

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL DUYARLI POLİMERLERİN DAVRANIŞLARINA UÇ GRUPLARIN
VE ÇEŞİTLİ POLİMERİK BLOKLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Serzen İLBOĞA

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

ŞUBAT-2014

**TERMAL DUYARLI POLİMERLERİN DAVRANIŞLARINA
UÇ GRUPLARIN VE ÇEŞİTLİ POLİMERİK BLOKLARIN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

**Serzen İLBOĞA
Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet COŞKUN**

ŞUBAT-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL DUYARLI POLİMERLERİN DAVRANIŞLARINA UÇ GRUPLARIN
VE ÇEŞİTLİ POLİMERİK BLOKLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Serzen İLBOĞA
(08117201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Ocak 2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 20 Şubat 2014

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü)

Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü)

Doç. Dr. Esin KAYA (M.A.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN (F.Ü)

ŞUBAT-2014

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın her aşamasında bana yol gösteren destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi birikiminden faydalandığım değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ' ye ve Arş. Gör. Fatih BİRYAN' a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bugünlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum değerli aileme ve benden destek ve ilgisini esirmeyen kıymetli eşim Zeki İLBOĞA' ya çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarına FF.10.02 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Serzen İLBOĞA

ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XIV
KISALTMALAR.....	XVII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	1
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	2
1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi	3
1.1.2.1. Bileşimler.....	3
1.1.2.2. Monomerler.....	3
1.1.2.3. Başlatıcılar.....	3
1.1.2.4. Katalizörler	4
1.1.2.5. Çözücüler.....	6
1.1.2.6. Sıcaklık ve Zaman	6
1.1.2.7. Molekül Ağırlığı	6
1.1.2.8. Molekül Ağırlığı Dağılımı	7
1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	7
1.2.1. Başlama basamağı.....	7
1.2.2. Başlatıcılar.....	8
1.2.3. Başlatıcının Etkinliği.....	8
1.2.4. Gelişme Basamağı.....	9
1.2.5. Sonlanma Basamağı.....	9
1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	10
1.3.1. Termal Geçişler	10
1.3.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	11
1.3.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	11
1.3.1.3. Termogavimetrik Metod (TG)	11

1.4.	Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	12
1.5.	Akıllı Polimerler.....	13
1.5.1	pH Duyarlı Polimerler.....	14
1.5.2.	İyon Duyarlı Polimerler.....	15
1.5.3.	Işık Duyarlı Polimerler	15
1.5.4.	Manyetik Alana Duyarlı Polimerler.....	15
1.5.5.	Sıcaklık Duyarlı Polimerler.....	15
1.5.5.1.	LCST Ölçüm Yöntemleri	17
1.5.5.2.	N-izopropilakrilamit Polimerleri.....	18
1.6.	N-İzopropilakrilamit İle İlgili Literatür Bilgisi.....	21
2.	MATERYAL VE METOT.....	27
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	27
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
2.3.	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me ₆ TREN) Sentezi	28
2.4.	2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP) Sentezi.....	28
2.5.	Glisidil 2-klorpropiyonat (G-CP) Sentezi.....	29
2.6.	ATRP Yöntemi İle Farklı Uç Gruplu PNIPA Sentezi.....	30
2.7.	TRİZMA-PNIPA Sentezi.....	30
2.8.	H-PNIPA Sentezi.....	31
2.9.	H-PNIPA-b-PEMA Sentezi.....	32
2.10.	H-PNIPA-b-PHPMA Sentezi.....	32
2.11.	H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL Sentezi.....	33
2.12.	H-PNIPA-b-PDMA Sentezi	33
2.13.	H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA Triblok Sentezi.....	34
2.14.	H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA Triblok Sentezi.....	35
2.15.	Serbest Radikal Polimerizasyon Metodu İle PNIPA Homopolimeri Sentezi.....	36
2.16.	P(NIPA-ko-THMMA20) Sentezi.....	36
2.17.	P(NIPA-ko-THMMA10) Sentezi.....	36
2.18.	P(NIPA-ko-THMMA5) Sentezi.....	37
2.19.	P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL9 Sentezi.....	37
2.20.	P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL1 Sentezi.....	37
2.21.	P(NIPA-ko-AMPS20) Sentezi.....	38
2.22.	P(NIPA-ko-AMPS10) Sentezi.....	38

2.23.	P(NIPA-ko-AMPS5) Sentezi.....	39
2.24.	P(NIPA-ko-VBC20) Sentezi.....	39
2.25.	P(NIPA-ko-VBC10) Sentezi.....	40
2.26.	P(NIPA-ko-VBC5) Sentezi.....	40
2.27.	P(NIPA-ko-DMAPMA20)Sentezi.....	40
2.28.	P(NIPA-ko-DMAPMA10) Sentezi.....	41
2.29.	P(NIPA-ko-DMAPMA5) Sentezi.....	41
2.30.	Polimerlerin Termal Ölçümleri	41
2.31.	Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
2.32.	Polimerlerin Termal Duyarlı Davranışının İncelenmesi.....	42
2.32.1.	UV-Görünür bölge Spektrofotometresi İle LCST' nin Tayin Edilmesi.....	42
2.32.2.	Türbidimetre İle LCST' nin Tayin Edilmesi.....	42
2.32.3.	Viskozimetre İle LCST' nin Tayin Edilmesi	43
3.	BULGULAR.....	44
3.1.	Tris[2-(dimetilamino)etil]amin(Me ₆ TREN) karakterizasyonu.....	44
3.2.	2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP)' nin karakterizasyonu.....	45
3.3.	Glisidil 2-Klorpropiyonat (G-CP)' in karakterizasyonu.....	47
3.4.	ATRP Yöntemi ile hazırlanan farklı uç gruplu PNIPA karakterizasyonu.....	48
3.5.	H-PNIPA-b-PEMA karakterizasyonu.....	51
3.6.	H-PNIPA-b-PPMA karakterizasyonu.....	53
3.7.	H-PNIPA-b-PPMA-g-PCL Karakterizasyonu.....	56
3.8.	H-PNIPA-b-PDMA karakterizasyonu.....	58
3.9.	H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA karakterizasyonu.....	61
3.10.	H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA karakterizasyonu.....	63
3.11.	PNIPA karakterizasyonu.....	65
3.12.	P(NIPA-ko-THMMA) karakterizasyonu.....	68
3.13.	P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL karakterizasyonu.....	71
3.14.	P(NIPA-ko-AMPS) karakterizasyonu.....	74
3.15.	P(NIPA-ko-VBC) karakterizasyonu.....	77
3.16.	P(NIPA-ko-DMAPMA) karakterizasyonu.....	80
3.17.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....	83
3.17.1.	ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Farklı Uç Gruplu PNIPA Homopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	83

3.17.2. ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Blok Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	84
3.17.3. ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Triblok Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	86
3.17.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-THMMA) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	87
3.17.5. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-AMPS) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	89
3.17.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-VBC) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	90
3.17.7. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-DMAPMA) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	92
3.18.1. Farklı Uç Gruplu PNIPA Homopolimerlerinin LCST' sinin Belirlenmesi.....	93
3.18.2. Blok Kopolimerlerin LCST' sinin Belirlenmesi.....	94
3.18.3. Triblok Kopolimerlerin LCST' sinin Belirlenmesi.....	96
3.18.4. P(NIPA-ko-THMMA)' nın LCST' sinin Belirlenmesi.....	97
3.18.5. P(NIPA-ko-AMPS)' nin LCST' sinin Belirlenmesi.....	98
3.18.6. P(NIPA-ko-AMPS)' nin LCST' sine Baz Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi.....	100
3.18.7. P(NIPA-ko-AMPS20)' nin LCST' sine Tuz Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi.....	101
3.18.8. P(NIPA-ko-VBC)' nin LCST' sinin Belirlenmesi.....	102
3.18.9. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın LCST' sinin Belirlenmesi.....	103
3.18.10. P(NIPA-ko-DMAPMA5)' in LCST' sine pH Etkisinin İncelenmesi.....	104
3.19. Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri	105
3.19.1. Blok Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	105
3.19.2. Triblok Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	106
3.19.3. P(NIPA-ko-THMMA)' nın Dielektrik Ölçümleri	108
3.19.4. P(NIPA-ko-AMPS)' nin Dielektrik Ölçümleri	109
3.19.5. P(NIPA-ko-VBC)' nin Dielektrik Ölçümleri	111
3.19.6. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın Dielektrik Ölçümleri.....	113
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	116
5. KAYNAKLAR	132

ÖZET

Bu çalışmada 2-hidroksietil 2-klorpropiyonat, glisidil 2-klorpropiyonat başlatıcıları kullanılarak atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle hidroksil ve epoksit uçlu poli(N-izopropilakrilamit) (NIPA) polimerleri sentezlendi. Daha sonra epoksit uçlu polimerde uç grup tris(hidroksimetil)aminometan (TRİZMA) ile reaksiyona sokularak molekül ucunda daha çok hidroksil grubu içeren PNIPA' e dönüştürüldü. 2-hidroksietil uçlu PNIPA polimerleri makrobaşlatıcı olarak kullanılıp ATRP yöntemiyle etil metakrilat (EMA), N,N-dimetilakrilamit (DMA) ve 2-hidroksi propil metakrilat (HPMA) monomerleriyle diblok kopolimerler sentezlendi. PNIPA-b-PHPMA kopolimeri ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile graft kopolimere (PNIPA-b-PHPMA-g-PCL) dönüştürüldü. Ayrıca PNIPA-b-PDMA diblok kopolimeri makrobaşlatıcı olarak kullanılıp ATRP yöntemiyle EMA ve benzilmetakrilat (BMA) monomerleriyle iki adet ABC tipinde triblok kopolimer sentezlendi.

Çalışmanın diğer bir kısmında, ana zincirde hidrofilik birimlerle birbirinden ayrılmış çok bloklu PNIPA kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Bu amaçla yüksek oranda NIPA monomerleriyle daha düşük ve farklı oranlarda (% 20, 10, 5) 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS), N-[3(dimetilaminopropil)]metakrilamit (DMAPMA), vinilbenziltrimetilamonyum klorür (VBC) ve N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit (THMMA) monomerleriyle kopolimerler sentezlendi. Ayrıca P(NIPA-ko-THMMA) kopolimeri glisidol ile halka açılması polimerizasyonu ile graftlaştırıldı.

Sentezlenen bütün polimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri ile yapıldı. Polimerlerin termal davranışları DSC ve TGA ile incelendi ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldı. Polimerlerin dielektrik davranışları sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi ve yapılarıyla ilişkilendirildi.

Farklı uç gruplara sahip PNIPA homopolimerleri (monohidroksil uçlu, epoksit uçlu, üç hidroksil uçlu), bütün diblok, triblok ve çok bloklu kopolimerlerin düşük kritik çözelti sıcaklığı (Lower critical solution temperature, LCST) değerleri türbidimetre, UV-görünür bölge spektrofotometresi ve viskozimetre ile ayrı ayrı tayin edildi. Polimerdeki LCST değerlerindeki farklılıklar polimer yapısıyla ilişkilendirilerek tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: N-izopropilakrilamit, LCST, ATRP, Serbest Radikal Polimerizasyonu, Uç Gruplu Polimer, Dielektrik Özellikler

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE END GROUPS AND VARIOUS POLYMERIC BLOCKS ON THE BEHAVIOUR OF THERMAL SENSITIVE POLYMERS

In this study poly(N-isopropylacrylamide) (NIPA) polymers ended hydroxyl and epoxide were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method using 2-hydroxyethyl 2-chloropropionate and glycidyl 2-chloropropionate as the initiators. End group in epoxide terminated polymer was reacted with tris(hydroxymethyl) aminomethane (TRIZMA) so the end group of polymer was gained highly hydrophilic property. Diblock copolymers were synthesized with ethyl methacrylate (EMA), N,N-dimethylacrylamide (DMA) and 2-hydroxy-propyl methacrylate (HPMA) monomers by ATRP method using 2-hydroxyethyl terminated PNIPA polymer as macroinitiator. PNIPA-b-PHPMA-g-PCL graft copolymer was synthesized with PNIPA-b-PHPMA by ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. In addition, two type ABC triblock copolymer were synthesized with EMA and benzylmethacrylate (BMA) monomers with PNIPA-b-PDMA diblock copolymer as macroinitiator by ATRP method.

In another part of the study, multiblock PNIPA copolymers were synthesized by free radical polymerization method. For this purpose copolymers were synthesized with highly ratio of NIPA monomer and lower and different ratio (% 20, 10, 5) of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), N-[3(dimethylaminopropyl)]methacrylamide (DMAPMA), vinylbenzyltrimethylammonium chloride (VBC) and N-[tris(hydroxymethyl)methyl] acrylamide (THMMA) monomers. In addition, graft copolymer of P(NIPA-co-THMMA) was synthesized by ring-opening polymerization of glycidol.

Structural characterization of the polymers was performed with FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR techniques. The thermal behavior of the polymers was examined by DSC and TGA, and the results were compared with each other. Dielectric behavior of polymers was investigated as a function of temperature and frequency and associated with their structures.

LCST of end-functionalized PNIPA homopolymers (mono- hydroxyl-terminated, epoxide-hydroxyl-terminated, three hydroxyl-terminated), all the diblock, triblock, and multiblock copolymers were determined by turbidimeter, UV-visible spectrophotometer and viscosimetry. Differences in LCST values of polymers were associated with their structures and discussed.

Keywords: N-isopropylacrylamide, LCST, ATRP, Free Radical Polymerization, End-Functionalized Polymer, Dielectric Properties

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. ATRP' nin Mekanizması.....	2
Şekil 1.2. Çözeltilerde, katı yüzeylerde ve hidrojel partikül formunda bulunan akıllı polimer sistemlerinin şematik olarak gösterimleri	13
Şekil 1.3. PNIPA' nın faz değişimi.....	19
Şekil 1.4. PNIPA' nın sıcaklıkla hacim değişimi.....	20
Şekil 2.1. Me ₆ TREN sentezi.....	28
Şekil 2.2. 2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP) Sentezi.....	29
Şekil 2.3. Glisidil 2-klorpropiyonat (G-CP) sentezi.....	29
Şekil 2.4. Uç gruplu H-PNIPA (2a) ve G-PNIPA (2b) sentezi.....	30
Şekil 2.5. TRİZMA-PNIPA Sentezi.....	31
Şekil 2.6. H-PNIPA Sentezi.....	31
Şekil 2.7. H-PNIPA-b-PEMA Sentezi.....	32
Şekil 2.8. PNIPA-b-PHPMA Sentezi.....	33
Şekil 2.9. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL Sentezi.....	33
Şekil 2.10. PNIPA-b-PDMA Sentezi.....	34
Şekil 2.11. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA Sentezi.....	34
Şekil 2.12. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA Sentezi.....	35
Şekil 2.13. PNIPA Sentezi.....	36
Şekil 2.14. P(NIPA-ko-THMMA) Sentezi.....	37
Şekil 2.15. PNIPA-ko-THMMA10)-g-PGL Sentezi.....	38
Şekil 2.16. P(NIPA-ko-AMPS) Sentezi.....	39
Şekil 2.17. P(NIPA-ko-VBC) Sentezi.....	40
Şekil 2.18. P(NIPA-ko-DMAPMA) Sentezi.....	41
Şekil 3.1. Me ₆ TREN' nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	44
Şekil 3.2. Me ₆ TREN' nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	45
Şekil 3.3. H-CP 'nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)...	46
Şekil 3.4. H-CP' nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	46
Şekil 3.5. G-CP 'nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)...	47
Şekil 3.6. G-CP' nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	48

Şekil 3.7. a) H-PNIPA b) G-PNIPA c) TRİZMA-PNIPA FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	49
Şekil 3.8. a) H-PNIPA b) G-PNIPA c) TRİZMA-PNIPA ¹ H-NMR spektrumu (d- kloroform)	50
Şekil 3.9. H-PNIPA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	51
Şekil 3.10. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	52
Şekil 3.11. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform)	53
Şekil 3.12. H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	54
Şekil 3.13. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ¹ H-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).....	55
Şekil 3.14. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).....	55
Şekil 3.15. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	56
Şekil 3.16. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	57
Şekil 3.17. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform).....	58
Şekil 3.18. H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	59
Şekil 3.19. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	59
Şekil 3.20. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform).....	60
Şekil 3.21. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	61
Şekil 3.22. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform)	62
Şekil 3.23. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform)	62
Şekil 3.24. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	63
Şekil 3.25. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	64
Şekil 3.26. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform).....	65
Şekil 3.27. PNIPA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	66
Şekil 3.28. PNIPA' nın ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	67
Şekil 3.29. PNIPA' nın ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform).....	67

Şekil 3.30. a)P(NIPA-ko-THMMA5) b)P(NIPA-ko-THMMA10) c)P(NIPA-ko-THMMA20)' nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)	68
Şekil 3.31. a)P(NIPA-ko-THMMA5) b)P(NIPA-ko-THMMA10) c)PNIPA-koPTHMMA20' nin ¹ H-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	70
Şekil 3.32. P(NIPA-ko-THMMA)' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	71
Şekil 3.33. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)	72
Şekil 3.34. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹ H-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	72
Şekil 3.35. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).....	73
Şekil 3.36. P(NIPA-ko-AMPS5) b)P(NIPA-ko-AMPS10) c)P(NIPA-ko-AMPS20)' nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)	74
Şekil 3.37. P(NIPA-ko-AMPS5) b)P(NIPA-ko-AMPS10) c)P(NIPA-ko-AMPS20)' nin ¹ H-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	75
Şekil 3.38. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	76
Şekil 3.39. a) P(NIPA-ko-VBC5) b) P(NIPA-ko-VBC10) c) P(NIPA-ko-VBC20)' nin FT- IR spektrumu (KBr diskinden).....	77
Şekil 3.40. a) P(NIPA-ko-VBC5) b) P(NIPA-ko-VBC10) c) P(NIPA-ko-VBC20)' nin ¹ H- NMR spektrumu (d ₆ -DMSO).....	78
Şekil 3.41. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d ₆ -DMSO)	79
Şekil 3.42. a) P(NIPA-ko-DMAPMA5) b) P(NIPA-ko-DMAPMA10) c) P(NIPA-ko- DMAPMA20)' nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden).....	80
Şekil 3.43. a) P(NIPA-ko-DMAPMA5) b) P(NIPA-ko-DMAPMA10) c) P(NIPA-ko-DMAPMA20)' nin ¹ H-NMR spektrumu (d-kloroform).....	81
Şekil 3.44. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin ¹³ C-NMR spektrumu (d-kloroform).....	82
Şekil 3.45. Farklı uç gruplu PNIPA homopolimerlerinin DSC eğrileri.....	83
Şekil 3.46. Farklı uç gruplu PNIPA homopolimerlerinin TGA eğrileri	84
Şekil 3.47. Blok kopolimerlerin DSC eğrileri.....	85
Şekil 3.48. Blok kopolimerlerin TGA eğrileri.....	85
Şekil 3.49. Triblok kopolimerlerin DSC eğrileri.....	86
Şekil 3.50. Triblok kopolimerlerin TGA eğrileri.....	87
Şekil 3.51. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	88
Şekil 3.52. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	88
Şekil 3.53. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	89

