatte gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun ardından küresel Janus parçacıklar deiyonize su ile yıkanmış ve trifloroasetik asit ve formik asit karışımı ile hidroliz edilmişlerdir. Hidroliz işlemi oda sıcaklığında 24 saat ve 1200 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiş ve ardından en az 10 defa parçacıklar deiyonize su ile yıkanmasının ardından pH duyarlı küresel Janus parçacıklar elde edilmiştir (Tu ve Lee, 2014). Sun ve arkadaşları, çok basamaklı emülsiyon polimerizasyonu kullanarak silica@PDVB Janus nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir (Sun, Liang, Qu, Wang ve Yang, 2015). Park ve arkadaşları tarafından sunulan çalışmada ise (Park, Forster ve Dufresne, 2010), iki basamaklı emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak dambıl nanopartiküller sentezlenmiştir. Yukarıda verilen çalışmalar literatürde var olan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında gram mertebesinde senteze olanak sağlamaları nedeniyle, 'büyük ölçekte sentez' olarak adlandırılmış ve emülsiyon polimerizasyonunun avantajı olarak verilmiştir.

Literatürde dambıl morfolojisinin başarı ile elde edilmesine rağmen aydınlatılması gereken çeşitli noktalar mevcuttur. Karıştırma hızı, konsantrasyon, pH ve besleme hızı nanoparçacıkların morfolojileri üzerine doğrudan etkilidir. Ayrıca monomer seçimi ve çapraz bağlayıcı oranı da oldukça kritik parametrelerdir. Li ve arkadaşları, Janus dambıl morfolojisinin gelişimi deneysel

ve teorik olarak incelenmişlerdir. Bu amaçla, PS/tert-butil akrilat nanoparçacıkları iki basamakta sentezlenmiştir. Öncelikle PS çekirdekler dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve ardından emülsiyon polimerizasyonu ile Janus nanoparçacıklar hazırlanmıştır. PS çekirdeklerin hazırlanmasında farklı oranlarda metanol/su sistemi kullanılmış ve metanol miktarı arttıkça daha pürüzsüz PS çekirdekler elde edilmiştir. Sentezlenen çekirdeklerin analizleri sonucunda metanol miktarının artması ile molekül ağırlığının arttığı ve çapraz bağ oranının düştüğü belirlenmiştir. İkinci basamağın ardından, pürüzlü PS çekirdekler çok loblu yapıların oluşmasına neden olurken, pürüzsüz PS çekirdeklerin kullanılması ile Janus dambıl morfolojisine sahip nanoparçacıklar meydana geldiği gözlenmiştir. Metanol miktarı orta düzeyde olduğunda ise, Janus dambıl morfolojisine çok loblu yapı üzerinden geçiş gerçekleşmiştir. Ayrıca ikinci basamakta kullanılan çapraz bağlayıcının oranının artırılmasıyla morfolojinin dambıldan çok lobluya kaydığı gözlenmiştir. Çıkıntıların birleşme şansına sahip olması durumunda (düşük çapraz bağ yoğunluğu) dambıl morfolojisinin oluştuğu belirlenmiştir. Aksi durumda (yüksek çapraz bağ yoğunluğu), çıkıntılarının birleşmesi engellenerek çok loblu yapılar meydana gelmiştir. Her ne kadar metanol/su oranının değişimi ile Flory-Huggins parametrelerinin değişimine neden olsa da morfoloji değişimi üzerine etkisi küçüktür. Elastik kuvvet ve karışma serbest enerjisi başlangıçta çekirdek yüzeyinde çok loblu bir yapının oluşmasına neden olurken, yüzey gerilimi bir dambıl morfolojisi oluşturarak yüzey alanının minimize etme eğilimindedir. Teorik hesaplamalar da çok loblu yapıların kinetik kontrollü olduğunu doğrulamıştır. Sonuç olarak, ilk basamakta sentezlenen çekirdeklerin molekül ağırlığı ve çapraz bağ oranının nanoparçacık morfolojisi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir (Li ve diğerleri, 2019). Çalışma, Janus morfolojisinin kontrolü açısından son derece önemlidir.

Wu ve arkadaşları tarafından yüzey aktif madde kullanılmadan bir seri Janus nanoparçacık sentezi gerçekleştirmişlerdir. Çapraz bağlı polistiren parçacıklarının sentezinin ardından, önceden 70 °C'ye ısıtılmış polimerizasyon çözeltisine 3-(trietoksisil)propil-metakrilat içeren monomer emülsiyonunun ilavesiyle polistiren/poli(3-trietoksisilpropil-metakrilat) nanoparçacıkların sentezini gerçekleştirmişlerdir. Monomer/polistiren oranını değiştirerek Janus dengesini kontrol etmeyi başarmışlardır (Wu, Chew ve Honciuc, 2016).

Bu bilgiler ışığında sunulan tez çalışması kapsamında, polimerik Janus nanoparçacıkların morfolojileri üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi incelenmiştir. Polistiren/tert-butil akrilat parçacıkları farklı yüzey aktif maddelerin varlığında emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerik Janus parçacıkların morfolojilerinin, yüzey aktif maddeye bağlı olarak, kardan adam (snowman) yapısından, meşe palamudu (acorn), ahududu (raspberry) ve dambıl (dumbbell) yapısına kadar geniş bir aralıkta değiştiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, yüzey aktif madde türü ile Janus morfolojisinin kontrol edilebileceği ve uygulama alanına uygun morfolojiye sahip polimerik nanoparçacıkların sentezlenebileceği belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Janus Nanoparçacıklar

Janus, farklı yönlere bakan iki yüze sahip antik Roman tanrısıdır. Bu nedenle, iki farklı kimyasal/fiziksel bölgeye sahip partiküller Janus partikül olarak adlandırılırlar (Şekil 1). İlk Janus benzeri yapılar 1985 yılında Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Cho ve Lee 1985). Casagrande, 1988 yılında hidrofilik ve hidrofobik grupları içeren küresel parçacıkları tanımlamak için “Janus parçacıklar” terimini kullanmıştır (Casagrande, Fabre, Raphael ve Veyssie, 1989). Janus parçacıklar popülerliğini, 1991 yılında Gennes sayesinde kazanmış ve Gennes, iki farklı kimyasal bölgeye tanımlamak için “Janus” terimini ilk kez kullanmıştır (Gennes, 1991).

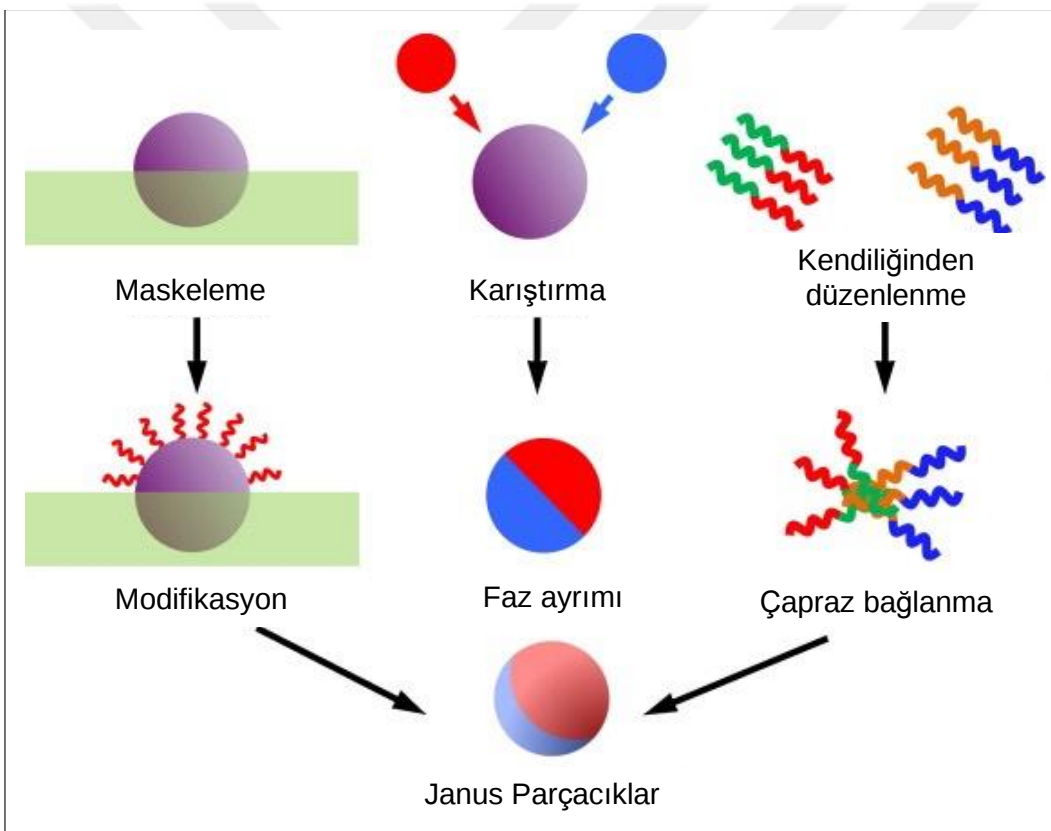


Şekil 2. 1. Antik Roman tanrısı “Janus”