Şekil 3.54. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	90
Şekil 3.55. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	91
Şekil 3.56. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	91
Şekil 3.57. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	92
Şekil 3.58. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	92
Şekil 3.59. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	93
Şekil 3.60. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	94
Şekil 3.61. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	94
Şekil 3.62. Blok kopolimerlerin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	95
Şekil 3.63. Blok kopolimerlerin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	95
Şekil 3.64. Blok kopolimerlerin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	95
Şekil 3.65. Triblok kopolimerlerin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	96
Şekil 3.66. Triblok kopolimerlerin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	96
Şekil 3.67. Triblok kopolimerlerin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	97
Şekil 3.68. P(NIPA-ko-THMMA)'nın geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	97
Şekil 3.69. P(NIPA-ko-THMMA)'nın bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	98
Şekil 3.70. P(NIPA-ko-THMMA)'nın indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	98
Şekil 3.71. P(NIPA-ko-AMPS)'nin 1.03 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	99
Şekil 3.72. P(NIPA-ko-AMPS)'nin 1.03 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	99
Şekil 3.73. P(NIPA-ko-AMPS)'nin 1.03 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	99
Şekil 3.74. P(NIPA-ko-AMPS20)'nin farklı konsantrasyonlardaki baz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	100
Şekil 3.75. Baz konsantrasyonunun LCST'ye etkisi.....	100
Şekil 3.76. P(NIPA-ko-AMPS20)'nin farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltisindeki geçirgenliğini sıcaklıkla değişim grafiği.....	101

Şekil 3.77. Tuz konsantrasyonunun LCST' ye etkisi.....	101
Şekil 3.78. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	102
Şekil 3.79. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	102
Şekil 3.80. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	103
Şekil 3.81. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	103
Şekil 3.82. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği.....	104
Şekil 3.83. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	104
Şekil 3.84. P(NIPA-ko-DMAPMA5)' in farklı pH tampon çözeltilerindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	105
Şekil 3.85. Blok kopolimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	105
Şekil 3.86. Blok kopolimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	106
Şekil 3.87. Blok kopolimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	106
Şekil 3.88. Triblok kopolimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	107
Şekil 3.89. Triblok kopolimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	107
Şekil 3.90. Triblok kopolimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	107
Şekil 3.91. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği....	108
Şekil 3.92. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği....	108
Şekil 3.93. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği....	109
Şekil 3.94. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği....	109
Şekil 3.95. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	110
Şekil 3.96. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	110
Şekil 3.97. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	110
Şekil 3.98. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği.....	111
Şekil 3.99. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	111
Şekil 3.100. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	112
Şekil 3.101. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	112
Şekil 3.102. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği.....	112

Şekil 3.103. P(NIPA-ko-VBC)' nin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	113
Şekil 3.104. P(NIPA-ko-VBC)' nin iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	113
Şekil 3.105. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği..	114
Şekil 3.106. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği.	114
Şekil 3.107. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.	114
Şekil 3.108. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği	115
Şekil 4.1. H-PNIPA' nın su ortamında farklı sıcaklıklardaki görünümü.....	118
Şekil 4.2. Tuzun LCST' ye etkisi	127

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Sulu çözeltilerde LCST davranışı gösteren polimerler.....	16
Tablo 3.1. Me ₆ TREN' nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	44
Tablo 3.2. Me ₆ TREN' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	45
Tablo 3.3. H-CP 'nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	46
Tablo 3.4. H-CP' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	47
Tablo 3.5. G-CP 'nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	47
Tablo 3.6. G-CP' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	48
Tablo 3.7. Farklı uç gruplara sahip PNIPA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	49
Tablo 3.8. PNIPA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi	50
Tablo 3.9. H-PNIPA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	52
Tablo 3.10. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	52
Tablo 3.11. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	53
Tablo 3.12. H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	54
Tablo 3.13. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	55
Tablo 3.14. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	56
Tablo 3.15. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	57
Tablo 3.16. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	57
Tablo 3.17. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	58
Tablo 3.18. H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	59
Tablo 3.19. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi	60
Tablo 3.20. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi	60
Tablo 3.21. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	61
Tablo 3.22. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	62
Tablo 3.23. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	63
Tablo 3.24. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	64
Tablo 3.25. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	64
Tablo 3.26. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	65
Tablo 3.27. PNIPA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	66
Tablo 3.28. PNIPA' nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	67
Tablo 3.29. PNIPA' nın ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	68
Tablo 3.30. P(NIPA-ko-THMMA)' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi.....	69

Tablo 3.31. P(NIPA-ko-THMMA)' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	70
Tablo 3.32. P(NIPA-ko-THMMA)' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	71
Tablo 3.33. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi.....	72
Tablo 3.34. P(NIPA-ko- THMMA10)-g-PGL' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi .	73
Tablo 3.35. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi..	73
Tablo 3.36. P(NIPA-ko-AMPS)' nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi	74
Tablo 3.37. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	76
Tablo 3.38. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi	76
Tablo 3.39. P(NIPA-ko-VBC)' nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi.....	77
Tablo 3.40. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	79
Tablo 3.41. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	79
Tablo 3.42. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi	80
Tablo 3.43. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	82
Tablo 3.44. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirmesi	82
Tablo 3.45. Farklı uç gruplu PNIPA homopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	84
Tablo 3.46. Blok Kopolimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	86
Tablo 3.47. Triblok kopolimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi	87
Tablo 3.48. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi	89
Tablo 3.49. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	90
Tablo 3.50. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	92
Tablo 3.51. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	93
Tablo 4.1. Uç gruplu PNIPA polimerlerinin LCST değerleri.....	118
Tablo 4.2. Blok ve triblok kopolimerlerin LCST değerleri	122
Tablo 4.3. Polimerlerin 1 KHz frekansta oľuilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri.....	123
Tablo 4.4. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerinin LCST değerleri.....	125

Tablo 4.5. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri	125
Tablo 4.6. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerinin LCST değerleri.....	126
Tablo 4.7. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri.....	127
Tablo 4.8. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin LCST değerleri.....	129
Tablo 4.9. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri.....	129
Tablo 4.10.P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin LCST değerleri	130
Tablo 4.11.P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri	131

KISALTMALAR

- FT-IR** : Fourier Transform Infrared
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA : Termogavimetrik Analiz
LCST: Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
NIPA: N-izopropilakrilamit
AA : Akrilik asit
AS: Aspartik asit
EOM: (Etilenoksit)monometil eter
NTBA: N-t-butilakrilamit
HMA: N-hidroksimetilakrilamit
CL: Kaprolakton
GMA : Glisidil metakrilat
LA: Laktit
DMA: N,N-dimetilakrilamit
EMA: Etil metakrilat
HPMA: Hidroksipropilmetakrilat
BMA: Benzil metakrilat
THMMA: N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit
DMApMA: N-[3-(dimetilaminopropil)]metakrilamit
VBC: Vinilbenziltrimetilamonyum klorür
AMPS: 2-akriloamido-2-metil-1-propansulfonik asit
ATRP : Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

1. GİRİŞ

Polimerler monomer olarak adlandırılan çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılım ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır [1].

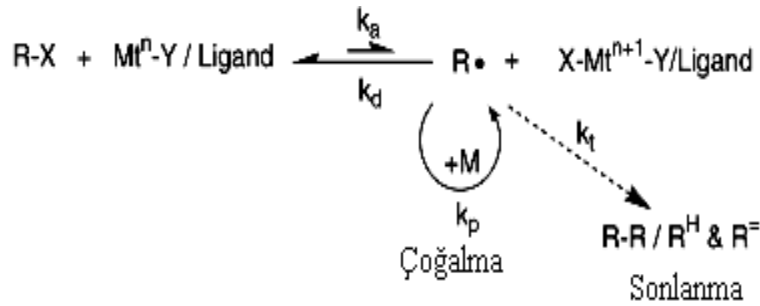
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu pek çok monomer için en uygun prosestir [2]. Çünkü çoğu monomer radikalik yolla homopolimerler veya kopolimerler oluşturabilirler. Ayrıca radikal polimerizasyon saf monomer içinde, sulu süspansiyonda, emülsiyonda, dispersiyonda ve başka ortamlarda yapılabilir. Başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları polimerizasyon boyunca devam eder. Bu tür reaksiyonlarda molekül ağırlığı ve polidispersitinin kontrolü zordur. Bu nedenle son yıllarda kontrollü radikal polimerizasyonu üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bileşimi, yapısı ve fonksiyonitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında oldukça ilgi gören bir konudur. Genellikle kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonların olmadığı polimerizasyon proseslerinde kullanılır. Birçok akademik ve endüstriyel araştırma anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu tekniklerini yaşayan polimerizasyon türleri olarak tanımlamıştır. Son yıllarda hızla geliştirilen yeni birkaç CRP metodu tanımlandı [3,4]. Bütün bu metotların temeli yavaş büyüyen serbest radikallerle cansız türler arasındaki dinamik dengeye dayanır. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda (ATRP) cansız tür alkil

halojenürler, Tersinir Zincir Transfer Polimerizasyonunda (RAFT) tiyoesterler, Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonda (NMP) aminlerdir.

1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Son yıllarda geliştirilen kontrollü/yaşayan polimerizasyon (CRP) metotlarından biride 1995 yılında Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından tanımlanan bir alkil halojenür (RX), Bakır (I) halojenür (CuX), 2,2'-bipiridin ve türevlerinin varlığında gerçekleştirilen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metodudur [5,6]. ATRP' de RX gibi bir alkil halojenür başlatıcı, Mt^n -Y/Ligant sistemleri ise katalizör olarak kullanılır. Burada kullanılan geçiş metali radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahiptir. Burada Mt^n -Y/L şeklindeki kompleks, RX başlatıcısından homolitik olarak ayrılan X^\bullet radikalini transfer eder ve geçiş metalinin bir elektronsuz oksidasyonu ile Mt^{n+1}/L şekline dönüşür. Böylece oluşan R^\bullet radikal başlatıcısı ortama ilave edilen monomere katılır ve $R-M^\bullet$ radikali oluşur. Bu radikale birkaç monomer birimi bağlandıktan sonra kompleksteki geçiş metali indirgenerek X^\bullet halojen radikalini $R-M^\bullet$ radikale geri verir. Reaksiyonun bu bölümüne deaktivasyon basamağı denir. Deaktive olmuş türler katalizöre X^\bullet radikalini vererek aktive olmuş türler (R^\bullet) haline tekrar dönüşür (aktivasyon basamağı). Aktive olmuş türler yine birkaç monomer birimi kattıktan sonra deaktive olabilirler. Ortamda bulunan X^\bullet halojen radikalinin kompleks ile büyüyen polimer zinciri arasındaki transferi ortamda monomer tükenene kadar devam eder. Başarılı bir ATRP' de aktivasyon basamağı yavaş, başlama basamağı ve deaktivasyon basamağı çok hızlıdır. ATRP' de sonlanma reaksiyonu yoktur veya düşük orandadır. Ayrıca bütün zincirler yaklaşık eş zamanlı büyür. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun mekanizması Şekil 1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.1. ATRP' nin Mekanizması

1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi

1.1.2.1. Bileşimler

Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP de; bir monomer, transfer edilebilir halojene sahip olan bir başlatıcı ve katalizör olarak geçiş metal kompleksi kullanılmaktadır. Başarılı bir ATRP için sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörlerde uygun olmalıdır.

1.1.2.2. Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyonu metoduyla stiren ve türevleri, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamid ve akrilonitril gibi monomerler polimerleştirilmiştir [7,8].

Benzer katalizör kullanılarak benzer şartlar altında her monomer için aktif ve ölü türler arasında o monomere özgü bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşme veya orantısız sonlanma sonucu oluşan yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir ATRP de, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k = k_a/k_d$) polimerizasyon hızını belirler. Eğer denge sabiti çok küçük ise ATRP ya çok yavaş gerçekleşir yada gerçekleşmez. Tersine eğer denge sabiti çok büyük olursa yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı sonlanma çok fazla olur. ATRP de monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve deaktivasyon hızı polimerizasyon hızının ayarlanmasını sağlar.

1.1.2.3. Başlatıcılar

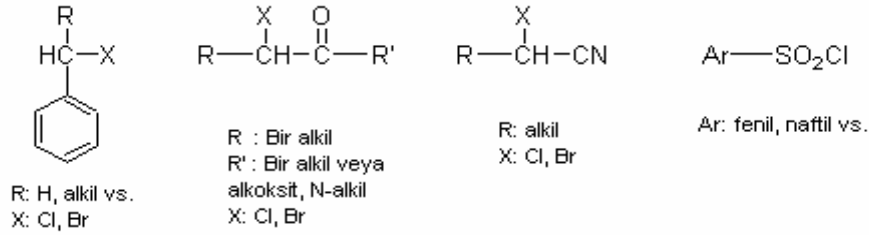
ATRP' de başlatıcının ana görevi büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlı, transfer ve sonlanma reaksiyonları az ise büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşittir. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP) yaşayan bir polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak artar.

$$DP = [M_0] / [Başlatıcı] \times \text{Dönüşüm}$$

ATRP' de RX gibi bir aktif alkil halojenür başlatıcı olarak kullanılır. Bir polimerde molekül ağırlığı dağılımının birbirine yakın olması alkil halojenürdeki halojen atomunun büyüyen zincirler ile geçiş metali arasındaki hızlı ve seçici transferine bağlıdır. Şimdiye

kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun klor veya brom olması halinde polimerde molekül ağırlığı kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür.

İyi bir başlatıcı ile hızlı bir başlatma mümkündür. ATRP başlatıcıları halojenlenmiş alkanlar (CCl_4 ve CHCl_3 gibi), benzilik halojenürler, α -halokarbonil bileşikleri, α -halonitriller ve sülfonil klorürler olarak gruplandırmak mümkündür [9]. Bunların genel yapıları şu şekildedir:



ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğu için bu polimerler birer makrobaşlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makrobaşlatıcılar yeni blok/graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [10].

1.1.2.4. Katalizörler

ATRP' de belki de en önemli bileşen katalizördür. ATRP' de aktif ve ölü türler arasındaki atom transfer dengesinin sağlanması için ATRP' de anahtar noktasını oluşturur. Atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan katalizörlerin görevlerini şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Hızlı ve kantitatif başlatıcı temin eder.
2. Alkil halojenür ve geçiş metali arasında ölü türlerin oluşması yönünde denge kurar. Bu denge durumunda büyüyen ölü polimer zincirleri oluşur ve radikal konsantrasyonu düşer. Polimerizasyon boyunca radikallerin sonlanması böylece minimuma iner.
3. Halojen transferi ile aktif radikallerin hızla deaktivasyonunu sağlar. Bu bütün polimer zincirlerinin yaklaşık aynı büyüklükte olmasına ve polidispersitenin dar olmasına neden olur.
4. Deaktivasyondan daha yavaş aktif hale geçen ölü polimer zincirlerinin polimerizasyon hızlarının orta büyüklükte olmasını sağlar.

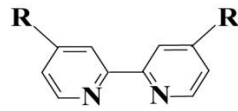
Bir geçiş metal katalizörünün yukarıda sayılan görevleri yerine getirebilmesi için

gerekli olan birkaç husus vardır.

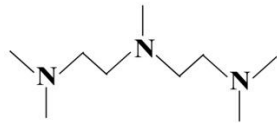
1. Metal merkezi bir elektron tarafından ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezinin halojene doğru ilgisi olmalıdır.
3. Koordinasyon küresi oksidasyon sonucunda bir halojen bulundurabilecek kadar geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmaktadır.

ATRP katalizöründe geçiş metali olarak Cu, Ru, Ni, Fe, Rh, Cr ve Mo gibi en az iki oksidasyon basamağına sahip metaller kullanılır [11]. Burada kullanılacak geçiş metalinin halojen radikali olarak yükseltgenbilmesi ve halojen radikalini vererek indirgenbilmesi gerekir.

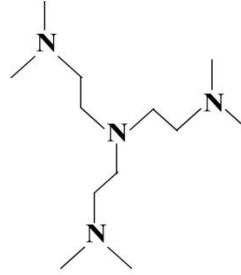
Bakır esaslı ATRP de ligand olarak çift dişli bir ligand olan bipyridin (bpy) yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Böyle bir katalizör sistemi kullanıldığında polimerde heterojenlik indisinin düşük olduğu görülmüştür. Geçiş metallerinin türlerine göre kullanılan ligantlarda bazı farklılıklar vardır. Geçiş metali olarak CuX kullanıldığında en uygun ligantlar genellikle 1,4 konumunda en az iki amin azotu bulunduran bileşikler olduğu görülmektedir. Bu tür bileşiklerin genel yapılarına bazı örnekler aşağıdaki gibidir:



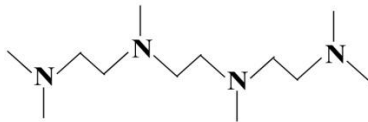
Bipiridin Türevleri



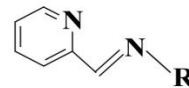
PMDETA



Me₆TREN



HMTETA



N-alkil-2-piridilmetanimin

Diğer geçiş metalleri için daha çok fosfor esaslı ligantlar kullanılmaktadır [13].

1.1.2.5. Çözücüler

ATRP' de kütle, çözelti ve emülsiyon/süspansiyon polimerizasyonu gibi polimerizasyon prosesleri uygulanabilir. Genellikle farklı monomerler için benzen, toluen, anisol, dimetilformamid, etilenkarbonat, alkol, su gibi çözücüler kullanılmaktadır. Özellikle elde edilen polimer kendi monomerinde çözünmüyorsa çözücü gereklidir. Çözücü seçiminde dikkat edilecek bazı noktalar vardır. Çözücünün zincir transfer sabiti küçük olmalıdır. Ayrıca çözücü ile katalizör sistem arasındaki etkileşimler dikkate alınmalıdır.