Janus parçacıklarının sentezi için birçok yöntem literatürde yer almakta ve bu konuda çalışmalar hala devam etmektedir (Walther ve Müller 2013; Ge ve diğerleri, 2018). Janus parçacıklarının üretimi için literatürde yer alan teknikler Şekil 2’de özetlenmiştir. Maskeleye yöntemi görece basit olmakla beraber ileri uygulama alanlar için birçok kısıtlama (homojenlik, ayarlanabilirlik, fonksiyonellik ve düşük üretim miktarı) içermektedir (Jiang ve diğerleri, 2017). Ancak, fonksiyonel inorganik partiküllerin sentezinde maskeleye yöntemi sıklıkla kullanılmaya devam etmektedir (Xu, Wei, ve Serpe, 2016; Miller ve diğerleri, 2018). Bununla beraber, polimer

parçacıkların ve lineer polimerlerin bir araya getirilerek çapraz bağlandığı çeşitli teknikler de literatürde yer almaktadır.

Biyobozunur, poli (*DL*-laktik asit) ve polikaprolaktam'dan oluşan Janus parçacıklar mikroakışkan ve çözücü buharlaştırma yöntemleriyle, Ekanem ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Çözücü oranının ve damla büyüklüğünün parçacık morfolojisi üzerine etkili olduğunu görmüş ve damla çapının 30 μm 'nin üzerinde çıkması ile Janus parçacıkların elde edildiğini rapor etmişlerdir (Ekanem, Zhang ve Vladislavljević, 2017).



Şekil 2. 2. Janus parçacıkların sentezi (Lu ve Urban, 2018).

Ku ve arkadaşları polistiren/poli(2-vinilpiridin) (PS/P2VP) Janus parçacıklarının sentezi için farklı bir yöntem ortaya koymuşlardır. Öncelikle PS ve P2VP homopolimerleri sentezlenmiş ve sentezlenen homopolimerler kloroform-su karışımı içerisine alınmıştır. Kloroformun uzaklaşması için iki gün beklenmiş ve ardından çapraz bağlanma için iki saat boyunca UV'ye maruz bırakılmıştır. Ardından, elde edilen parçacıklar deiyonize su ile yıkanarak yüzey aktif maddeler uzaklaştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan Janus parçacıklarına manyetik demir oksit

nanoparçacıklarının eklenmesi ile yağ damlalarının manyetik olarak ayrılmasını sağlayan yüzey aktif maddeler elde edilmiştir (Ku ve diğerleri, 2017).

Çizelge 2. 1. Janus parçacıkların sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemler (Jiang ve Granick, 2012).

<i>Yöntem</i>	<i>Ekipman</i>	<i>Boyut/boyut dağılımı</i>	<i>Kimya/malzeme</i>	<i>Ürün miktarı</i>
Moleküler düzenlenme	-	<100 nm, monodispers	Blok kopolimer	mg, miktar arttırılabilir
Nanokristal dambıl	Yüksek sıcaklık kontrol ünitesi	<100 nm, <%10 dağılım	Metal ya da metal oksit kaplı	mg, miktar arttırılabilir
Mikroakışkan	Mikroakışkan cihazı	10-100 μ m, <%5 dağılım	Işık ile polimerleşebilen monomer	mg, miktar arttırmak zordur
Elektro püskürtme	Püskürtme cihazı	0,5-10 μ m, çeşitli	Suda çözünür polimer	mg, miktar arttırmak zordur
Maskeleme	Kaplama cihazı	Başlangıç parçacığına bağlı	Metal ve dielektrik kaplama	μ g, miktar arttırmak zordur
Emülsiyon	-	0,2-10 μ m, başlangıç parçacığına bağlı	Aktif yüzeye sahip parçacıklar	g, miktar arttırılabilir
Litografi	Litografi cihazı	0,5-100 μ m, monodispers	Işık ile polimerleşebilen monomer	μ g, miktar arttırmak zordur

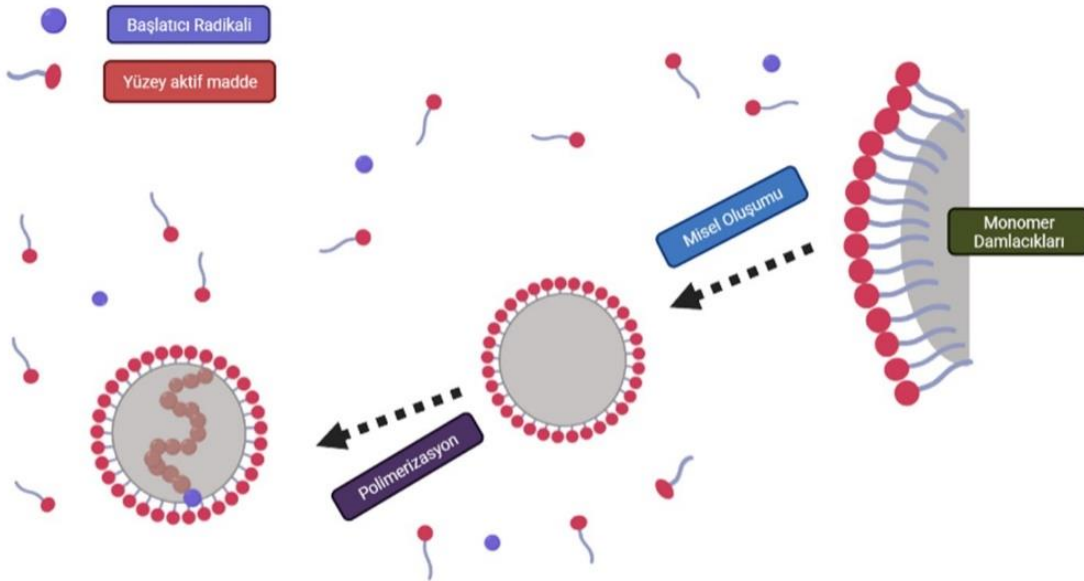
Janus parçacıkların sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemler, gerekli ekipmanlar, boyut dağılımı ve ürün miktarı Tablo 1’de özetlenmiştir. Mikron altı Janus parçacıklarının büyük ölçekte sentezi hedeflendiğinde, emülsiyon polimerizasyonu dikkatleri kendi üzerine çekmeye başarmıştır.

Janus parçacıkların iki farklı kimyasal/fiziksel özelliği bir arada taşımaları nedeniyle potansiyel uygulama alanları oldukça geniştir. Ayrıca, kendiliğinden düzenlenme ve üç boyutlu yapılar oluşturabilme yetenekleri özellikle biyomedikal uygulamalarda dikkatleri üzerine çekmiştir.

2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, genellikle su, monomer, başlatıcı ve yüzey aktif madde içeren emülsiyon ile başlayan bir tür radikal polimerizasyonudur (Chern, 2006) Emülsiyon polimerizasyonun şematik gösterimi Şekil 3'te verilmiştir. En yaygın emülsiyon polimerizasyonu türü, su fazında monomerin dağıtıldığı su içinde yağ (o/w) emülsiyonudur. Emülsiyon polimerizasyonu endüstride kullanılan diğer teknikler ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlar içermektedir (Freiberg ve Zhu, 2004; Qui, Charleux ve Matyjaszewski, 2001).

- Mikron altı taneciklerin sentezi mümkündür,
- Emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir,
- Polimerizasyon hızının artırılması ile yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenebilir,
- Polimerizasyon ortamının sıcaklık kontrolü kolaydır,
- Polimerizasyon çözeltisinin viskozitesi suyun viskozitesine yakındır ve sentezlenen polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir. Karıştırma, ısı aktarımı ve ürünün pompalanması oldukça kolaydır,
- Elde edilen ürün doğrudan kullanılabilir.



Şekil 2. 3. Emülsiyon polimerizasyonu

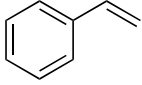
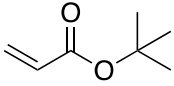
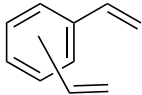
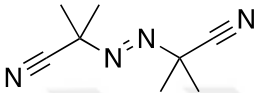
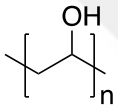
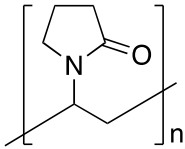
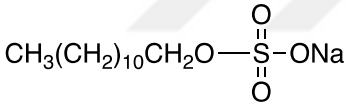
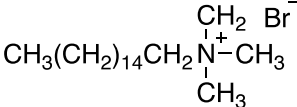
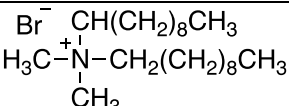
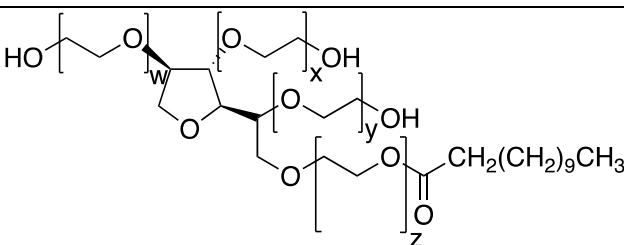
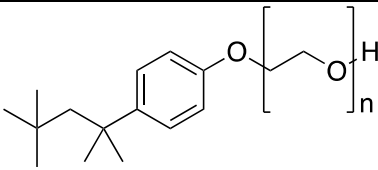
Yukarıda bahsedilen avantajlar yanında, artan nüfus ile birlikte emülsiyon polimerlerine duyulan ihtiyaç ve çevresel endişeler emülsiyon polimerlerinin ve emülsiyon polimerizasyonunun önemini arttırmaktadır. Emülsiyon polimerleri, kişisel bakım, boya, kaplama, kâğıt ve ambalaj gibi çeşitli sektörlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Madl, 2018; Freedonia ,2019). Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği kimyasallar politikası (REACH) tarafından çevresel endişeleri azaltmak, biyo-temelli ürünlerin kullanımını arttırmak ve kimyasalların çevre üzerine etkilerini en aza indirmek için yeni kurallar ortaya konmaktadır. Temiz Hava Yasası kapsamında toksik kimyasal emisyon kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır (Grand View Research, 2019). Bu tür girişimler, su bazlı emülsiyon polimerlerinin kullanımını teşvik etmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntıları ile verilmiştir. İlk bölümde, PS çekirdek sentezi ve karakterizasyonu verilmiştir. PS çekirdeklerin sentezinin ardından, farklı yüzey aktif maddeler varlığında Janus nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu tamamlanmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stiren (≥ 99 ; Sigma-Aldrich), *tert*-butil akrilat ($98,0$; Sigma-Aldrich), divinilbenzen (80 ; Sigma-Aldrich), 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN, 98 ; Sigma-Aldrich), poli(vinil alkol) (PVA), polivinil pirolidon (PVP), sodyum dodesil sülfat (SDS, $\geq 99,0$; Sigma-Aldrich), heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB, ≥ 98 ; Sigma-Aldrich), didesildimetilamonyum bromür (DDAB,), Tween 20 (Sigma-Aldrich), Triton X-100 (Sigma-Aldrich), metanol (MeOH, $\geq 99,8$; Sigma-Aldrich) ve aseton ($\geq 99,8$; Sigma-Aldrich) temin edildiği gibi kullanılmıştır. Deiyonize su ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) Milli-Q saf su cihazında elde edilmiştir (Millipore, Bedford, MA, USA).

	Stiren Mol kütlesi: 104,15 g/mol Yoğunluğu: 0,909 g/ml
	tert-Butil akrilat Mol kütlesi: 128,17 g/mol Yoğunluğu: 0,875 g/mL
	Divinilbenzen Mol kütlesi: 130,19 g/mol Yoğunluğu: 0,914 g/mL
	2,2'-azobis(2-metilpropionitril) Mol kütlesi: 164,21 g/mol
	Poli(vinil alkol) (PVA) Mol kütlesi: 130,19 g/mol
	Polivinil pirolidon (PVP) Mol kütlesi: 130,19 g/mol
	Sodyum dodesil sülfat Mol kütlesi: 288,38 g/mol
	Heksadesiltrimetilamonyum bromür Mol kütlesi: 364,45 g/mol
	Didesildimetilamonyum bromür Mol kütlesi: 406,53 g/mol
	Tween 20
	Triton X-100

Şekil 3. 1. Monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları

3.2. CSPS Çekirdeklerin Sentezi

Çekirdek-kabuk (core-shell) PS (CSPS) parçacıkların sentezi literatürde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir (Li ve diğerleri, 2019). 31,0 g su/metanol karışımı içerisinde 3 g polivinilpirolidon (PVP) çözünmüştür. 1,6 g stiren ve 0,025 g AIBN ilave edilmiş ve reaksiyon çözeltisinden 15 dak boyunca azot geçirilerek çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. 55 °C’de 1,5 saat boyunca gerçekleşen polimerizasyonun ardından, reaksiyon balonuna 0,8 g stiren ve 55 µL divinilbenzen ilave edilmiş ve 2 saat daha reaksiyon devam etmiştir. CSPS parçacıklar oda sıcaklığına soğutulmuş ve su/metanol karışımı ile yıkanarak santrifüj ile ayrılmıştır. Hazırlanan CSPS parçacıklar bir sonraki kullanım ve karakterizasyon için %1’lik polivinil alkol (PVA) çözeltisinde bekletilmiştir.

3.3. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Tek Basamaklı Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

Tez çalışması kapsamında, sodyum dodesil sülfat (anyonik), heksadesiltrimetilamonyum bromür ve didesildimetilamonyum bromür (katyonik), PVA, PVP, Tween 20 ve Triton X-100 (iyonik olmayan) yüzey aktif madde olarak belirlenmiş ve Janus morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Polistren/poli(stren-ko-tert-butil akrilat) (PS/P(S-co-tBA)) Janus nanoparçacıkların sentezi tek basamakta gerçekleştirilmiştir (Janus nanoparçacıkların tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi çalışmaları TÜBİTAK 1001 (Proje#219Z270) projesi kapsamında devam etmektedir). Bölüm 3.2’de ayrıntıları verilen, PS parçacıkların sentezinin ardından üzerine, yüzey aktif madde, monomer, çapraz bağlayıcı ve AIBN karışımı ilave edilmiştir. 15 dakika boyunca azot geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırılmış ve 5 saat süre ile polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun ardından parçacıklar saf su ile yıkanmış ve santrifüj ile ayrılmıştır.

3.4. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflection, ATR) aksesuarlı Thermo Nicolet 6700 FT-IR cihazı kullanılarak

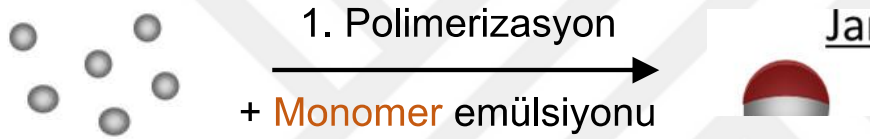
gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacıklar kurutulduktan sonra oda sıcaklığında $4000\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında analiz edilmişlerdir.