1.1.2.6. Sıcaklık ve Zaman

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükselmesiyle radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Yüksek sıcaklıklarda radikal çoğalma aktivasyon enerjisinin radikal sonlanma aktivasyon enerjisinden büyük olması sonucunda polimerizasyonun kontrolü zorlaşır. Ayrıca polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da artış gözlenir [14,15]. Genellikle yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artar. Ancak sıcaklık artışıyla katalizörün bozunması durumu da ortaya çıkabilir [16,17]. Bu nedenlerden dolayı polimerizasyon için optimum sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.2.7. Molekül Ağırlığı

ATRP ile elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı tükenen monomer ve başlatıcının oranı ile belirlenir ve düşük bir molekül ağırlığı dağılımı gözlenir. Yapısı iyi tanımlanmış ve molekül ağırlığı 1000 den 150 000' e kadar değişen polimerler başarıyla sentezlenmiştir. Bununla birlikte ATRP de sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar olsa da polimerin molekül ağırlığının dikkat çekici miktarda büyük olması hedeflenir.

1.1.2.8. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersiti (M_w/M_n) polimerin zincir uzunluğu dağılımına bağlıdır. İyi kontrol edilmiş bir polimerizasyonda M_w/M_n oranı genellikle 1.10' dan daha düşüktür. ATRP de polidispersiti şu eşitlikle tanımlanır:

$$M_w/M_n = 1 + [([RX]_0 \cdot k_p) / (k_d \cdot [D])] \cdot (2 / p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının konsantrasyonu

$[D]$ = Deaktivatörün konsantrasyonu

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_d = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümü

Aynı monomer için büyüyen polimer zincirini daha hızlı deaktive eden bir katalizör kullanılırsa düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilebilir. Yada deaktivatörün konsantrasyonu artırılarak yavaş polimerizasyon hızında da polidispersiti düşmektedir. Örneğin bakır merkezli ATRP de az miktarda bakır (II) halojenür ilavesiyle polimerizasyon hızı düşeceğinden polimerizasyon daha iyi kontrol edilebilir [18].

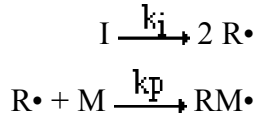
1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal yada radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü izole edilemeyen ara ürünlerdir.

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.2.1. Başlama basamağı

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. $[I]$ bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,



şeklinde olur. Burada I ve R• ; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM• ; sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalin oluşum hızı; r_i = 2 k_i [I] ve ilk polimerik radikalin oluşum hızı ise; r_p = k_p [R•] . [M]

1.2.2. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- Benzoilperoksit : Benzoil peroksit 60 °C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70 °C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- Dikümil peroksit,
- N - Nitrosoakrilanilit,
- p-Brombenzendiazo hidroksit,
- Trifenilmetilazobenzen,
- Tetrafenilsüksinonitril,
- Persülfatlar (K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂S₂O₈)

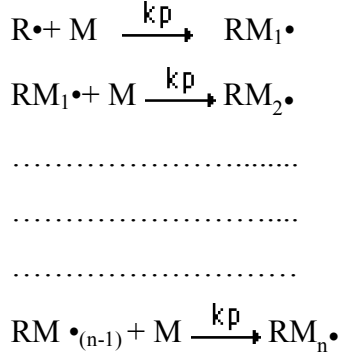
1.2.3. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindedir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak bozunmasına bağlıdır.

1.2.4. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile reaksiyona girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



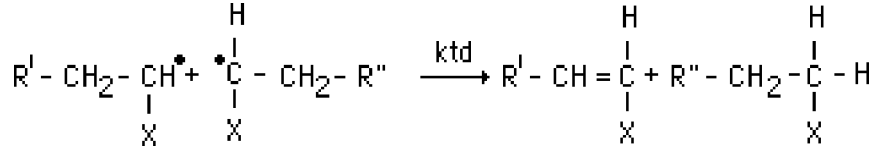
Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur.

1.2.5. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler reaksiyon ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması orantısız sonlanma veya birleşmeyle (kombinasyonla) sonlanma ile olur. İki aktif zincirin birbirine bağlanması birleşmeyle (kombinasyonla) sonlanmadır.



Eğer bir β -hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu orantısız sonlanmadır. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma

1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.3.1. Termal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g ' nin üzerinde T_m ' nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m ' de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ' de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik

sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve boylice bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m' nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.3.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı evre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. rnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı progamlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış gler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.3.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA lmlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir. Sıcaklık farkına karşılık zaman veya sıcaklık kaydedilir.

1.3.1.3. Termogavimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin lmne “termogavimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogavimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogavimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın veya sıcaklığın bir foksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogavimetri”; sabit

bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogavimetri” denir. Termogavimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık, % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) ve belirli bir sıcaklıktaki artık kolaylıkla belirlenebilir.

1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti (ϵ) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmektedir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0’ den büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [19].

Katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilir.

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

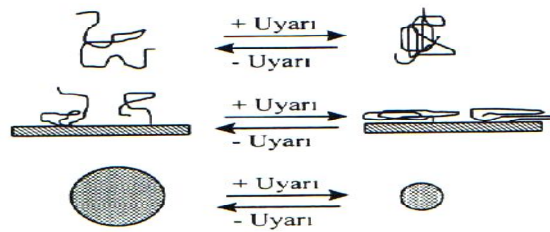
$$DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m²) ϵ' : Dielektrik sabiti DF: Kayıp faktörü
C: Numunenin kapasitansı ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² J⁻¹C²m⁻¹)
d: Numunenin çapı (m) ϵ'' : Dielektrik kayıp

1.5. Akıllı Polimerler

Fiziksel veya kimyasal uyarılara, özelliklerinde meydana gelen değişikliklerle tersinir olarak cevap verebilen polimerler uyarı-cevap polimerleri olarak tanınırlar. Bu polimerler çözünür, yüzeye kaplanmış veya çapraz bağlanmış formlarda bulunabilir. Uyarı cevap polimerleri çeşitli kaynaklarda akıllı (intelligent), çevreye duyarlı (environmentally sensitive) veya uyarıya duyarlı (stimuli sensitive) olarak da adlandırılmaktadır. Uyarıya cevap verebilen akıllı polimerler, ortamdaki pH, sıcaklık, iyon gücü gibi çevresel uyarılara güçlü yapısal farklılıklarla cevap verebilen makromoleküler yapılardır. Bu farklılıklara, sulu çözeltilerde faz ayrımı ya da hidrojel büyüklüğünde değişimler örnek olarak verilebilir. Şekil 1.2' de akıllı polimer sistemleri şematik olarak gösterilmektedir.

Bu polimer sistemlerinin uyarıya cevap olarak keskin geçişler göstermesine neden olabilen, bir seri moleküler mekanizma vardır. İyonlar arası etkileşimler, iyon alışverişi, iyonlaşma veya nötralleşme, zincir hareketliliğinin artması/azalması, elektronların transfer olduğu redoks reaksiyonları gibi mekanizmalar doğal ve sentetik polimerlerde uyarıya karşı cevap verme özelliğine neden olan mekanizmalardan bazılarıdır. Mekanizmaların çoğunda suyun yer aldığı bilinmelidir.



Şekil 1.2. Çözeltilerde, katı yüzeylerde ve hidrojel partikül formunda bulunan akıllı polimer sistemlerinin şematik olarak gösterimleri

Akıllı jeller biyoayırma, ilaç salınımında ve hidrofobik-hidrofilik yüzeylerde kullanılabilir. Uyarıya cevap canlı sistemlerde görülen temel bir işlevdir. Sıcaklığa, ışığa, elektrik alana, kimyasallara ve iyonik güce cevap verebilen polimerler geliştirilmektedir. Uyarıya cevap şekil, yüzey karakteristik özelliği, çözünürlük, akışkanlık gibi özelliklerde değişim şeklinde ortaya çıkabilir. Uyarıya cevap verebilen polimerler cevap verdikleri uyarı türlerine göre sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Sıcaklık duyarlı polimerler
- pH duyarlı polimerler
- İyonik güce duyarlı polimerler
- Işığa duyarlı polimerler
- Manyetik alana duyarlı polimerlerdir.

Akıllı polimerler tıp, eczacılık ve biyomühendislik alanlarında kullanılmaktadır. Günlük hayatta kullanımına ise çocuk bezleri, kontak lensler ve bitki toprağı örnek olarak verilebilir [20].

1.5.2 pH Duyarlı Polimerler

pH duyarlı polimerler ortam pH'ındaki değişikliğe cevap verebilecek, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara (karboksilik asit gibi) sahip polimerlerdir. Bu tür polimerlerin yapısında kuvvetli asit veya kuvvetli baz bulunur. Bu grupların varlığında, ortamın pH'ındaki bir değişim sonucu polimerin iyonizasyonu ve polimerin özellikleri değişir. İyonlaşma, polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimer özellikleri değişir. Bu özellikler arasında, çözelti viskozitesi, çözünürlük ve jelin şişme özellikleri sayılabilir. pH duyarlı polimerlere poliakrilik asit, polimetakrilik asit örnek olarak verilebilir. Metakrilat grubunun pKa değerinin (yaklaşık 4,7) altındaki pH değerlerinde, metakrilat, protonlanmış yapıdadır. Jelin sulu sodyumhidroksitli ortama alınması ile, karboksil grubu iyonize olur:



Jelin içindeki anyonik grupların birbirine uyguladığı elektrostatik itmeden dolayı, jel şişer. Eğer şişmiş durumdaki jel asidik bir ortama alınırsa, iyonik gruplar protonlandığı için, çöker.



1.5.2. İyon Duyarlı Polimerler

Bu tür polimerlerin özellikleri, tersinir olarak, dış ortamdaki iyonlar uyarı aracı olarak kullanılmak üzere değiştirilebilir. Uyarı için yaygın olarak kullanılan katyonlar, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Na^{+} , Cu^{+2} dır. İyonize olabilen grup (karboksilik asit veya amin) içeren hidrojeller iyonik güce duyarlıdır. Grupların iyonize olması sonucu ortaya çıkan elektrostatik itme, yapının genişlemesine ve suyun içeri difüzyonuna neden olur. Jelin iyon miktarındaki artış hidrofilik özelliğini etkileyerek jelin daha hızlı şişmesini ve en yüksek denge şişme değerine ulaşmasını sağlar.

1.5.3. Işık Duyarlı Polimerler

Bu maddeler, ışığa karşı fonksiyonel özellik gösterebilen gruplardan oluşmuş olup, ışık ile etkileşimleri sonucu tersinir yapısal değişiklikler gösterirler. Bu tür polimerlerin yapısında azobenzen ve trifenil metan gibi gruplar bulunur.

1.5.4. Manyetik Alana Duyarlı Polimerler

Manyetik alana duyarlı jeller, manyetik partiküllerin homojen olarak jel içerisine yerleştirilmesi ile hazırlanır. Manyetik alan uygulandığında jel, kendisine yapışmış olan bu partiküller ile birlikte hareket ederek manyetik özellik gösterir. Magnetit' in (Fe_3O_4) çapraz bağlı PNIPA jel içine yerleştirilmesi ile elde edilen polimer manyetik alana duyarlı polimerlere örnek olarak verilebilir.

1.5.5. Sıcaklık Duyarlı Polimerler

Sıcaklık duyarlı polimerlerin hacim-faz geçişi ilk defa Hirokawa (1984) tarafından sulu ortamında poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) jel için gözlenmiştir. Jellerdeki sıcaklıkla faz geçişi iki gruba ayrılabilir;

1. Isısal şişme (sıcaklığın artmasıyla genişleme)
2. Isısal kasılma (sıcaklığın artmasıyla kasılma)

PNIPA sulu çözeltilerde kasılma gösteren türe bir örnektir. Bunun yanı sıra, ısısal olarak kasılma gösteren polimerler N-metilakrilamit, N,N-dimetilakrilamit gibi monomerler kullanılarak sentezlenebilir. Sıcaklıkla şişen polimerler akrilamid, akrilik asit ve metakrilik asit gibi çoğunlukla hidrofilik monomerler kullanılarak elde edilmektedir. Sıcaklık duyarlı polimerler, düşük sıcaklıkta sulu çözeltilerinde yüksek çözünürlüğe sahiptirler ancak belirli bir sıcaklığın üzerinde faz oluşturup çözeltilerden ayrılırlar. Sulu polimer çözeltisinde faz ayrılmasının gözlenmeye başlandığı sıcaklık değeri, bulutlanma sıcaklığı ‘düşük kritik çözelti sıcaklığı’ (Lower Critical Solution Temperature, LCST) olarak adlandırılır. Birçok polimer sulu çözeltilerinde LCST göstermektedir. Bu polimerlerden bazıları Tablo 1.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Sulu çözeltilerde LCST davranışı gösteren polimerler

<p>Eter grupları içeren polimerler</p> <p>Poli(etilen oksit) (PEO)</p> <p>Etilen oksit/propilen oksit kopolimerleri</p> <p>Poli(vinil metil eter)</p>
<p>Alkol grubu içeren polimerler</p> <p>Hidroksipropil metil selüloz</p> <p>Hidroksipropil selüloz</p> <p>Hidroksietil selüloz</p> <p>Metilselüloz</p> <p>Poli(vinil alkol) ve türevleri</p>
<p>Süstitüe amit grupları içeren kopolimerler</p> <p>Poli(<i>N</i>-süstitüakrilamit)ler</p> <p>Poli(<i>N</i>-akriloilpirolidin)</p> <p>Poli(<i>N</i>-akriloilpiperidin)</p> <p>Poli(akriloil-L-amino asit ester)leri</p> <p>Poli(etil okzazolin)</p>
<p>Diğer polimerler</p> <p>Poli (metakrilik asit)</p>

Sıcaklık duyarlı polimerlerde ortak olan özellik, polimer yan gruplarında, hidrofilik ve hidrofobik grupların bir denge içinde olmasıdır. Sıcaklığın neden olduğu faz ayrılmasına bağlanmış olan suyun yapıdan ayrılması yol açmaktadır. LCST davranışlarının mekanizması, çeşitli kaynaklarda şu şekilde önerilmiştir [21-22]; Düşük sıcaklıklarda polimerdeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasında oluşmuş kuvvetli hidrojen bağları, hidrofobik grupların su molekülleri ile etkileşmesine bağlı olan istenmeyen serbest enerjiye ağır basarak, polimerin suda çok iyi çözünmesini sağlar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, hidrofobik yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler artarken hidrojen bağları zayıflar. LCST' nin üzerindeki sıcaklıklarda, hidrofobik gruplar arasındaki etkileşmeler baskın gelir ve polimer zincirinde entropinin neden olduğu göçme ve faz ayrılması gözlenir. Polimer zincirlerinin hareketlerinde azalma, polimerin hidrofobik grupları etrafında yüksek bir düzen içinde yapılanmış su moleküllerinin yerlerinden ayrılması sonucu meydana gelen entropideki artış ile karşılanır.

Sıcaklık duyarlı polimerin hidrofilik içeriği artırıldığında polimer çözeltisinin LCST değerinin arttığı, polimerin hidrofilik içeriğinin azaltılması durumunda ise polimer çözeltisinin LCST değerinin azaldığı gözlenmiştir. Hidrofobik monomerlerin katılmasıyla LCST' nin düştüğü, hidrofilik monomerlerin katılmasıyla da LCST' nin arttığı belirlenmiştir [23]

1.5.5.1. LCST Ölçüm Yöntemleri

Bir polimerin herhangi bir ortamdaki davranışı polimerin yapısındaki segmentler ve çevre molekülleri arasındaki benzer ve zıt etkileşimler tarafından belirlenmektedir [24]. PNIPA polimerleri zincirsel polimer veya çapraz bağlı olmalarına göre LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda sırasıyla suda çözünür veya şişerler. Ancak sıcaklığın LCST üzerine çıkarılmasıyla hidrofobik etkileşimler yüzünden düz zincirli veya çapraz bağlı polimer durumlarında sırasıyla çökme veya büzülme gerçekleşir.

Zincirsel polimerler için ilk defa 1968 yılında H.G. Schild [24] tarafından "bulutlanma noktası" (cloud point, CP) metodu, olarak adlandırılan basit bir LCST ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Çokça kullanılan bu yöntemde standart bir UV-görünür bölge spektrofotometresi ile 500 nm veya 600 nm dalga boylarında çalışılmaktadır. Isıtma hızları genelde 1°C/dak' dır ve sonuçlar, çözeltinin çok seyreltik olmadığı durumda konsantrasyona bağlı değildir. Polimerin sulu çözeltisi kontrollü olarak ısıtılır ve UV-

görünür bölgespektrofotometresi ile geçirgenlik ölçülür. Belirli sıcaklıkta geçirgenlik düşmeye başlar. Yapılan çalışmalarda genellikle % 50 geçirgenliğin olduğu sıcaklık LCST olarak kabul edilir [25,26].

Bulutlanma noktası tayininde polimerin ortalama molekül ağırlığının bulutlanma noktası eğrilerine etkisi vardır. Örneğin, ortalama molekül ağırlığı 10700 olan PNIPA' nın, ortalama molekül ağırlıkları daha yüksek olan PNIPA örneklerine göre daha belirgin bir bulutlanma noktası eğrisi vardır [24].

Hem zincirsel hem de jel yapıdaki polimerlerin LCST noktalarını bulmak için kullanılan bir yöntem de "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) metodudur. İlk olarak H.G. Schild [24] tarafından yapılan çalışmada ısıtma esnasında LCST noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmiş ve bu pikin olduğu sıcaklık LCST noktası olarak yorumlanmıştır. DSC çalışmalarında polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının (Mn) LCST üzerinde büyük etkisi vardır. Mn değeri arttıkça LCST değerinin düştüğü gözlenmiştir.