CSPS nanoparçacıkların partikül boyutu, bir He-Ne Lazeri ($\lambda=633\text{ nm}$) ile donatılmış Nano Zetasizer (Malvern, Herrenberg/Almanya) kullanılarak dinamik ışık saçılımı ölçümleriyle analiz edilmiştir. Suda hidrodinamik parçacık yarıçapı ve hidrodinamik yarıçapın parçacık dağılımı belirlenmiştir.

Nanoparçacıkların ortalama boyu, boy dağılımı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir (SEM, LEO-435 VP İngiltere). Su içerisinde dağıtılan nanojeller silikon wafer yüzeylere damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

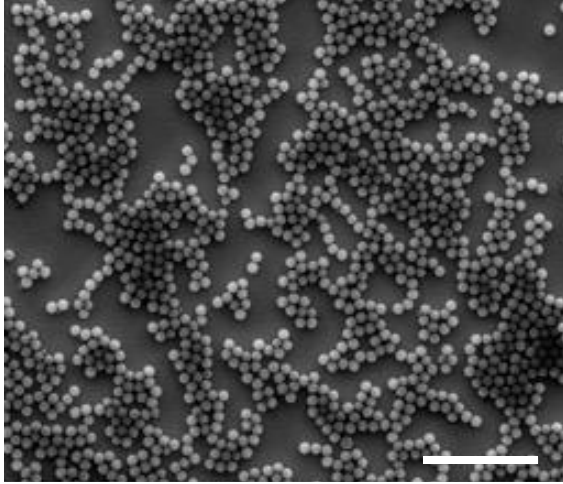
Tez çalışması kapsamında PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların sentezi tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). CSPA parçacıkların sentezinin ardından, polimerizasyon çözeltisinden alınan nanoparçacıklar oda sıcaklığına soğutulmuş ve su/metanol karışımı ile yıkanarak santrifüj ile ayrılmıştır. CSPA nanoparçacıklar karakterizasyon için %1'lik polivinil alkol (PVA) çözeltisinde bekletilmiştir. PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların sentezinin ardından, nanoparçacıklar yıkanmış ve santrifüj ile toplanarak karakterize edilmişlerdir. Elde edilen bulgular aşağıda ayrıntıları ile tartışılmıştır.



Şekil 4. 1. PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi

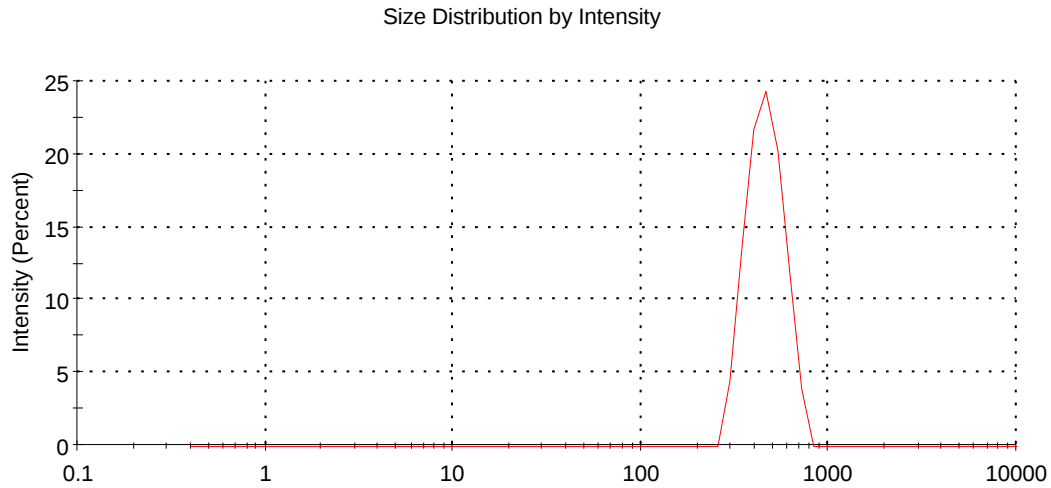
4.1. CSPA Nanoparçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu

CSPA sentezi literatürde verildiği gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı oranına bağlı olarak nanoparçacıkların boyutlarının 300-600 nm aralığında ayarlanabildiği belirlenmiştir. Ancak tez çalışması kapsamında 400 nm boyutlarında CSPA nanoparçacıkların kullanılması planlanmıştır. CSPA nanoparçacıklarının SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. CSPA paracıkların SEM görüntülerinden küresel ve homojen bir dağılıma sahip oldukları belirlenmiştir. Elde edilen CSPA nanoparçacıkların boyut ve morfolojilerinin literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Peng, Vutukuri, van Blaaderen ve Imhof, 2012; Peng, van der Wee, Imhof ve van Blaaderen, 2012; Li ve diğerleri, 2019).



Şekil 4. 2. CSPS nanoparçacıkların SEM görüntüleri.

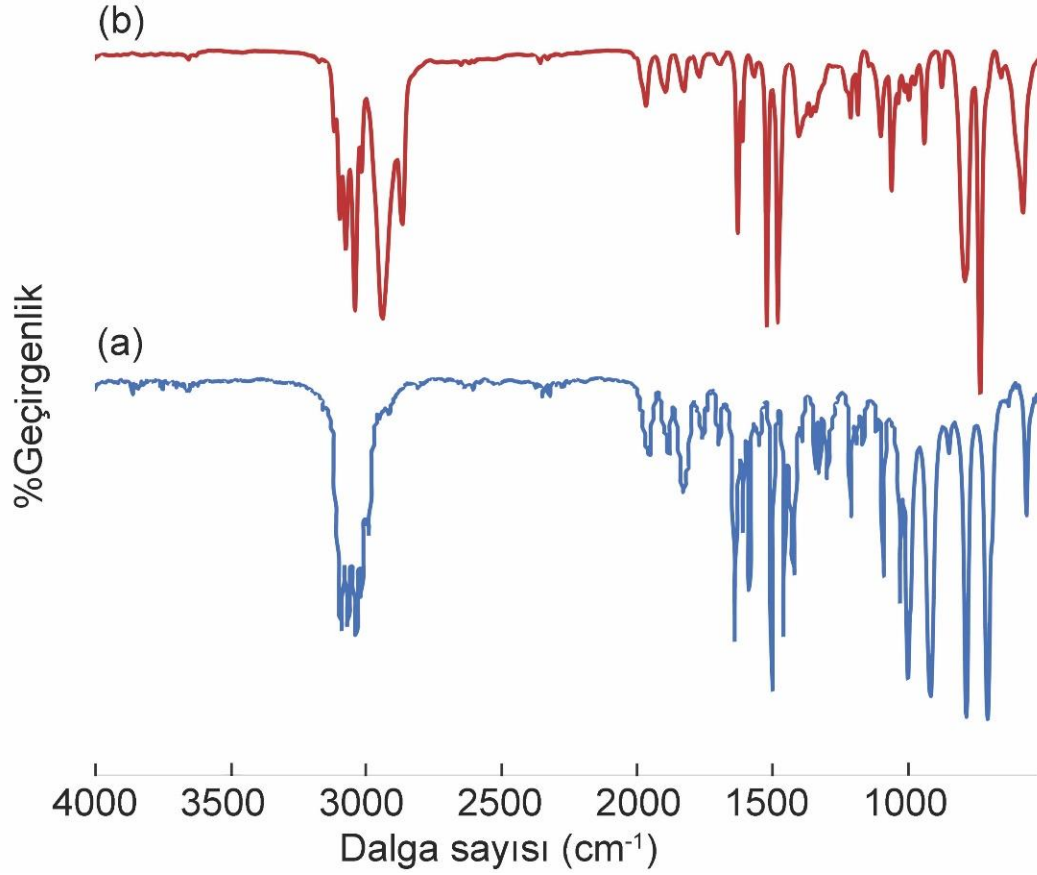
CSPS nanoparçacıklarının dinamik ışık saçılımı sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir. CSPS nanoparçacıkların boyut dağılımlarının oldukça dar ve homojen dağılıma sahip oldukları ve tanecik boyutlarının yaklaşık 420 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 3. CSPS nanoparçacıklarının dinamik ışık saçılımı sonuçları

CSPS nanoparçacıkların yüzey morfolojilerinin ve boyutlarının belirlenmesin ardından yapısal karakterizasyonları FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4’te stiren ve CSPS nanoparçacıklarının FTIR spektrumları verilmiştir. Stirene ait karakteristik aromatik C-H ve vinil grubuna ait gerilme bantları sırasıyla 3080-3030 ve 1636 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. CSPS nanoparçacıkların sentezinin

ardından FTIR spektrumunda bantların genişlediği ve 1636 cm^{-1} 'de gözlenen vinil grubuna ait bandın kaybolduğu gözlenmiştir.