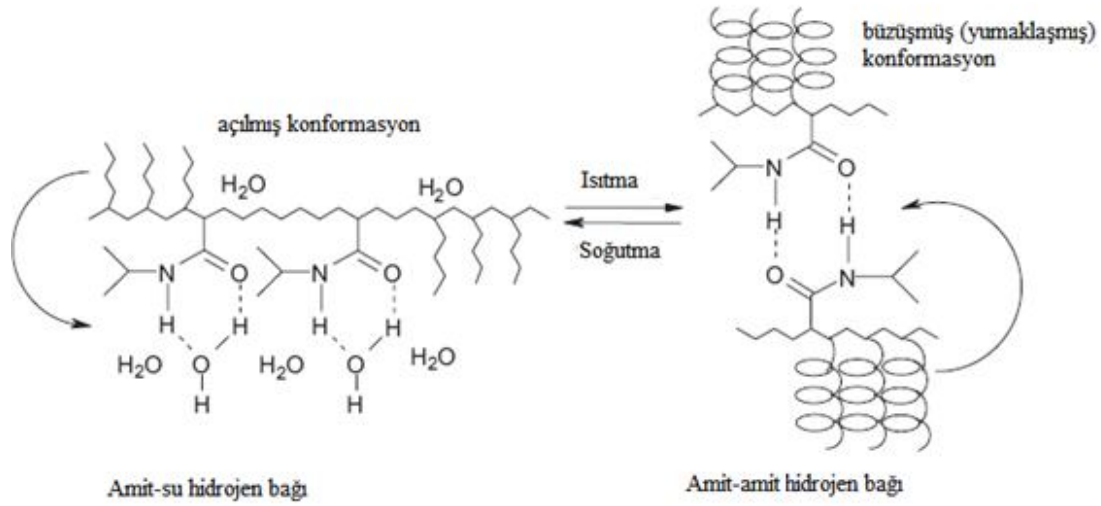
Çapraz bağlı hidrojellerin LCST değerlerinin belirlenmesinde ilk ve hala en çok kullanılan yöntem mikroskop ile hacim değişiminin incelenmesidir. LCST noktasına gelindiğinde ani hacim değişimi gözlenir, bu ani hacim değişiminin gözlendiği sıcaklık LCST' dir [24].

Diğer bir yöntem ise jellerin, ölçülü silindirik kaplara konup, bir ısıtıcılı banyoya daldırılması ve cathetometre denilen ve kolondaki çok küçük yükseklik değişimlerini algılayabilen cihazla kolondaki yüksekliğin ölçülmesidir.

1.5.5.2. N-izopropilakrilamit Polimerleri

N-izopropilakrilamit (NIPA) esaslı polimerler son 15 yıldır üzerinde en çok çalışılan sıcaklık duyarlı polimerlerdir. PNIPA üzerine yoğunlaşan ilginin temel nedeni, bu polimerin sulu ortamlarda gösterdiği sıcaklığa duyarlı davranışdır. PNIPA' nın sıcaklığa bağlı çözünürlüğünü gösteren en eski rapor 1963 yılında yayınlanmıştır. PNIPA' nın sıcaklık artışı ile çözünürlüğün azaldığı belirlenmiştir. Sulu çözeltisi hidrofilik formdan hidrofobik forma ani bir geçiş gösterir. Bu sıcaklık yaklaşık 32 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık PNIPA' nın LCST değeridir. PNIPA' nın ani faz ayrılma özelliği ilk olarak 1967 yılında Scarp ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir [27]. PNIPA yüksek sıcaklıklarda yapıya bağlı suyunu bırakır. Zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimler artar. Hidrofobik yapıya neden olan PNIPA' nın yapısındaki alkil gruplarıdır.

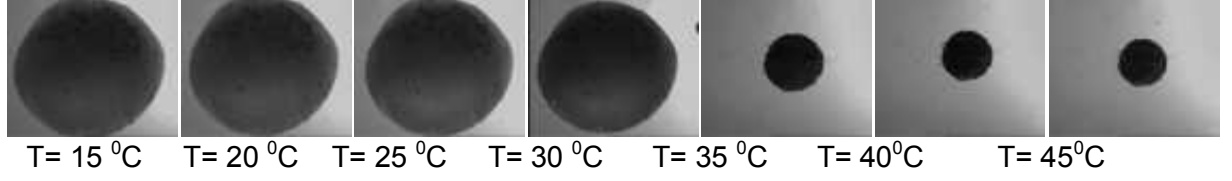
PNIPA' nın LCST değeri olan 32 °C' nin altında polimer molekülleri oluşan hidrojen bağları nedeniyle su içinde açılmıştır. Çözelti sıcaklığı LCST' ye ulaştığında veya geçtiğinde hidrojen bağları kırılır ve bağlı su bırakılır. Polimer zincirleri çözünür yapıdan çözünmez yapıya dönüşür. LCST sıcaklığının altında amit grupları hidrojen bağları vasıtasıyla su moleküllerini tutar. LCST' nin üzerinde hidrojen bağları kırılmaya başlar, polimer su moleküllerini iter ve çökme meydana gelir. LCST üzerindeki sıcaklıklarda polimer-su etkileşimlerinin yerini, polimer-polimer ve su-su etkileşimleri alması sonucu faz ayrılması gerçekleşir [28]. Şekil 1.3' de PNIPA' nın faz değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.3. PNIPA' nın faz değişimi

PNIPA üzerine çalışmalar literatürde ilk olarak NIPA monomerinin sentezi ve polimerizasyonu ile başlamıştır. O zamandan beri PNIPA' nın tek zincir, mikrojel ve fiber formları kimya, fizik, biyoloji, biyoteknoloji ve eczacılık alanlarında kullanılmaktadır. PNIPA' nın sentezlenmesinde kullanılan en yaygın yöntem organik ortamda (kloroform, metanol, benzen, THF, DMF, 1,4-dioksan vb) gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonu ve sulu ortamlarda gerçekleştirilen redoks polimerizasyonudur. Serbest radikal polimerizasyonda başlatıcı olarak benzoil peroksit veya AIBN kullanılmaktadır. Polimerizasyon sıcaklığı 50-70 °C arasında değişmektedir [28].

PNIPA' nın önemli bir özelliği sıcaklık artışı ile büzülmesidir. PNIPA' dan oluşan bir jel LCST' nin üzerinde ısıtıldığında orjinal hacminin % 30' una kadar büzülebilmektedir. Şekil 1.4' de sıcaklık artışına karşılık PNIPA' nın ani hacim değişimi görülmektedir.



Şekil 1.4. PNIPA' nın sıcaklıkla hacim değişimi

PNIPA gibi akıllı polimerlerin tıp alanındaki en önemli kullanım alanlarından biri kontrollü ilaç salınımıdır. Burada önemli olan, ilaçların gerekli organlara istenilen dozlarda ve belli sürede verilmesidir. Son yıllarda ilaçları sabit hızda salmak için polimerik yapılar kullanılmaktadır. Akıllı jeller, bu sistemlerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Bu jeller, vücut içindeki şartlara duyarlı olduklarından, ilacın salınım hızını değiştirerek kandaki ilaç seviyesini uygun düzeyde tutabilecek özelliklere sahiptirler. Sıcaklığa duyarlı jellerin kullanımıyla, ilaç molekülleri jel örgüsünde hapsedilebilir ve sıcaklıktaki değişime uygun olarak ortama salınabilir. Örneğin; hidrofilik ilaç molekülleri, PNIPA kullanıldığında 25 °C' de jel yapı içerisine dağılırlar. Bu ilaç yüklü jel vücut sıcaklığında büzülür ve ilaçla birlikte su jelden ayrılır. Hidrofobik ilaçlar ise LCST' nin üzerinde jel yapısında hapsedilir ve LCST' nin altındaki sıcaklıklarda da dış ortama salınırlar.

Son yıllarda akıllı polimerler kullanılarak göz ilaçlarının kontrollü salınımını sağlanması konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Akrilamid türevi polimerlerle hazırlanan formülasyonlar, ilaç salınımında kullanılmakta olup, sıcaklığa duyarlı olmasının yanı sıra biyolojik dokulara yapışma ve kayma kuvvetlerine karşı hassas olabilme özelliklerine de sahiptir. Normal göz damlaları gözyaşı tarafından seyrelerek akar. Ancak bu formülasyonlar göze sıkıldığında, vücut sıcaklığı ile birlikte viskoz bir hale gelir ve kaymaya hassaslığından dolayı göz her kırılışında sıvı hale gelerek jelin bütün göze eşit bir şekilde dağılmasına sebep olur. Böylelikle içerisine yüklenen ilacın uzun bir sürede, yavaş yavaş göze salınımını sağlamaktadır.

1.6. N-İzopropilakrilamit İle İlgili Literatür Bilgisi

2006 yılında Yan Xia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ATRP yöntemi kullanılarak farklı uç gruplara sahip PNIPA homopolimeri sentezlenmiştir. CuCl katalizör, Me₆TREN ligand 2-propanol çözücü olarak kullanılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. LCST DSC ve UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Hidrofobik başlatıcılar kullanıldığında LCST' nin düştüğü, hidrofilik başlatıcılar kullanıldığında ise LCST' nin yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada polimer çözeltisinin sulu ortamdaki derişiminin LCST' ye olan etkisi incelenmiş ve konsantrasyon artınca LCST' nin düştüğü sonucuna varılmıştır [29].

2006' da Duan Qian ve ekibinin çalışmasında CuCl/Me₆TREN kompleksi kullanılarak ATRP yöntemi ile fenil uç grupları içeren PNIPA homopolimerleri sentezlenmiştir. Bu amaçla fenil grupları içeren ATRP başlatıcıları sentezlenmiştir. UV-görünür bölge spektrofotometresi ile LCST tayin edilmiştir. Trifenil uç grubu içeren PNIPA homopolimerinin LCST değerinin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır [30].

Duan Qian ve ekibinin 2006 yılında yaptığı bir başka çalışmada hidrokspren ile 2-klorpropiyonil klorürün reaksiyonundan ATRP başlatıcısı sentezlenmiştir. CuCl/Me₆TREN kompleksi ile oda sıcaklığında su-DMF karışımı ortamında polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Uç grup hidrofobik olduğundan LCST 21.7°C olarak belirlenmiştir. Sentezlenen başlatıcı kullanılarak farklı molekül ağırlıklarına sahip PNIPA homopolimerleri sentezlenmiştir. Polimerin molekül ağırlığı artınca LCST düşüş göstermiştir [31].

2009 yılında Jianding Ye ve çalışma grubu NIPA' nın sulu ortamdaki ATRP' sini araştırmışlardır. Metil 2-klorpropiyonat başlatıcı, CuCl/Me₆TREN katalizör kompleksi olarak kullanılmıştır. Bu başlatıcı ve katalizör kompleksi kullanılarak su ve organik çözücü karışımında düşük sıcaklıkta NIPA' nın ATRP reaksiyonun kontrollü olduğu bulunmuştur. Çözücü olarak sadece su kullanıldığında ise reaksiyonun çok hızlı olduğu, heterojenlik indisinin 8.48 olduğu bulunmuş ve sadece su kullanıldığında ATRP reaksiyonun kontrolsüz olduğu sonucuna varılmıştır [32].

Mircea Teodorescu ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı çalışmada akrilamitlerin ATRP' si incelenmiştir. CuCl/Me₆TREN kompleksi ve metil 2-klorpropiyonat başlatıcısı kullanılarak oda sıcaklığında akrilamitlerin ATRP' sinin kontrollü olduğu bulunmuştur.

Klor yerine brom uçlu başlatıcı ve CuCl yerine CuBr kullanıldığında dönüşümün % 56 dan % 23' e düştüğü belirlenmiştir [33].

2011' de Xiaohua He ve ekibi tarafından ATRP yöntemi ile PEOM-b-PAA-b-PNIPA triblok kopolimeri sentezlenmiştir. Reaksiyon 40 °C' de CuCl/Me6TREN kompleksi kullanılarak 2-propanol ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin kontrollü ilaç salınımı incelenmiştir. Bu polimerin kontrollü ilaç salınımında kullanılabileceği belirtilmiştir [34].

2010 yılında Caihua Ni ve çalışma grubu silika üzerinde NIPA' nın ATRP ile graft polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Dietanolamin ile silika üzerinde OH grubu oluşturulmuş ve epoksit grubu açılarak OH grup sayısı artırılmış, OH grupları açillenerek 3 kollu ATRP başlatıcısı elde edilmiştir. Polimerizasyon DMF/Su ortamında, CuCl/Me6TREN kompleksi varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık duyarlı davranış DSC ile belirlenmiştir. Silikanın sıcaklık duyarlı davranış göstermediği, PNIPA bağlanmış silikanın sıcaklık duyarlı davranış gösterdiği bulunmuştur [35].

Xiaoju Lu ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada P(NIPA-ko-DMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Kopolimer bileşimindeki dimetilakrilamit miktarı artınca LCST' de yükselme gözlemlenmiştir. Bu yükseliş dimetilakrilamitin hidrofilik karakterli olmasına yorumlanmıştır [36].

2006 yılında Fu-Jian Xu ve grubu dimetilaminoetilmetakrilat, NIPA ve 2-hidroksietilmetakrilat içeren pH ve sıcaklık duyarlı hidrojel sentezlemişlerdir. Hidrojin şişme oranının pH ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir. LCST üstünde (50 °C) hidrojel küçülmüş ve tuttuğu suyu bırakmıştır [37].

2006 yılında Zheyu Shen ve çalışma grubu serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile P(NIPA-ko-HEMA) ve P(NIPA-ko-DMA) kopolimerini sentezlemiştir. LCST polimerin sulu çözeltisinde 500 nm dalga boyunda spektrofotometre ile belirlenmiştir. Kopolimer bileşimindeki hidroksietilmetakrilat yüzdesi artınca LCST de düşüş, N,N-dimetilakrilamit yüzdesi artınca LCST' de yükseliş gözlemlenmiştir [38].

Vaidya ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı çalışmada serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile NIPA' nın akrilik asit, metakrilik asit ve 2-akriloamido-2-metil-propan-sulfonik asit ile kopolimerleri sentezlenmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ başlatıcı, su çözücü olarak kullanılmıştır. LCST UV ile ölçülmüştür. Molce % 95 oranında asidik monomer içeren kopolimerlerde LCST 50 °C' nin üstüne çıkmıştır [39].

2010 yılında Paula Lopez ve çalışma grubu serbest radikal polimerizasyonu ile P(NIPA-ko-NTBA-ko-AMPS) terpolimerini sentezlemiştir. AIBN başlatıcı olarak kullanılmıştır. Terpolimerin LCST' sine tuzun etkisi incelenmiştir. Terpolimerin sulu çözeltisinin sıcaklıkla faz değişimi göstermediği, sulu ortama tuz eklenince LCST gösterdiği belirlenmiştir. Tuz konsantrasyonu artınca LCST düşüş göstermiştir [40].

Benrebouh ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı çalışmada NIPA' nın asit içerikli monomerle kopolimeri sentezlenmiştir. LCST polimerin sulu çözeltisinde 500 nm dalga boyunda UV-görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir. LCST' ye tuzun ve pH' ın etkisi incelenmiştir. Tuz miktarı artışıyla LCST lineer olarak düşüş göstermiştir. pH değişimi ile LCST değişim göstermiştir [41].

2002' de Tuncel ve ekibi AIBN başlatıcısı ile dioksan ortamında serbest radikal polimerizasyonu ile sıcaklık ve pH duyarlı P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerini sentezlemişlerdir. pH 5, pH 7 ve pH 11 çözeltilerinde LCST ölçülmüştür. Dimetilaminopropilmetakrilamit pH duyarlı olduğundan kopolimerin LCST' si pH ile değişim göstermiştir. PNIPA homopolimerinin LCST' si pH ile değişmemiştir [42].

2011 yılında, Abdullah Altay ve Ahmet Okudan' ın yaptığı çalışmada amonyum persülfat başlatıcısı ile metanol ortamında NIPA/MMA/N-ter-butilakrilamit hidrojelini sentezlenmiştir. LCST DSC ve jelin şişme büzülme dengesinden belirlenmiştir. Hidrojelin absorbladığı suyun yarısını bıraktığı sıcaklık LCST olarak kabul edilmiştir. Jelin sentezinde üçüncü monomer olarak akrilik asit kullanıldığında jelin LCST' si yükselmiştir. Bu durum akrilik asit monomerinin hidrofilik grup içermesi olarak yorumlanmıştır [43].

2007 yılında Jing Zhu ve arkadaşları halka açılma polimerizasyonu ile HEMA-PCL polimerini sentezlemiştir. Kalay (II) oktoat katalizör, HEMA başlatıcı olarak kullanılmıştır. Sentezlenen polimerle PNIPA-b-P(HEMA-CL) blok kopolimeri elde edilmiştir. LCST polimerin sulu çözeltisinde UV-görünür bölge spektrofotometresi ile ölçülmüştür. LCST 36 °C olarak belirlenmiştir [44].

Wen Chen ve çalışma grubu 2008 yılında PNIPA-kolik asiti (PNIPA-CA) sentezlemiştir. Halka açılma polimerizasyonu ile PNIPA-CA-PCL elde edilmiştir. LCST UV- görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir. % 50 geçirgenliğin olduğu sıcaklık LCST olarak kabul edilmiştir. Polimerin LCST si 37 °C olarak bulunmuştur. Polimer bileşimindeki ε-kaprolakton yüzdesi artınca LCST düşüş göstermiştir. Sentezlenen polimerin toksik etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık duyarlı PNIPA-CA-PCL kopolimerinin

toksik etki göstermediği, sıcaklık duyarlı ilaç salınımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [25].

2003 yılında Anna Milewskave ekibinin yaptığı çalışmada PNIPA'nın su ortamındaki viskozitesi incelenmiştir. Sıcaklık artınca viskozite azalmış, belirli bir sıcaklığın üstünde viskozite artmıştır. Bu kırılma noktası LCST olarak değerlendirilmiştir. Viskozite ölçümü ile bulunan LCST diğer yöntemlerle bulunan LCST ile uyum göstermiştir [45].

Yanxia Cao ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada, PNIPA-Chitosan sıcaklık duyarlı polimeri sentezlenmiştir. Viskozite Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülmüştür. İndirgenmiş viskozite LCST noktasında değişmiştir. Ayrıca çalışmada sentezlenen polimerin toksik etkisi çalışılmıştır. Polimerin toksik olmadığı, suda çözünür göz ilaçlarında kullanılabileceği belirtilmiştir [46].

2013 yılında Penghui ve çalışma grubu tarafından P(NIPA-ko-GMA) jeli potasyum persülfat başlatıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. LCST 500 nm dalga boyunda polimerin sulu çözeltisinde UV-görünür bölge spektrofotometresi ile incelenmiştir. LCST 32 °C olarak bulunmuştur. Jelin sıcaklık duyarlı özelliğinin glisidilmetakrilat biriminden etkilenmediği belirlenmiştir. Jelin toksik özelliği incelenmiş ve az toksik olduğu bulunmuştur. Jelin kontrollü ilaç salınımı alanında kullanım potansiyeli olduğu belirtilmiştir [47].

2013 yılında Chao Yeh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PAS-g-P(NIPA-ko-DMA) sentezlenmiştir. LCST UV- görünür bölge spektrofotometresi ile incelenmiştir. Polimerdeki N,N-dimetilakrilamit (DMA) miktarının artmasıyla LCST artmıştır. Polimerin toksik etkisi incelenmiş ve toksik olmadığı bulunmuştur. Sentezlenen polimerin kontrollü ilaç salınımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [48].

Chen ve ekibinin 2013 yılında yaptığı çalışmada chitosan-g-PNIPA sentezlenmiştir. Chitosandaki NH₂ grupları sebebiyle polimer pH duyarlı, NIPA birimi sebebiyle sıcaklık duyarlıdır. LCST polimerin sulu çözeltisinde 500 nm dalga boyunda UV- görünür bölge spektrofotometresi tayin edilmiştir. pH 6.3' de LCST 33 °C, pH 5' de ise LCST 35 °C olarak bulunmuştur [49].

2012 yılında Gamez Galvan ve çalışma grubu amonyum persülfat başlatıcısı ile lineer (çözünür) PNIPA, çapraz bağlı (hidrojel) PNIPA ve poliakrilamiti sentezlemiştir. Optik (% T) ve dielektrik ölçümleri polimerin sudaki çözeltisinde, tek cihazla farklı sıcaklıklarda eş zamanlı olarak yapılmıştır. Polimerin ışık geçirgenliği 500 nm dalga

boyunda farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Dielektrik sabiti 5 kHz' de farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Poliakrilamitin ışık geçirgenliği sıcaklıkla değişmemiştir. Saf su ve poliakrilamitin dielektrik sabiti sıcaklıkla önemli bir değişim göstermemiştir. Lineer PNIPA ve PNIPA jelinin dielektrik sabiti 34.5°C' de ani bir değişim göstermiştir. Bu sıcaklık faz geçişini göstermektedir. Bu çalışma dielektrik özelliklerinin incelenmesi ile faz geçişinin belirlenebileceğini göstermiştir [50].

Elif Uzlak ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada N-Vinilpirolidon' un (NVP) kimyasal yöntemle homopolimeri, maleik anhidrit (MA) ile kopolimeri ve N-izopropilakrilamid (NIPA) ile terpolimeri sentezlenmiş ve biyolojik aktivite testi yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin gram pozitif bakterilere, gram negatif bakterilere ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. En yüksek antimikrobiyal aktivite değerleri gram-pozitif bakterilere karşı ölçülmüştür. Terpolimerin antimikrobiyal aktivitesinin kopolimerlere göre, kopolimerin antimikrobiyal aktivitesinde homopolimere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca polimerizasyon süresi arttırıldığında antimikrobiyal aktivitenin arttığı görülmüştür [51].

Fares ve ekibinin 2008 yılında yaptığı çalışmada farklı oranlarda N-izopropilakrilamid (NIPA) monomeri içeren P(NIPA-ko-HEMA) kopolimeri sentezlenmiş ve kopolimerin LCST' si UV- görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Kopolimerdeki NIPA yüzdesinin LCST üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. NIPA yüzdesi artırıldığında LCST' nin düştüğü belirlenmiştir. Saf PNIPA' ya ulaşıldığında LCST 33 °C' ye düşmüştür. NIPA hidrofilik ve hidrofobik gruplar içerirken, HEMA sadece hidrofilik gruplar içerir. NIPA içeriği artırıldığında hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak LCST' nin düştüğü belirlenmiştir. Hidrofobik içeriğin ayarlanması ile LCST' nin istenilen değere getirilebileceği, bu özelliğin kontrollü ilaç salınımı için önemli olduğu belirtilmiştir [52].

2006 yılında Zhang ve arkadaşları P(NIPA-ko-HMA) kopolimerini THF ortamında, benzoil peroksit başlatıcısı varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile 60 °C' de 20 saatte sentezlemiştir. P(NIPA-ko-HMA)-g-PLA; P(NIPA-ko-HMA) kopolimeri ile D,L-laktit' in (LA) 1,4-dioksan ortamında kalay (II) oktoat katalizörlüğündeki (60 °C' de, 20 saat) reaksiyonundan elde edilmiştir. Polimerdeki N-(hidroksimetil-akrilamit) yüzdesi arttığında LCST değerinin arttığı belirlenmiştir.

Graft kopolimerde PLA yüzdesi artırıldığında ise LCST değeri azalmıştır. Bunun sebebi hidrofilik içerik arttığında LCST değerinin artması olarak yorumlanmıştır [53].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

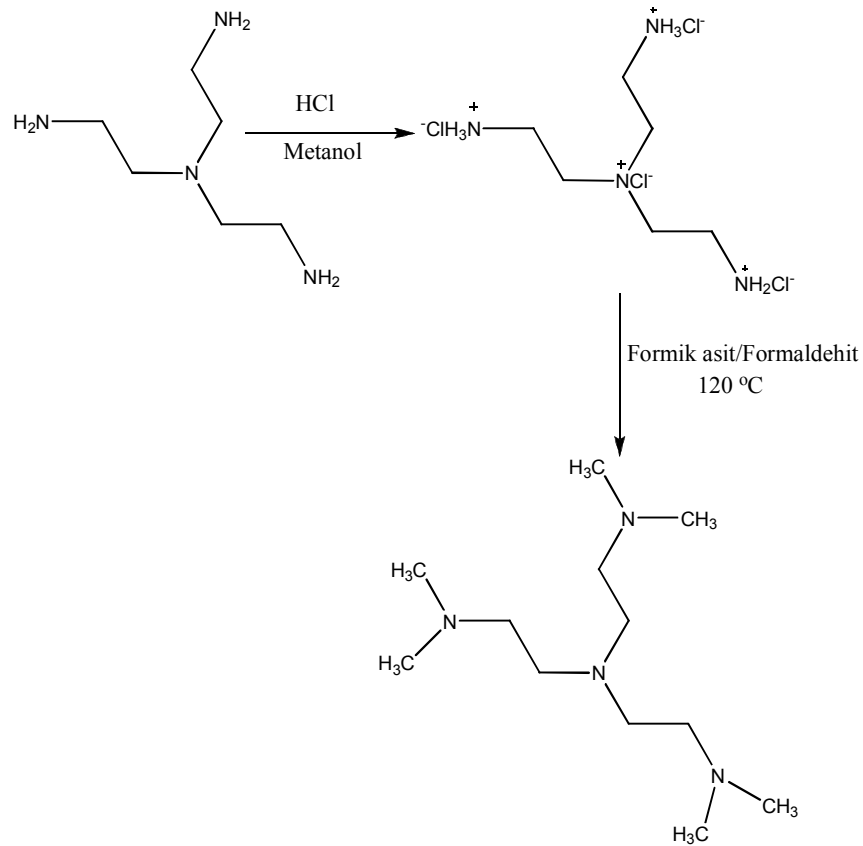
- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- FT-IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik özelliklerinin ölçülmesi için Quad Tech 7600 marka impedans analizör
- LCST ölçümleri için SekomamS-500 marka UV-görünür bölge spektrofotometresi
- LCST ölçümleri için Lovibond marka Türbidimetre
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka manyetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için Avance III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kurutucular: Magnezyum sülfat (MgSO_4), metalik sodyum
- Başlatıcılar: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, AIBN
- Monomerler: N-izopropilakrilamit, N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit, N-[3-(dimetilaminopropil)]metakrilamit, vinilbenziltrimetilamonyum klorür, 2-akriloamido-2-metil-1-propansulfonik asit, N-N-dimetilakrilamit, benzilmetakrilat, etilmetakrilat, 2-hidroksipropilmetakrilat
- Çözücüler: 1,4-dioksan, saf su, tetrahidrafuran, dimetilsülfoksit, diklorometan, dietileter ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- Çöktürücüler: Dietileter
- Reaktifler: 2-kloropropiyonil klorür, etilenglikol, Tris(2-aminoetil)amin (TREN), Tris(hydroxymethyl)aminomethane(TRİZMA), glisidol
- İner gaz: Argon gazı

2.3. Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me₆TREN)

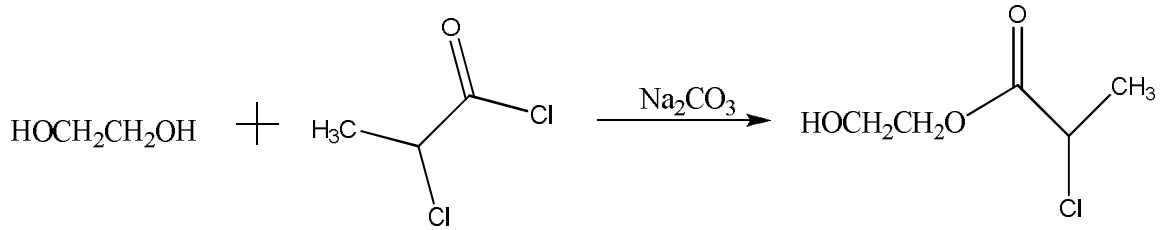
Me₆TREN iki aşamada sentezlendi. Reaksiyon balonunda 200 mL metanolde tris(2-aminoetil)amin (TREN) (15 g, 0.1 mol) çözüldü. HCl (120 mL, 3 M) damla damla ilave edildi, manyetik karıştırıcı ile çözelti karıştırıldı. Oda sıcaklığında 14 saatte reaksiyon tamamlandı. Oluşan madde süzüldü ve metanol ile yıkandı. İkinci aşamada oluşan ürün (17 g) 25 mL suda çözüldü, 125 mL formik asit, 115 mL formaldehit eklendi. Yağ banyosu 120 °C' ye ayarlandı ve reaksiyon 7 saatte gerçekleştirildi. Vakumda uçucu maddeler uzaklaştırıldı. Oluşan katı maddeye NaOH (250 mL, 10 M) eklendi ve eterde (100 mL) 6 defa ekstrakte edildi, NaOH ile kurutuldu. Eter vakum ile uzaklaştırıldı ve yağimsı Me₆TREN elde edildi.



Şekil 2.1. Me₆TREN sentezi

2.4. 2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP) Sentezi

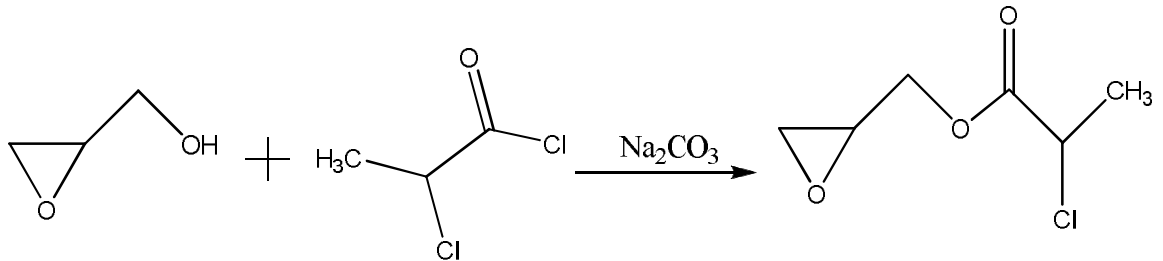
Reaksiyon balonunda etilenglikol (12.4 g, 0.2 mol) susuz 20 mL THF' de çözüldü, Na_2CO_3 (4.2 g, 0.04 mol) eklendi ve buz banyosu ile soğutuldu. 2-klorpropiyonil klorür (5.07 g, 0.04 mol) 5 mL susuz THF' de çözüldü ve reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon $5\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 30 dakika ve oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı suda çözüldü, sonra sulu çözelti diklormetan ile ekstrakte edildi. Diklormetan çözeltisi susuz Mg_2SO_4 ile kurutuldu. Kalan ürün 2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat' tır.



Şekil 2.2. 2-Hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP) Sentezi

2.5. Glisidil 2-klorpropiyonat (G-CP) Sentezi

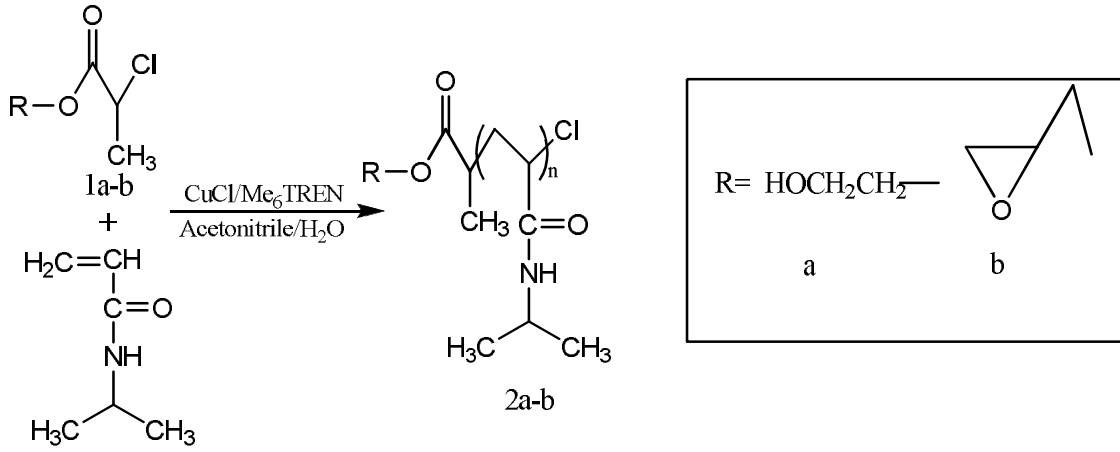
Glisidol (5 g, 0.067 mmol) 20 mL susuz THF' de çözüldü. Üzerine Na_2CO_3 (7 g, 0.067 mmol) eklendi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözelti sıcaklığı buz banyosu ile $5\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye getirildikten sonra çözelti ortamına damla damla 2-klorpropiyonil klorür (8.56 g, 0.067 mmol) eklendi. Diğer işlemler 2.4' deki gibi yapıldı.



Şekil 2.3. Glisidil 2-klorpropiyonat (G-CP) sentezi

2.6. ATRP Yöntemi İle Farklı Uç Gruplu PNIPA Sentezi

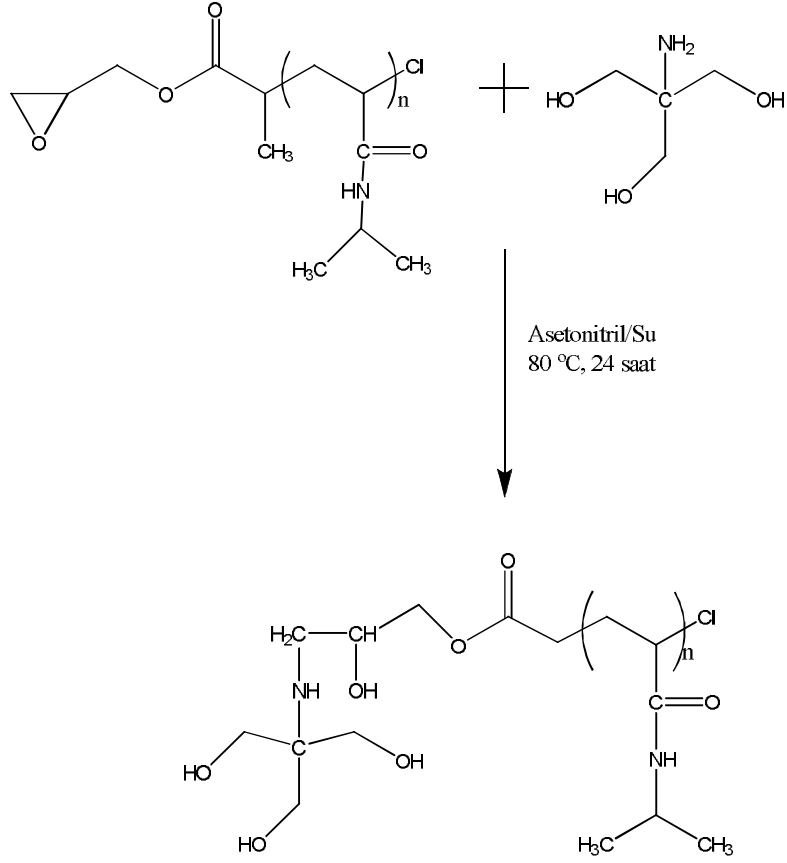
Reaksiyon tüpüne CuCl (71.4 mg, 0.72 mmol), Me₆TREN (165.8 mg, 0.72 mmol) asetonitril (0.5 mL) eklendi ve 15 dakika argon gazından geçirildi. Tüpe NIPA (4.07 g, 36 mmol) eklendi ve asetonitril (4.5 mL), saf su (0.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine H-CP veya G-CP başlatıcısı (0.72 mmol) eklendi. Karışımdan 20 dakika argon gazı geçirildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saatte tamamlandı. Ürün diklormetanda çözüldü ve kompleksi tutması için Al₂O₃ kolonundan geçirildi, polimer soğuk dietil eterde çöktürüldü. Böylece hidroksietil uç gruplu (H-PNIPA) ve glisidil uç gruplu (G-PNIPA) PNIPA sentezlendi. Sentezlenen polimerler vakumda 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.4. Uç gruplu H-PNIPA (2a) ve G-PNIPA (2b) sentezi

2.7. TRİZMA-PNIPA Sentezi

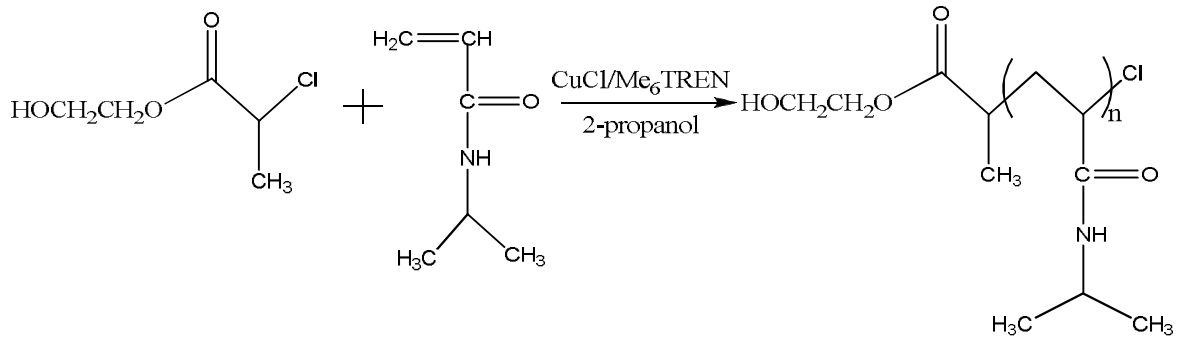
G-PNIPA (1.5 g, 0.625 mmol epoksit birimi) ve Tris(hidroksimetil)aminomethan (TRİZMA) (0.23 g, 1.875 mmol) asetonitril (5 mL), su (0.5 mL) karışımında çözüldü ve argon gazından geçirildi. Reaksiyon yağ banyosunda 80 °C' de 24 saat devam ettirildi. Çözücü evedratörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı diklormetanda çözüldü ve süzüldü. Elde edilen polimer soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.5. TRİZMA-PNIPA Sentezi