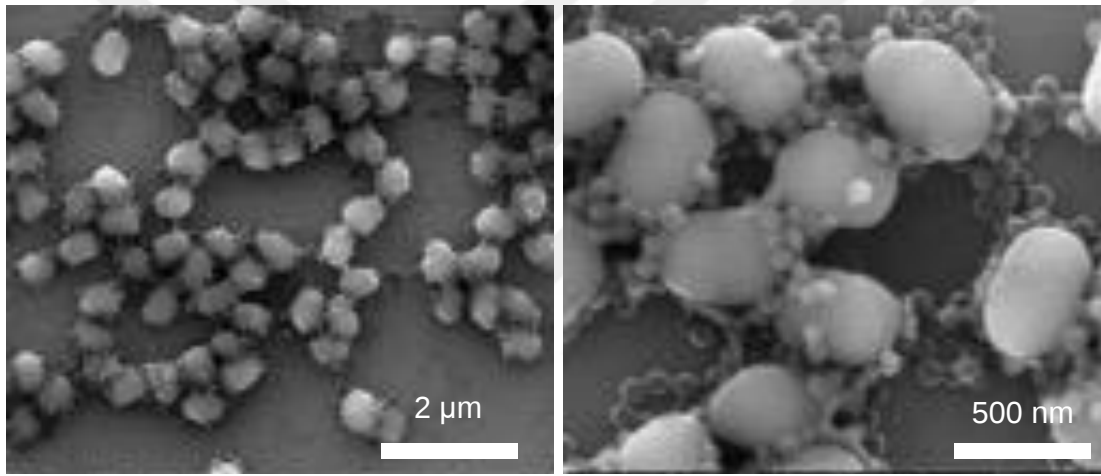
Şekil 4. 4. Stiren (a) ve CSPA (b) nanoparçacıkların FTIR spektrumları

4.2. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Tek Basamaklı Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Karakterizasyonu

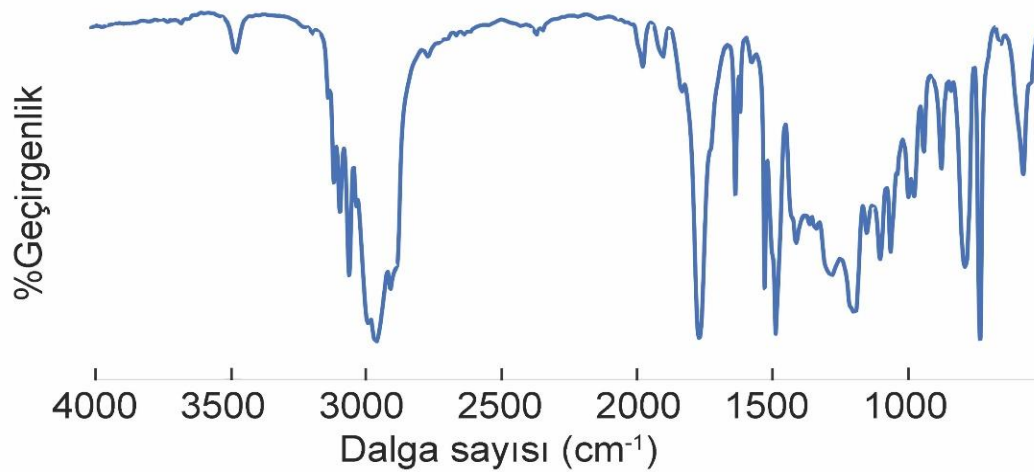
Janus nanoparçacıkların tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi, TÜBİTAK 1001 (Proje#219Z270) projesi kapsamında devam etmektedir. Tez çalışması kapsamında tek basamaklı sentez esnasında kullanılan farklı yüzey aktif maddelerin Janus morfolojisi üzerine etkisinin incelenmesi planlanmış ve gerekli deney ve çalışmalar tasarlanmıştır. CSPA nanoparçacıkların sentezinin ardından stiren/tBA monomer emülsiyonu tez çalışmasında kullanılması hedeflenen anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak polimerizasyon çözeltisine ilave

edilmiştir. Polimerizasyonun tamamlanmasının ardından Janus nanoparçacıklar yıkanmış santrifüj ile toplanmış ve karakterize edilmiştir.

Şekil 4.5'te tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların dambıl morfolojilerine sahip oldukları ve literatürde çok basamaklı polimerizasyon ile sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri ile uyum içerisinde oldukları belirlenmiştir (Li ve diğerleri, 2019).



Şekil 4. 5. Tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri



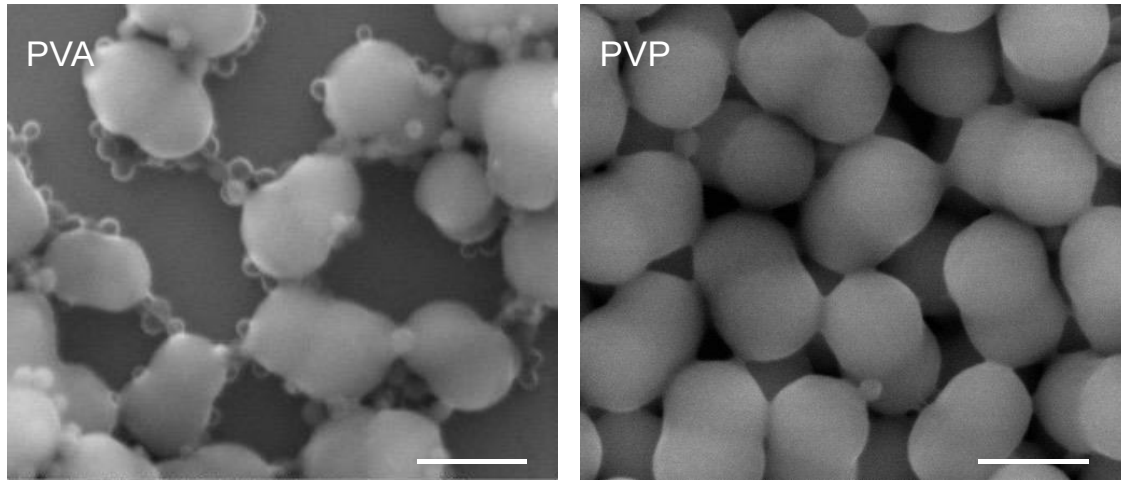
Şekil 4. 6. PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların FTIR spektrumları

PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların FTIR spektrumu Şekil 4.6’de verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde Şekil 4.4(b)’de verilen PS bantlarına ek olarak 1730 cm^{-1} ’de C=O gerilme bandının varlığı gözlenmiştir. SEM görüntüleri ve FTIR sonuçları PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlendiğini ve elde edilen nanoparçacıklarının morfolojilerinin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Li ve diğerleri, 2019).

4.3. PS/P(S-co-tBA) Janus Nanoparçacıkların Morfolojileri Üzerine Yüzey Aktif

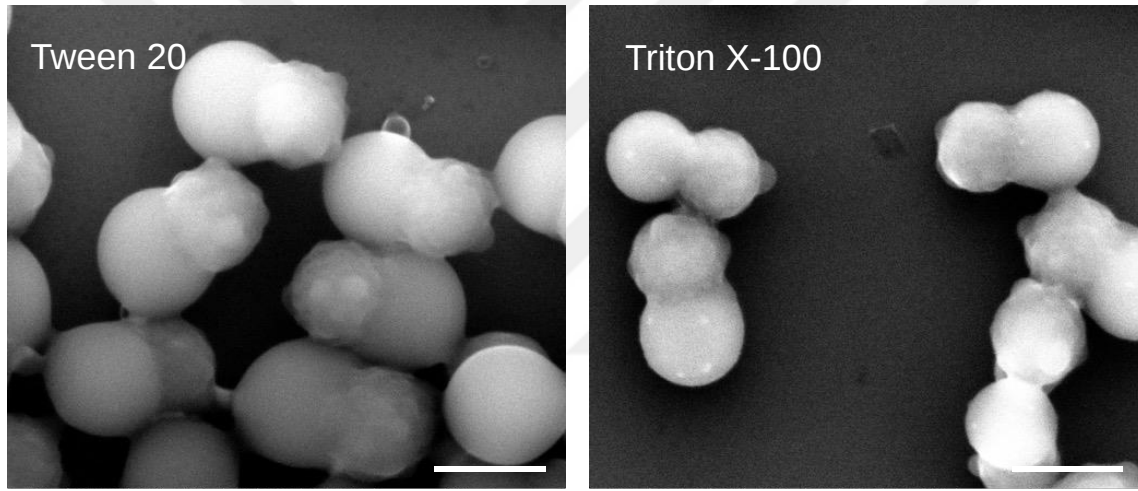
Maddelerin Etkisi

Farklı yapılarda Janus parçacıkların bir araya geldiği düşünüldüğünde sıkı istiflenmiş kristal yapıdan, gözenekli üç boyutlu ağ yapısına kadar farklı yapıları oluşturma yeteneklerine sahiptirler. Morfoloji kontrolü yanında Janus dengesinin kontrolü, Janus nanoparçacıkların kendiliğinden düzenlenmesi ile oluşturacağı yapıların da kontrol edilebilmesi adına oldukça önemlidir. Tez çalışması kapsamında, sodyum dodesil sülfat (anyonik), heksadesiltrimetilamonyum bromür ve didesildimetilamonyum bromür (katyonik), PVA, PVP, Tween 20 ve Triton X-100 (iyonik olmayan) yüzey aktif maddeler kullanılması durumunda Janus nanoparçacıkların morfolojilerinde meydana gelen değişim incelenmiştir.



Şekil 4. 7. PVA ve PVP’nin Janus morfolojisi üzerine etkisi (skala 500 nm).

Farklı yüzey aktif madde varlığında hazırlanan Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.7-10'da verilmiştir. İki lobun birleşme yerlerinden ölçülen temas açılarının analizi de elde edilmek istenen nanoparçacıkların morfolojileri ile ilgili bilgiler vereceği düşünülmektedir. Temas açısının artması ile Janus parçacıkların morfolojileri kardan adam (snowman) yapısından, meşe palamudu (acorn) ve dambıl (dumbbell) yapısına dönüşmektedir. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kullanıldığı durumlarda dambıl morfolojisine sahip Janus nanoparçacıkların oluştuğu belirlenmiştir. PVA kullanılarak sentezlenen Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.7), bağımsız polimerleşmeden kaynaklanan yapıların varlığı belirlenmiştir.

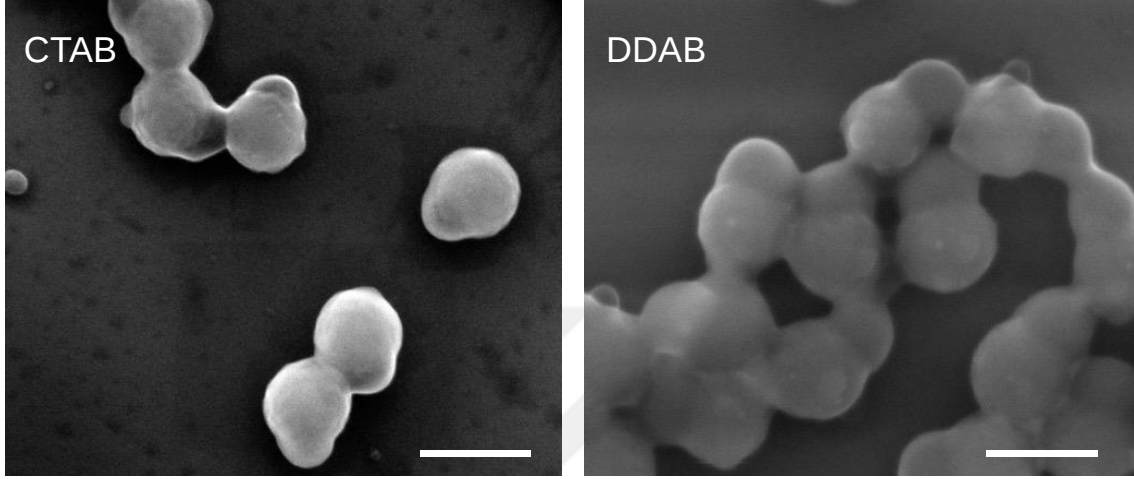


Şekil 4. 8. Tween 20 ve Triton X-100'ün Janus morfolojisi üzerine etkisi (skala 500 nm).

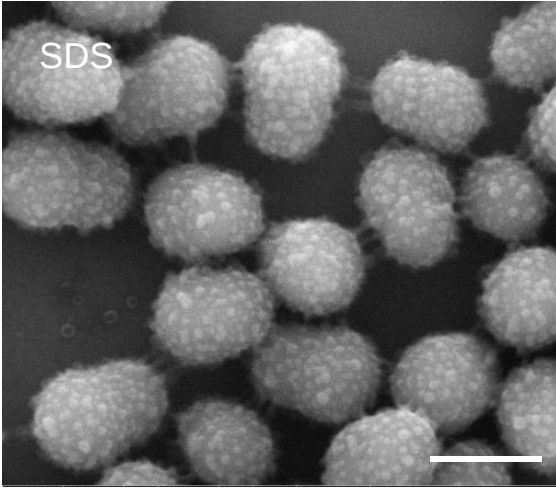
PVA ve PVP ile hazırlanan Janus nanoparçacıkların her bir lobunun pürüzsüz bir şekilde oluşmasına karşın Tween 20'nin kullanılması durumunda dambıl morfolojisi yanında yarı ahududu yapısına sahip parçacıkların oluştuğu gözlenmiştir. Bununla beraber Triton X-100 ile hazırlanan parçacıklarının morfolojileri diğer parçacıklarla kıyaslandığında iki lobun temas açılarının en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.8).

CTAB ile hazırlanan nanoparçacıklar dambıl morfolojilerinde olmamalarına rağmen, iki farklı grubu bir arada taşımaları nedeniyle Janus nanoparçacıklar olarak adlandırılabilirler. Bununla beraber, monomer emulsiyonunun eklenmesi ile bağımsız polimerleşmenin gözlenmediği elde edilen SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Bir başka katyonik yüzey aktif madde, DDAB,

kullanılması ile elde edilen Janus nanoparçacıkların dambıl morfolojisinde oldukları ve her iki lobun da benzer boyutta oldukları SEM görüntüleri ile belirlenmiştir (Şekil 4.9).