2.8. H-PNIPA Sentezi

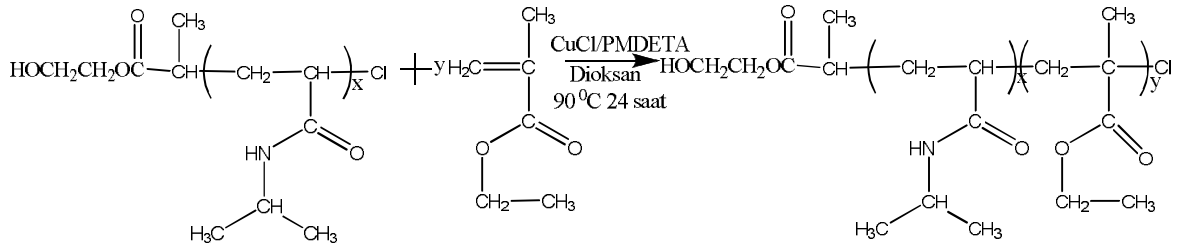
Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.26 g, 2.65 mmol) ve Me₆TREN (0.6 g, 2.65 mmol) kompleksi argon gazı altında oluşturuldu. Tüpe NIPA monomeri (15 g, 0.132 mol) eklendi, propanol (16 mL) ve saf su (1 mL) karışımında çözüldü, homojen yeşil renkli bir çözelti elde edildi. Polimerizasyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi, soğuk dietil eterde çöktürüldü ve 40 °C’ de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.6. H-PNIPA Sentezi

2.9. H-PNIPA-b-PEMA Sentezi

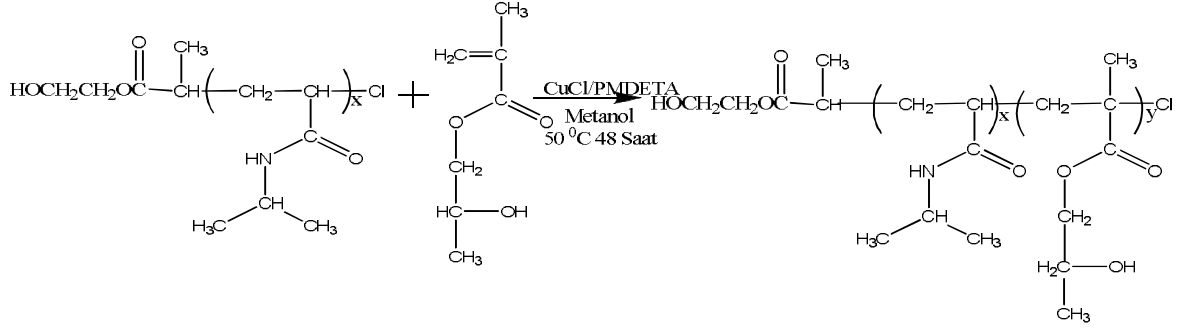
Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.02 g, 0.22 mmol) ile PMDETA (0.04 g, 0.22 mmol) argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine H-PNIPA (1 g) makrobaşılatıcısı ve EMA monomeri (0.25 g, 2.2 mmol) eklendi, 1,4-dioksanda (2 mL) çözüldü. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 90 °C' ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler 24 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.7. H-PNIPA-b-PEMA Sentezi

2.10. H-PNIPA-b-PHPMA Sentezi

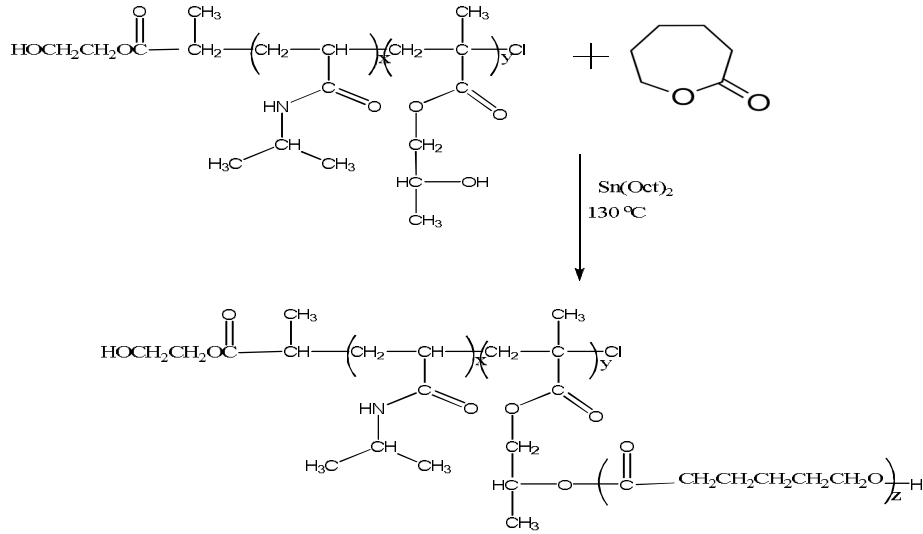
Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.03g, 0.33 mmol) ile PMDETA (0.05 g, 0.33 mmol) argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine H-PNIPA (1.5 g) makrobaşılatıcısı ve HPMA monomeri (0.47 g, 3.3 mmol) eklendi, metanolde (3.5 mL) çözüldü ve çözelti rengi mavi oldu. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 50 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler 48 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.8. PNIPA-b-PHPMA Sentezi

2.11. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL

Polimerizasyon tüpüne H-PNIPA-b-PHPMA (0.6 g) ve ϵ -kaprolakton (0.5g, 4.39 mmol) konuldu ve karıştırıldı. Üzerine diklormetanda çözülmüş 1 damla $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ eklendi, argon gazı geçirildi ve yağ banyosunda 130 °C' de 3 saat reaksiyon devam ettirildi. Elde edilen polimer diklormetanda çözüldü soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.

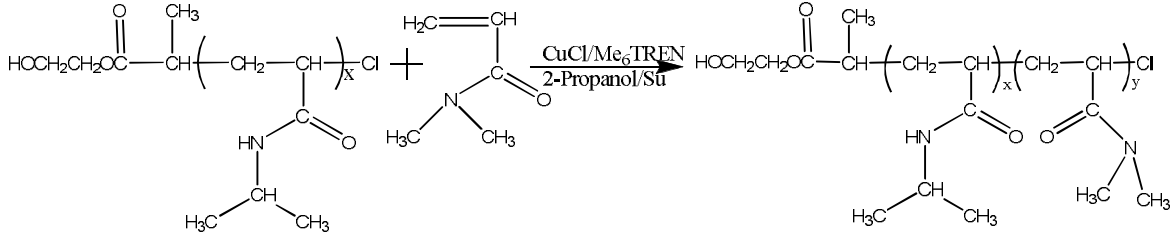


Şekil 2.9. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL Sentezi

2.12. H-PNIPA-b-PDMA Sentezi

Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.066 g, 0.66 mmol) ile Me_6TREN (0.15g, 0.66 mmol) argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine H-PNIPA (3 g) makrobaşılatıcısı ve N-N-dimetilakrilamit monomeri (3.25 g, 33 mmol)

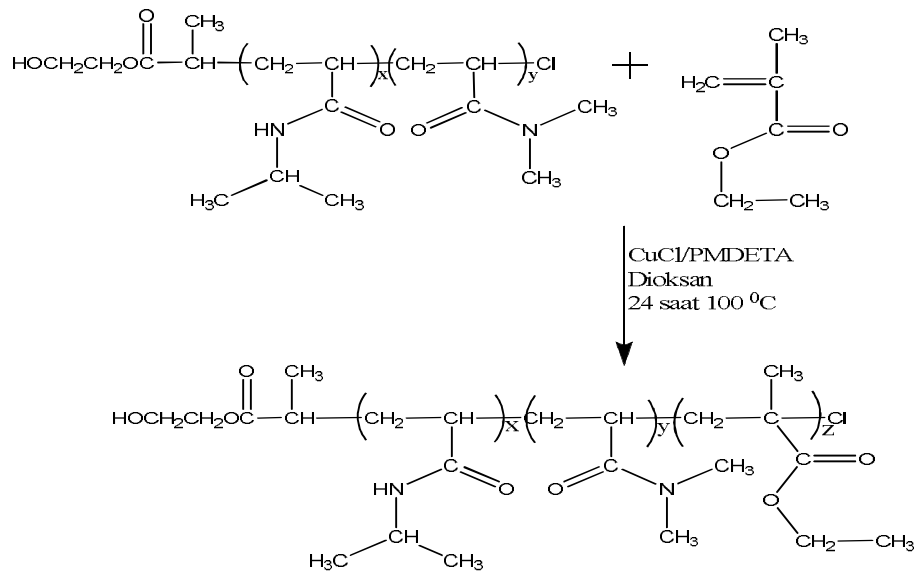
eklendi, propanol (4 mL), su (0.5 mL) karışımında çözüldü ve çözelti rengi yeşil oldu. Yaklaşık 20 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat devam ettirildi. Sentezlenen polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.10. PNIPA-b-PDMA Sentezi

2.13. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA Triblok Sentezi

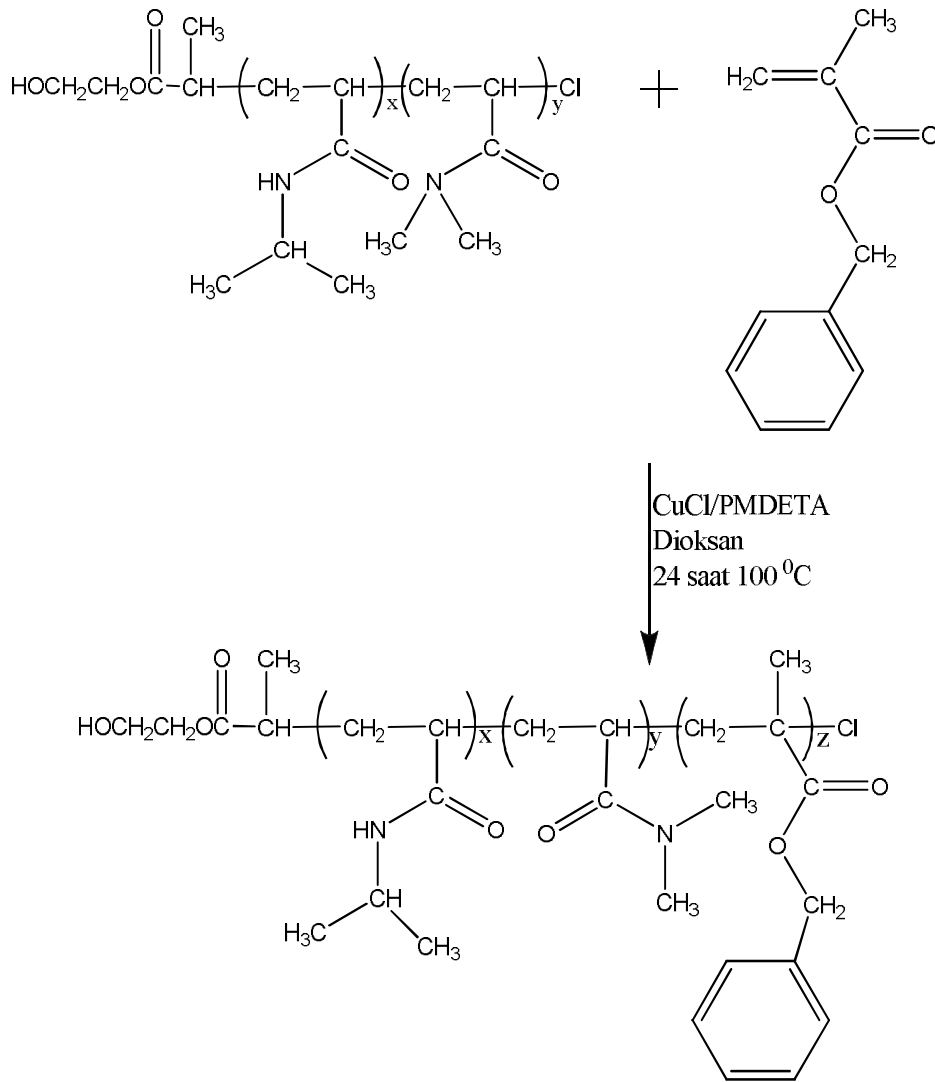
Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.009 g, 0.096 mmol) ile PMDETA (0.017 g, 0.096 mmol) argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine 2 mL dioksanda çözülen H-PNIPA-b-PDMA (0.6 g) makrobaşılatıcısı ve EMA monomeri (0.1 g, 0.96 mmol) eklendi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 100 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler 24 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.11. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA Sentezi

2.14. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA Triblok Sentezi

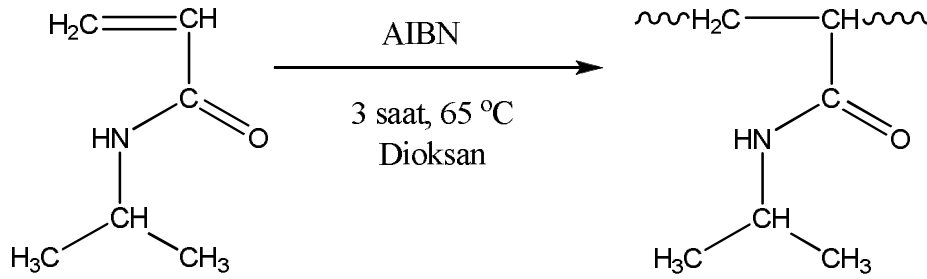
Polimerizasyon tüpünde CuCl (0.011 g, 0.11 mmol) ile PMDETA (0.019 g, 0.11 mmol) argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine 2 mL dioksanda çözülen H-PNIPA-b-PDMA (0.7 g) makrobaşılatıcısı ve BMA monomeri (0.19 g, 1.1 mmol) eklendi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 100 °C' ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler 24 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimer diklormetanda çözüldü, Al₂O₃ kolonundan geçirildi ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.12. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA Sentezi

2.15. Serbest Radikal Polimerizasyon Metodu İle PNIPA Homopolimeri Sentezi

Polimerizasyon tüpüne NIPA monomeri (1.2g, 8.84 mmol) konuldu, dioksanda (1.5 mL) çözüldü ve AIBN (0.088 mmol, 0.015 g) başlatıcısı eklendi, 10 dakika argon gazı geçirildi. Yağ banyosunda 65 °C’ de 3 saat polimerizasyon devam ettirildi. Polimer diklormetanda çözüldü ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C’ de 24 saat kurutuldu.



Şekil 2.13. PNIPA Sentezi

2.16. P(NIPA-ko-THMMA20) Sentezi

NIPA (1 g, 8.84 mmol) monomeri ve N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit (0.387 g, 2.21 mmol) monomeri polimerizasyon tüpünde etanol (1.5 mL) ve saf su (0.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.055 g, w/w % 4) başlatıcısı eklendi. Çözelti 20 dakika argon gazından geçirildi. Polimerizasyona yağ banyosunda 75 °C’ de 3 saat süreyle devam edildi. Polimer etanolde çözüldü ve soğuk dietileterde çöktürüldü. N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit monomeri dietileterde çözünmediğinden reaksiyona girmemiş monomeri polimerden ayırmak için polimer sıcak etanolde çözüldü ve buzlukta soğutuldu, ardından süzülde ve dietil eterde polimer çöktürüldü. 40 °C’ de 24 saat kurutuldu. P(NIPA-ko-THMMA) sentezi şekil 2.14’ de gösterilmiştir.

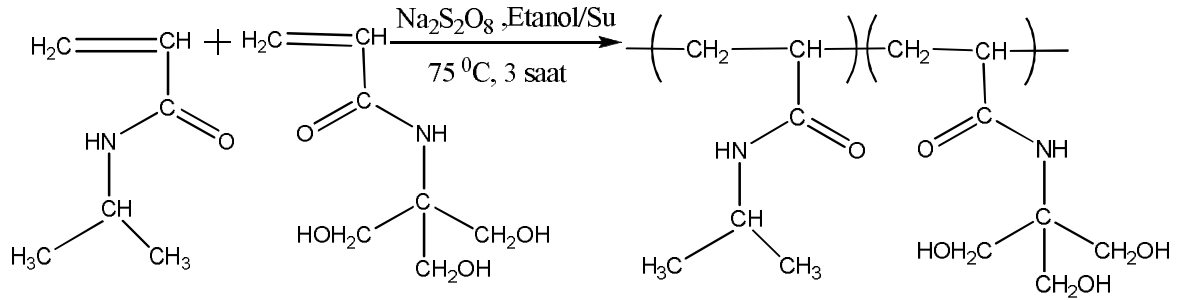
2.17. P(NIPA-ko-THMMA10) Sentezi

NIPA (1.2g, 10.6 mmol) monomeri ve N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit (0.206 g, 1.18 mmol) monomeri polimerizasyon tüpünde etanol (1.5 mL) ve saf su (0.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.056g, w/w % 4) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20

dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon yağ banyosunda 75 °C' de 3 saat devam ettirildi. Diğer işlemler 2.16' daki gibi yapıldı.

2.18. P(NIPA-ko-THMMA5) Sentezi

NIPA (1.3g, 11.48 mmol) monomeri ve N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamid (0.105 g, 0.604 mmol) monomeri polimerizasyon tüpünde etanol (1.5 mL) ve saf su (0.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine Na₂S₂O₈ (0.056 g, w/w % 4) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyona yağ banyosunda 75 °C' de 3 saat süreyle devam edildi. Diğer işlemler 2.16' deki gibi yapıldı.



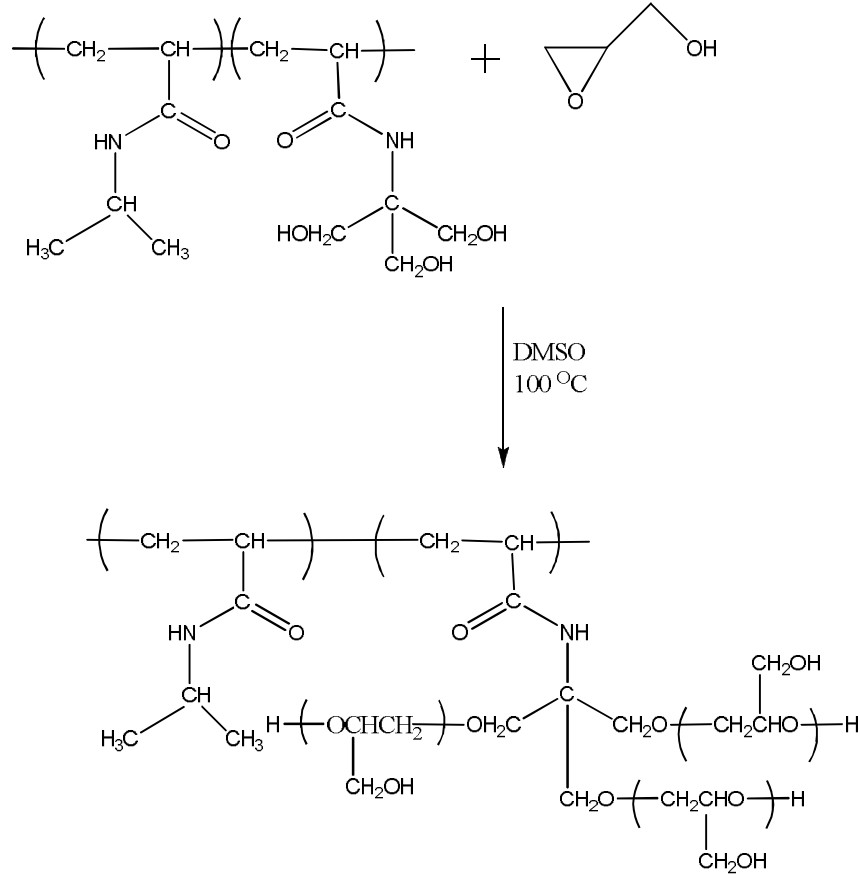
Şekil 2.14. P(NIPA-ko-THMMA) Sentezi

2.19. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL9 Sentezi

Reaksiyon tüpünde PNIPA-ko-PTHMMAA10 (0.45 g, 0.4 mmol OH' lı birim) kopolimeri ve glisidol (0.8 g, 10.8 mmol (Her OH' lı birimin 9 katı)) DMSO' da (0.3 mL) çözüldü. Reaksiyon 100 °C' de 20 saatte tamamlandı. Reaksiyon sonunda beyaz renkli olan polimer kahverengiye dönüştü. Polimer etil alkolde çözüldü ve soğuk dietil eterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL sentezi şekil 2.15' de gösterilmiştir.

2.20. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL1 Sentezi

Reaksiyon tüpünde P(NIPA-ko-PTHMMAA10) (0.15g, 0.12 mmol OH' lı birim) kopolimeri ve glisidol (0.03g, 0.36 mmol (Her OH' lı birimin 1 katı)) DMSO' da (0.3 mL) çözüldü. Reaksiyon 100 °C' de 1 saatte tamamlandı. Diğer işlemler 2.19' daki gibi yapıldı.



Şekil 2.15. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL Sentezi

2.21. P(NIPA-ko-AMPS20) Sentezi

Polimerizasyon tüpünde NIPA (1 g, 8.84 mmol) monomeri ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) (0.458 g, 2.21 mmol) monomeri su (1 mL) ve etanol (2.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.145g, w/w % 10) başlatıcısı eklendi. Çözültiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon yağ banyosunda 65 °C' de 20 saatte yapıldı. Polimer etanolde çözüldü ve soğuk dietileterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat kurutuldu.

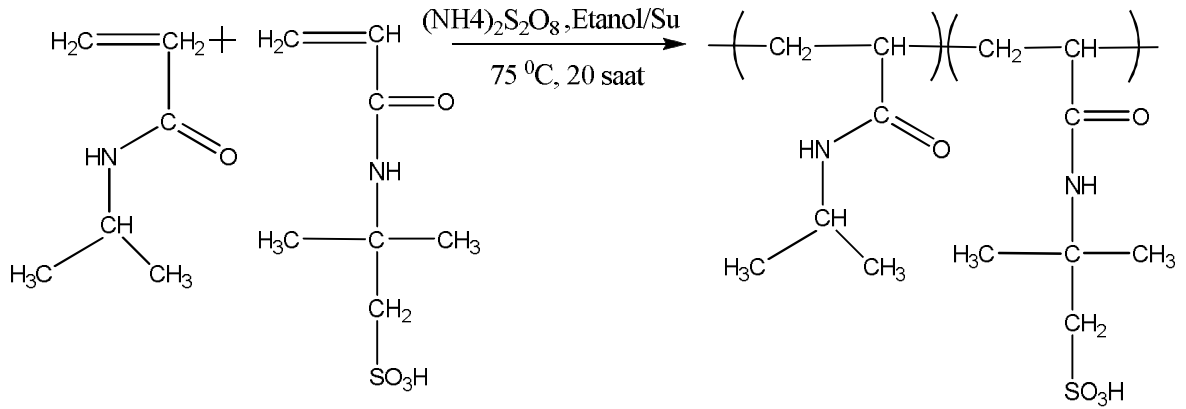
2.22. P(NIPA-ko-AMPS10) Sentezi

Polimerizasyon tüpünde NIPA (1.2 g, 10.6 mmol) monomeri ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) (0.24 g, 1.178 mmol) monomeri su (1 mL) ve etanol

(2.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.144g, w/w % 10) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon yağ banyosunda $65\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 saatte yapıldı. Diğer işlemler 2.21' deki gibi yapıldı.

2.23. P(NIPA-ko-AMPS5) Sentezi

Polimerizasyon tüpünde NIPA (1.3 g, 11.48 mmol) monomeri ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), (0.125 g, 0.604 mmol) monomeri su (1 mL) ve etanol (2.5 mL) karışımında çözüldü, üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.142 g, w/w % 10) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon yağ banyosunda $65\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 saatte yapıldı. Diğer işlemler 2.21' deki gibi yapıldı.



Şekil 2.16. P(NIPA-ko-AMPS) Sentezi

2.24. P(NIPA-ko-VBC20) Sentezi

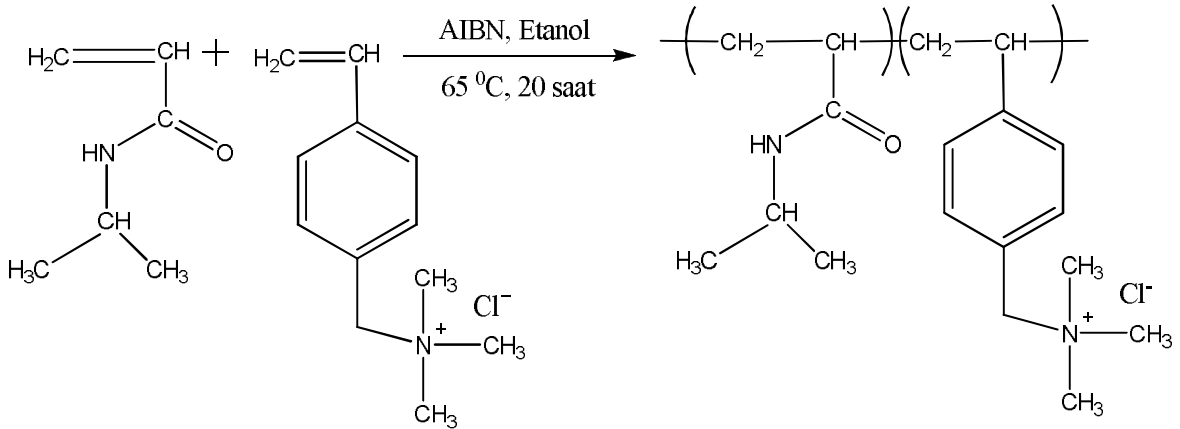
NIPA monomeri (1 g, 8.84 mmol) ve vinilbenziltrimetilamonyum klorür (VBC) (0.467, 2.21 mmol) monomeri etanolde (3 mL) çözüldü ve üzerine AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon $65\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 saatte gerçekleştirildi. Polimer etanolde çözüldü ve soğuk dietileterde çöktürüldü, $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat süreyle kurutuldu.

2.25. P(NIPA-ko-VBC10) Sentezi

NIPA monomeri (1.2 g, 10.6 mmol) ve vinilbenziltrimetilamonyum klorür (VBC) (0.376 g, 1.178 mmol) monomeri etanolde (3 mL) çözüldü ve üzerine AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon 65 °C' de 20 saatte gerçekleştirildi. Diğer işlemler 2.24' deki gibi yapıldı.

2.26. P(NIPA-ko-VBC5) Sentezi

NIPA monomeri (1.3 g, 11.48 mmol) ve vinilbenziltrimetilamonyum klorür (VBC) (0.127 g, 0.604 mmol) monomeri etanolde (3 mL) çözüldü ve üzerine AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon 65 °C' de 20 saatte gerçekleştirildi. Diğer işlemler 2.24' deki gibi yapıldı.



Şekil 2.17. P(NIPA-ko-VBC) Sentezi

2.27. P(NIPA-ko-DMAPMA20) Sentezi

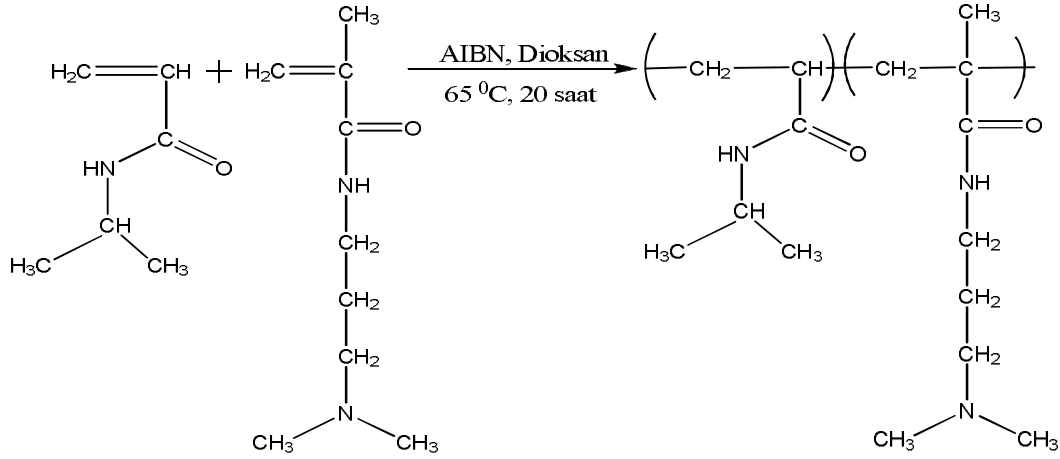
Polimerizasyon tüpünde NIPA (1 g, 8.84 mmol) monomeri ve N-[3(dimetilaminopropil)]metakrilamit (0.376 g, 2.21 mmol) monomeri, dioksanda (2.5 mL) çözüldü ve AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon 65 °C' de 20 saatte gerçekleştirildi. Polimer diklormetanda çözüldü ve soğuk dietileterde çöktürüldü, 40 °C' de 24 saat süreyle kurutuldu.

2.28. P(NIPA-ko-DMAPMA10) Sentezi

Polimerizasyon tüpünde NIPA (1 g, 8.84 mmol) monomeri ve N-[3(dimetilaminopropil)]metakrilamit (0.376 g, 2.21 mmol) monomeri, dioksanda (2.5 mL) çözüldü ve AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon 65 °C’ de 20 saatte gerçekleştirildi. Diğer işlemler 2.27’ deki gibi yapıldı.

2.29. P(NIPA-ko-DMAPMA5) Sentezi

Polimerizasyon tüpünde NIPA (1 g, 8.84 mmol) monomeri ve N-[3(dimetilaminopropil)]metakrilamit (0.376 g, 2.21 mmol) monomeri, dioksanda (2.5 mL) çözüldü ve AIBN (0.02 g, molce % 1) başlatıcısı eklendi. Çözeltiden 20 dakika argon gazı geçirildi. Polimerizasyon 65 °C’ de 20 saatte gerçekleştirildi. Diğer işlemler 2.27’ deki gibi yapıldı.



Şekil 2.18. P(NIPA-ko-DMAPMA) Sentezi

2.30. Polimerlerin Termal Ölçümleri

Sentezlenen bütün polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C’ ye kadar ısıtıldı. Polimerlerin camsı geçiş

sıcaklıkları (T_g) DSC ölçümleri ile belirlendi. Polimer örnekleri azot atmosferi altında 5 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 200 °C' ye kadar ısıtıldı.

2.31. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen bütün polimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için polimerler diskhaline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedansanalizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans değerleri ölçüldü ve polimerlerin dielektrik sabitleri hesaplandı.

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m²) ε: Dielektrik sabiti C: Numunenin kapasitansı
DF: Dielektrik kaybı faktörü ε₀: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² J⁻¹C²m⁻¹)
d: Numunenin çapı (m) ε'': Dielektrik kayıp

2.32. Polimerlerin Termal Duyarlı Davranışının İncelenmesi

Sentezlenen polimerlerin düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve vizkozimetre ile ölçüldü.

2.32.1. UV-Görünür bölge Spektrofotometresi İle LCST' nin Tayin Edilmesi

0.01 g polimer 5 mL saf suda çözüldü (2 mg/mL) ve homojen renksiz çözelti elde edildi. Çözelti ısıtıldı ve sıcaklığa karşılık UV-görünür bölge spektrofotometresi ile geçirgenliği ölçüldü. Geçirgenliğin % 50 olduğu andaki sıcaklık LCST olarak kabul edildi [25,26].

2.32.2. Türbidimetre İle LCST' nin Tayin Edilmesi

0.01 g polimer 5 mL saf suda çözüldü (2 mg/mL) ve homojen renksiz çözelti elde edildi. Çözelti ısıtıldı ve sıcaklığa karşılık türbidimetre ile bulanıklığı ölçüldü. Bulanıklık sıcaklıkla arttı ve belirli sıcaklıkta sabit kaldı. Bulanıklığın arttığı sıcaklık LCST olarak kabul edildi [54].

2.32.3. Viskozimetre İle LCST' nin Tayin Edilmesi

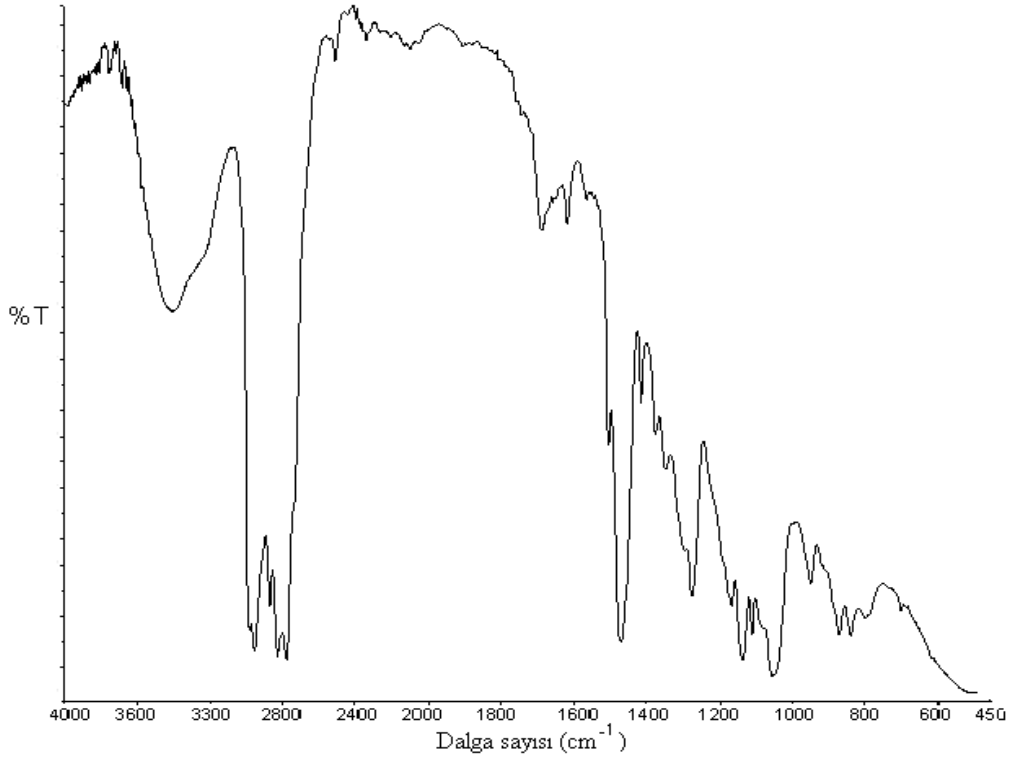
Ubbelohde viskozimetresi ile ölçümler yapıldı. Saf suyun farklı sıcaklıklardaki akış süresi bulundu (t_0). 0.3 g polimer 15 mL suda çözüldü (2 mg/mL) ve farklı sıcaklıklardaki akış süresi bulundu (t). İndirgenmiş viskozite aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{(t/t_0) - 1}{C}$$

3. BULGULAR

3.1. Tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆TREN) karakterizasyonu

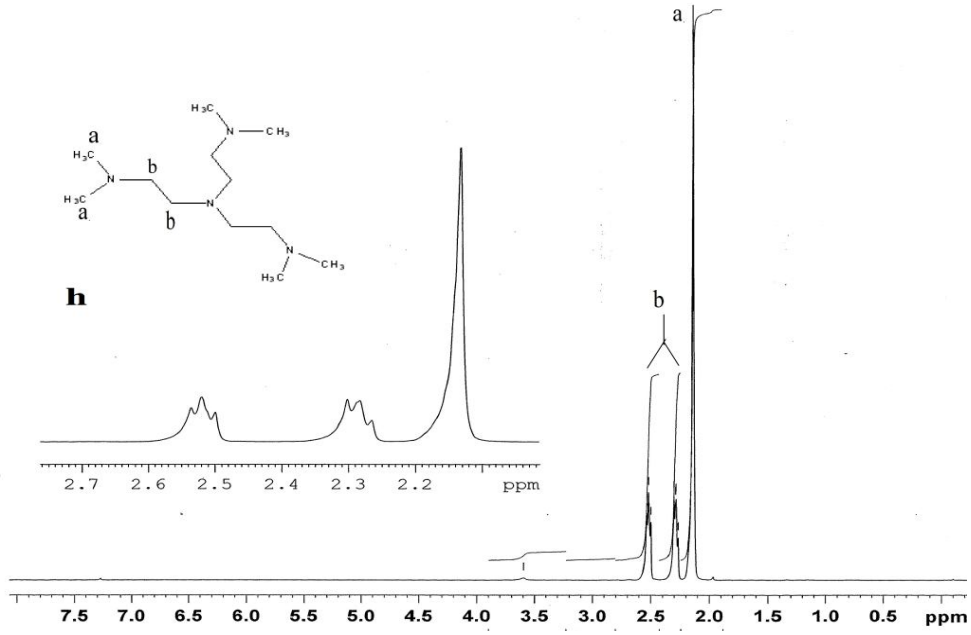
Me₆TREN ATRP ligandının FT-IR Spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirilmesi Tablo 3.1’de, ¹H-NMR Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Me₆TREN’ nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmde)