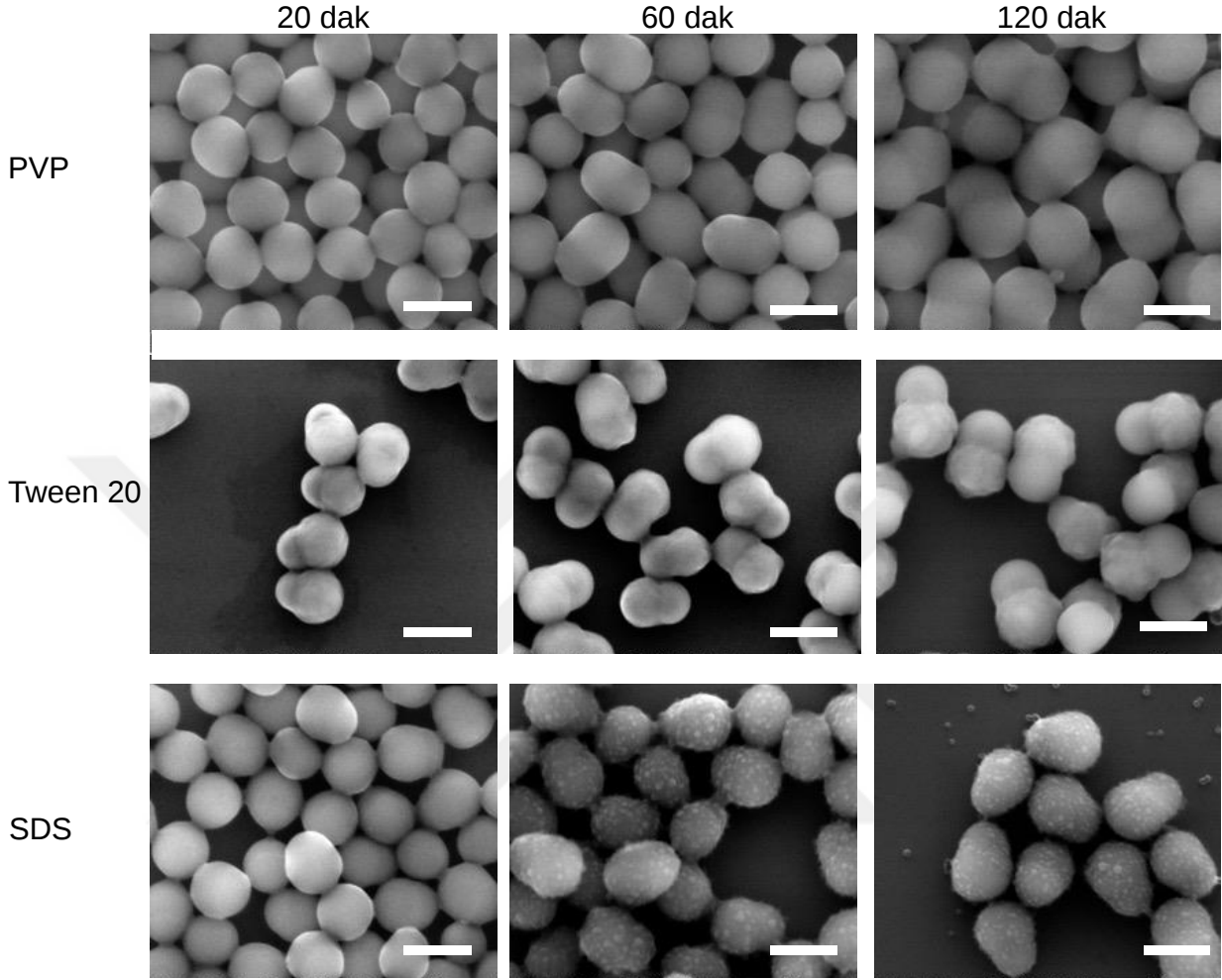


Şekil 4. 9. CTAB ve DDAB'nin Janus morfolojisi üzerine etkisi (skala 500 nm).



Şekil 4. 10. SDS'nin Janus morfolojisi üzerine etkisi (skala 500 nm).

SDS ile hazırlanan nanoparçacıklar incelendiğinde diğer parçacıklardan farklı olarak Janus yapısı yanında tüm ahududu yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.10). Söz konusu yapının monomer karışımının bağımsız polimerleşmesinden meydana gelmediği ve yıkama ve saflaştırma işlemleri ile uzaklaştırılamayacağı belirlenmiştir.



Şekil 4. 11. Polimerizasyon süresinin Janus dengesi üzerine etkisi (skala 500 nm).

Yüzey aktif madde türü yanında derişiminin, Janus parçacıklar üzerine etkileri de incelenmiştir. Ancak, monomer emülsiyonu ile birlikte ilave edilen yüzey aktif madde derişiminin Janus parçacıkların son morfolojileri üzerine etkilerinin olmadığı belirlenmiştir. Tek basamaklı polimerizasyon için, yüzey aktif madde derişimi küresel parçacıkların boyutları açısından önemli iken, küresel parçacıkların sentezinden sonra yüzey aktif madde derişiminin son morfolojiyi etkilemeği gözlenmiştir. İstenen Janus parçacık boyutunun ayarlanabilmesi ilk basamakta elde edilen küresel parçacıkların boyutuna doğrudan bağlıdır ve Bölüm 4.1’de detayları verilen ve yüzey aktif madde derişimi ve çapraz bağlayıcı oranı ile küresel parçacıkların boyutlarının kolaylıkla ayarlanabileceği belirlenmiştir.

Yüzey aktif maddelerin Janus morfolojisi üzerine etkisinin belirlenmesinin ardından, polimerizasyon süresinin Janus dengesi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, üç farklı yüzey aktif madde belirlenmiş ve polimerizasyon süresince farklı sürelerde alınan örnekler en az üç defa santrifüj yardımıyla yıkanmıştır. Elde edilen parçacıkların karakterizasyonu için su içerisinde %1'lik emülsiyonları hazırlanmış ve Janus parçacıkların yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.8'de farklı polimerizasyon sürelerinde PVP, Tween 20 ve SDS içerisinde sentezlenen Janus nanoparçacıkların SEM görüntüleri verilmiştir. Son görüntüler ile uyumlu olarak, polimerizasyon süresince, çekirdek üzerinde oluşan ikinci lobun sürekli büyüdüğü belirlenmiştir. Bu durum, Janus dengesinin polimerizasyon süresi ile kolaylıkla kontrol edilebildiğini göstermesi açısından da oldukça önemlidir. Janus nanopartiküllerin potansiyel kullanım alanları düşünüldüğünde kardan adam yapısından dambıl yapısına kadar geniş skalada parçacıkların kolaylıkla üretilebilir olması son derece önemlidir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Yüzey aktif madde derişimi ve çapraz bağlayıcı oranı ile küresel parçacıkların boyutlarının kolaylıkla ayarlanabileceğı belirlendi.
- PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıklar tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlendi.
- Sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların morfolojileri SEM ile belirlendi.
- Tek basamaklı emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PS/P(S-co-tBA) Janus nanoparçacıkların morfolojilerinin literatür ile uyumlu olduğu belirlendi.
- Tek basamaklı polimerizasyon ile elde sentezlenen Janus nanoparçacıkların morfolojilerinin yüzey aktif madde türüne bağılı olarak kardan adam (snowman) yapısından, meşe palamudu (acorn), ahududu (raspberry) ve dambıl (dumbbell) yapısına kadar geniş bir aralıkta değıştığı gözlenmiştir.
- Yüzey aktif madde derişimi küresel parçacıkların boyutları açısından önemli iken, monomer emülsiyonu ile birlikte ilave edilen yüzey aktif madde derişiminin Janus parçacıkların son morfolojileri üzerine etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.
- Janus dengesinin polimerizasyon süresi ile kontrol edilebildiğini belirlendi.
- Tez kapsamında elde edilen bilgiler ışığında, polimerik Janus nanoparçacıkların sentezi ile Janus dengesi ve morfoloji kontrolü konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir. Janus nanoparçacıkların potansiyel uygulama alanları düşünüldüğünde elde edilen bilgiler ile daha verimli ve kullanışlı akıllı malzemelerin üretilmesi için yeni çalışmalar planlanmış ve bu doğrultuda ön denemeleri gerçekleştirilen çalışmalardan önemli sonuçlar alınmaya başlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Cao, Z., Bian, Q., Chen, Y., Liang, F. ve Wang, G. (2017). "Light-Responsive Janus-Particle-Based Coatings for Cell Capture and Release" *American Chemical Society Macro Letters*, 6, 1124-1128.
- Casagrande, C., Fabre, P., Raphael, E. ve Veyssie, M. (1989). "Janus beads: Realization and Behaviour at water/oil interfaces" *Europhysics Letters*, 9, 251-255.
- Chaudhuri, R.G. ve Paria, S. (2012). "Core/Shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, 112, 2373-2433.
- Chern, C.S. (2006). "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics" *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443-486
- Cho, I. ve Lee, K.W. (1985). "Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene" *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 1903-1926
- de Gennes, P.-G. (1991). "Noble Lecture: Soft Matter", *College de France*, Paris, France.
- Dehghani, E., Salami-Kalajahi, M. ve Roghani-Mamaqani, H. (2019). "Fabricating cauliflower-like and dumbbell-like Janus particles: Loading and T simultaneous release of DOX and ibuprofen" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 173, 155-163.
- Du, J. ve O'Reilly, R.K. (2011). "Anisotropic particles with patchy, multicompartment and Janus architectures: preparation and application" *Chemical Society Reviews*, 40, 2402-2416.
- Du, Y., Li, Y., Aftenieva, O., Tsuda, T., Formanek, P., König, T.A.F. ve Synytska, A. (2022). "High Yield Synthesis of Water-Processable Donor:Acceptor Janus Nanoparticles with Tuned Internal Morphology and Highly Efficient Charge Separation/Transfer" *Advanced Optical Materials*, 10(8), 2101922
- Ekanem, E.E., Zhang, Z. ve Vladislavljević, G.T. (2017). "Facile production of biodegradable bipolymer patchy and patchy janus particles with controlled morphology by microfluidic routes", *Langmuir*, 33(34), 8476–8482.
- Freiberg, S. ve Zhu, X.X. (2004). "Polymer microspheres for controlled drug release" *International Journal of Pharmaceutics*, 282 (1-2), 1-18.
- Ge, L., Cheng, J., Wei, D., Sun, Y. ve Guo, R. (2018). "Anisotropic particles templated by cerberus emulsions" *Langmuir*, 34, 7386-7395.
- He, H. ve Liang, F. "Engineering Polymer Blends with Controllable Interfacial Location of Janus Particles as Compatibilizers" *Chemistry of Materials*. 2022, 34, 8, 3806–3818

İnternet: Freedonia. “World emulsion polymers”,
<https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-emulsion-polymers-2929.htm>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019

İnternet: Grand View Research. “Emulsion Polymer Market Analysis By Product (Acrylic, Styrene Butadiene Latex, Vinyl Acetate Polymers), By Application (Paints & Coatings, Paper & Paper Board Coatings, Adhesives) And Segment Forecasts, 2019-2025”.
<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/emulsion-polymer-market>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019

İnternet: Madl, A. 23 March 2018. SpecialChem. “Emulsion Industry: Key Trends, Drivers & Challenges- Part 1”,
<https://adhesives.specialchem.com/tech-library/article/emulsion-industry-key-trends-drivers-and-challenges-part-1>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019

Ji, W., Fu, H., Dong, S., Zhu, S., Fan, W., Nie, J., Zhang, X. ve Du, B. (2022). "Fabrication of amphiphilic porous PDVB-PAA Janus nanoparticles: Formation mechanism, simultaneous loading and regulated release of hydrophobic and hydrophilic cargos" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 642, 128665

Jiang, S. ve Granick, S. (2012). Janus particle synthesis, self-assembly and applications (1. Basım). Cambridge: *Royal Society of Chemistry*.

Jiang, S., Van Dyk, A., Maurice, A., Bohling, J., Fasano, D. ve Brownell, S. (2017). “Design colloidal particle morphology and self-assembly for coating applications”, *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3792-3807.

Ku, K.H., Lee, Y.J., Yi, G.-R., Jang, S.G., Schmidt, B.V.K.J., Liao, K., Klinger, D., Hawker, C.J. ve Kim, B.J. (2017). “Shape-tunable biphasic janus particles as ph-responsive switchable surfactants”, *Macromolecules*, 50(23), 9276–9285.

Lattuada, M. ve Hatton, T.A. (2011). "Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles" *Nano Today*, 6(3), 286-308.

Li, S., Liu, X., Zhang, H., Mao, Y., Zhang, T. ve Wang, J. (2022). "Shape-tunable polymeric Janus nanoparticles with hollow cavities derived from polymerization induced self-assembly based crosslinked vesicles" *Chemical Communications*, 58, 2228-2231

Li, X., Chen, L., Cui, D., Jiang, W., Han, L. ve Niu, N. (2022). "Preparation and application of Janus nanoparticles: Recent development and prospects" *Coordination Chemistry Reviews*, 454, 214318

Li, Y., Chen, S., Demirci, S., Qin, S., Xu, Z., Olson, E., Liu, F., Palm, D., Yong, X. ve Jiang, S. (2019). “Morphology evolution of Janus dumbbell nanoparticles in seeded emulsion polymerization” *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 34-42.

Liu, Z., McClements, D.J., Shi, A., Zhi, L., Tian, Y., Jiao, B., Liu, H. ve Wang, Q. "Janus particles: A review of their applications in food and medicine" *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*

- Lu, C. ve Urban, M.W. (2018). "Stimuli-responsive polymer nano-science: Shape anisotropy, responsiveness, applications", *Progress in Polymer Science*, 78, 24-46.
- Miller, K., Tsyrenova, A., Anthony, S.M., Qin, S., Yong, X. Ve Jiang, S. (2018). "Drying mediated orientation and assembly structure of amphiphilic Janus particles", *Soft Matter*, 14, 6793-6798.
- Mihali, V. ve Honciuc, A. (2022). "Self-Assembly of Strongly Amphiphilic Janus Nanoparticles into Freestanding Membranes" *Advanced Materials Interfaces*, 9(4) 2101713
- Nguyen, D., Huynh, V.T., Serelis, A.K., Davey, T., Paravagna, O., Such, C.H. ve Hawket, B.S. Janus particles by simplified RAFT-based emulsion polymerization process for polymer coating. *Colloid and Polymer Science* 300, 341–349 2022.
- Park, J.-G., Forster, J.D., Dufresne, E.R. 2010. High-Yield Synthesis of Monodisperse Dumbbell-Shaped Polymer Nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 132, 17, 5960-5961.
- Peng, B., Vutukuri, H.R., van Blaaderen, A. ve Imhof, A. (2012). "Synthesis of fluorescent monodisperse non-spherical dumbbell-like model colloids", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (41), 21893–8.
- Peng, B., van der Wee, E., Imhof, A. ve van Blaaderen, A. (2012). "Synthesis of monodisperse, highly cross-linked, fluorescent pmma particles by dispersion polymerization", *Langmuir*, 28 (17), 6776–6785.
- Qui, J., Charleux, B. ve Matyjaszewski, K. (2001). "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems" *Progress in Polymer Science*, 26 (10), 2083-2134.
- Sharifzadeh, E. ve Ader, F. "A Multi-Step model to predict the size of stabilized oil droplets in pickering emulsions containing janus and non-janus nanoparticles" *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Sun, Y., Liang, F., Qu, X., Wang, Q., Yang, Z. (2015). Robust Reactive Janus Composite Particles of Snowman Shape. *Macromolecules*, 48, 8, 2715-2722.
- Tu, F. ve Lee, D. (2014). "Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH-responsive surfactant properties", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (28), 9999–10006.
- Walther, A. ve Müller, A.H.E. (2013). "Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications", *Chemical Reviews*, 113 (7), 5194-5261.
- Wu, D., Chew, J.W. ve Honciuc, A. (2016). "Polarity reversal in homologous series of surfactant-free janus nanoparticles: toward the next generation of amphiphiles", *Langmuir*, 32 (25), 6376–6386.

- Xie, H., She, Z.-G., Wang, S., Sharma, G. ve Smith, J.W. (2012). "One-step fabrication of polymeric Janus nanoparticles for drug delivery", *Langmuir*, 28(9), 4459-4463.
- Xu, W., Wei, M. ve Serpe, M.J. (2016). "Janus microgels with tunable functionality, polarity, and optical properties", *Advanced Optical Materials*, 5(2), 1600614–9.
- Yuan, S., Wang, J., Xiang, Y., Zheng, S., Wu, Y., Liu, J., Zhu, X. ve Zhang, Y. (2022). "Shedding Light on Luminescent Janus Nanoparticles: From Synthesis to Photoluminescence and Applications" *Small* 18, 2200020.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Şule BOZARSLAN

Eğitim Derecesi	Okul/program	Mezuniyet Yılı
Biyokimya/Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi	2016
Kimya/Yüksek Lisans	Amasya Üniversitesi	2022

Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. Yüzey Uygulamaları için Polimerik Janus Nanoparçacıkların Tek Basamaklı Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi. TÜBİTAK – 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, *Bursiyer*, (Yürütücü: S. Demirci, Araştırmacı: S. Kınalı-Demirci), 01/07/2020 – 01/07/2022.
2. Bozarslan, Ş.; Demirci, S. "Polimerik Nanoparçacıkların Morfolojileri Üzerine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi" *13. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi (UBAK)*, 11-12 Mart 2022, Ankara, Türkiye.
3. Bozarslan, Ş.; Kınalı-Demirci, S.; Demirci, S. Janus nanoparticles with controlled morphology. *Yayın için gönderildi.*