Tablo 3.1. Me₆TREN’ nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1040-1124	C-N gerilmesi
1404	CH ₃ -N
1463	Alifatik C-H eğilmesi
2856-2941	Alifatik C-H gerilmesi



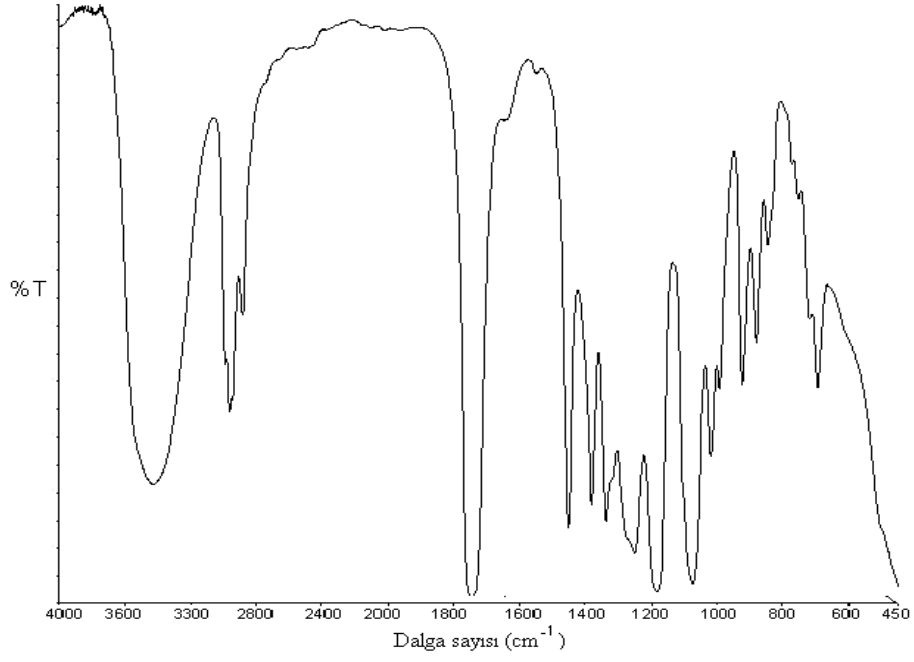
Şekil 3.2. Me₆TREN ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.2. Me₆TREN' nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
2.1	-CH ₃ protonları
2.3	-CH ₂ -N protonları
2.5	-CH ₂ -N protonları

3.2. 2-Hidroksietil 2-klorpropionat (H-CP)' nin karakterizasyonu

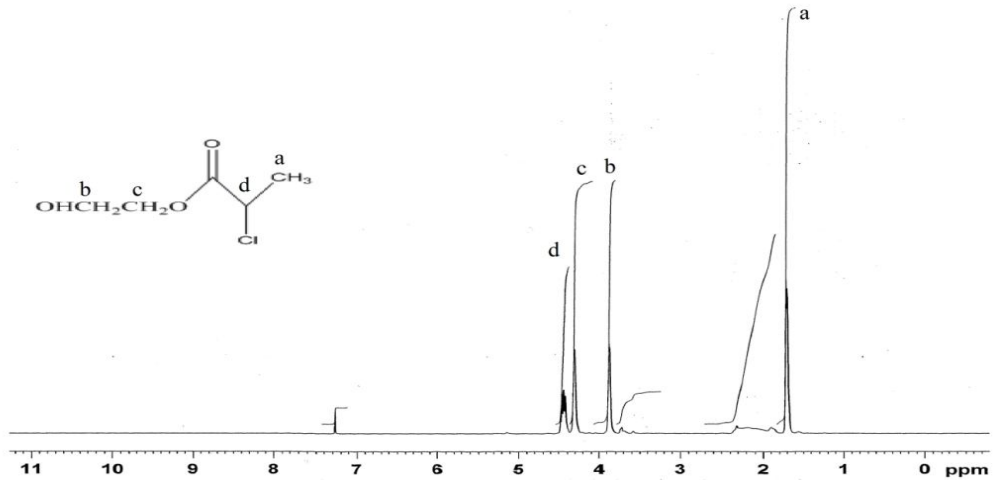
H-CP' nin FT-IR spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirilmesi Tablo 3.3' de, ¹H-NMR Şekil 3.4 ve değerlendirilmesi Tablo 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3. H-CP 'nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)

Tablo 3.3. H-CP 'nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
694	CH-Cl gerilmesi
1450	Alifatik C-H eğilmesi
1740	-OC=O (ester karbonili)
2881-2957	Alifatik C-H gerilmesi
3427	OH gerilmesi



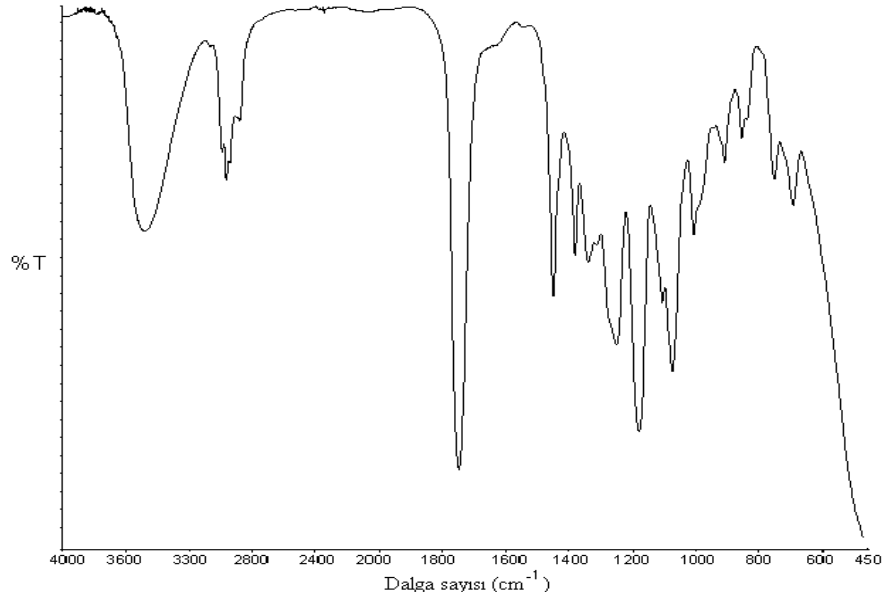
Şekil 3.4. H-CP' nin ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.4. H-CP' nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.55	-CH ₃ protonları
3.8	-CH ₂ -O- protonları
4.3	O=C-O-CH ₂ protonları
4.4	-CH-Cl protonu

3.3. Glisidil 2-Klorpropiyonat (G-CP)' in karakterizasyonu

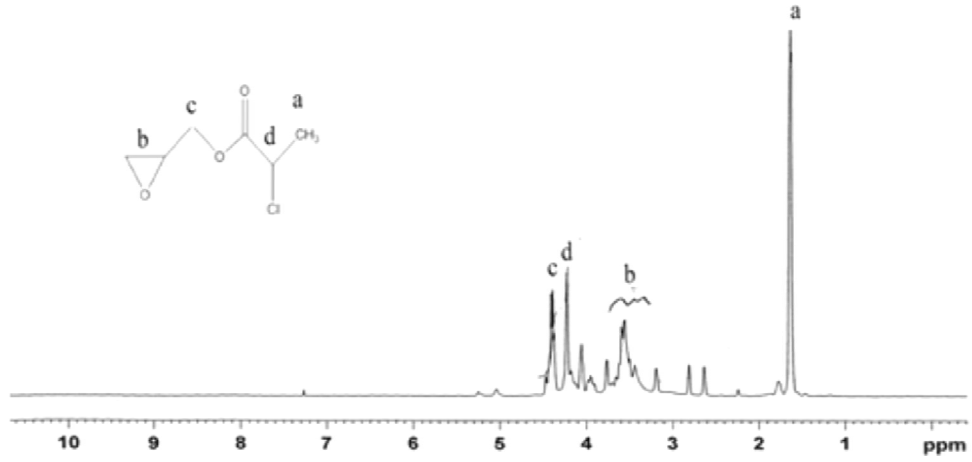
G-CP' nin FT-IR spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirilmesi Tablo 3.5' de, ¹H-NMR Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5. G-CP 'nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.5. G-CP 'nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
694	CH-Cl
910	Asimetrik halka gerilmesi
835	Epoksit C-H eğilmesi
1250	Simetrik halka gerilmesi
1450	Alifatik C-H eğilmesi
1740	-OC=O (ester karbonili)
2881-2957	Alifatik C-H gerilmesi



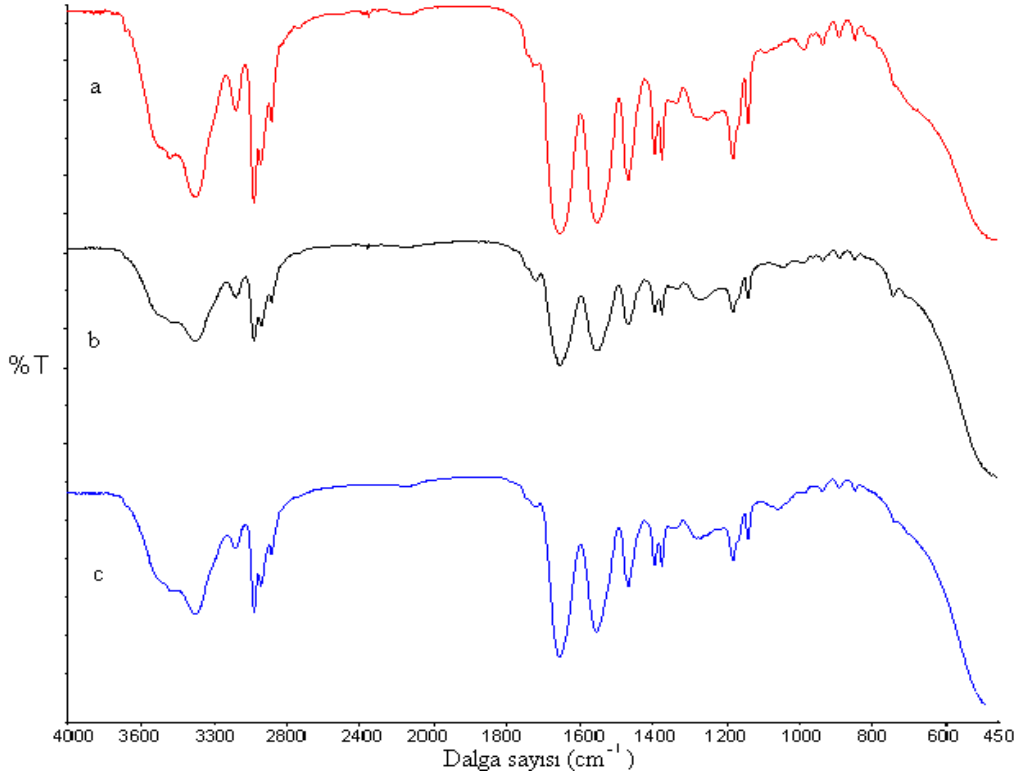
Şekil 3.6. G-CP' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.6. G-CP' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.6	-CH ₃ protonları
3.2-3.6	Epoksit halka protonları
4.3	O=C-O-CH ₂ protonları
4.4	-CH-Cl protonu

3.4. ATRP Yöntemi ile hazırlanan farklı uç gruplu PNIPA karakterizasyonu

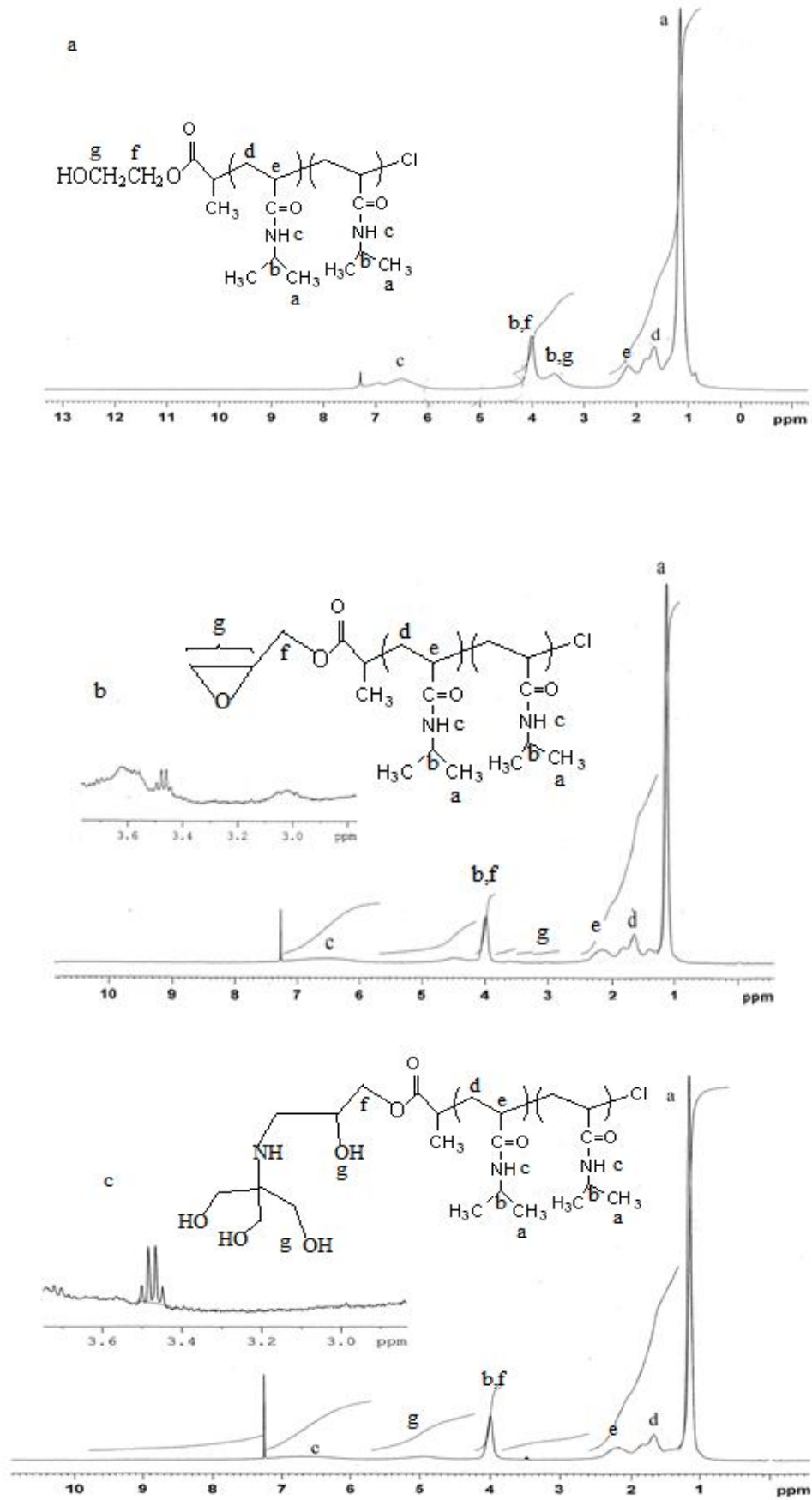
Farklı uç gruplara sahip PNIPA' nın FT-IR spektrumları Şekil 3.7 ve değerlendirilmesi Tablo 3.7' de, $^1\text{H-NMR}$ Şekil 3.8 ve değerlendirilmesi Tablo 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.7. a) H-PNIPA b) G-PNIPA c) TRİZMA-PNIPA FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmde)

Tablo 3.7. Farklı uç gruplara sahip PNIPA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1367 ve 1387	İzopropil -CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1650	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1717	-C=O gerilmesi (ester karbonili) (uç grup)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3296	-NH gerilmesi



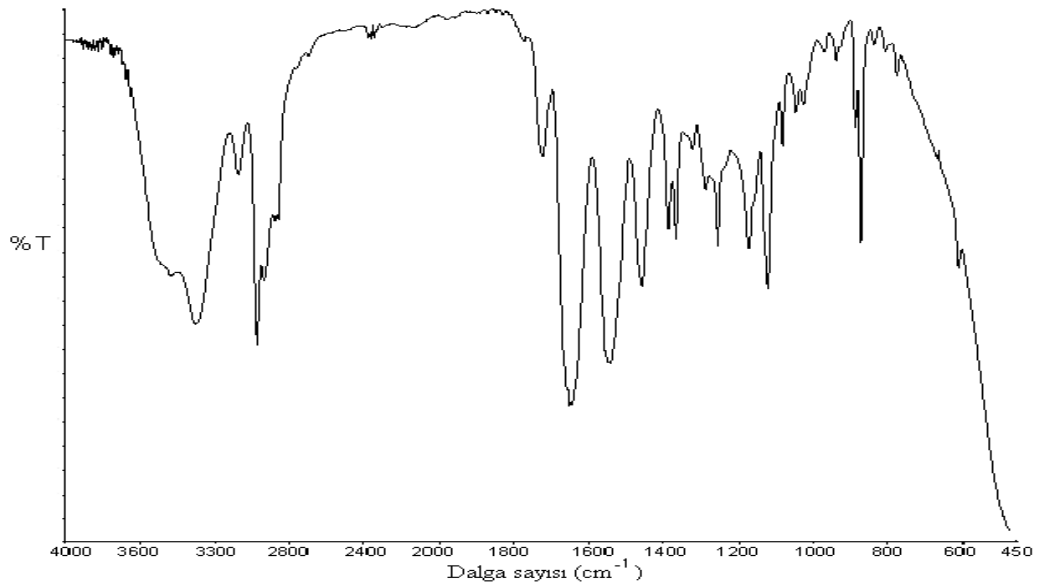
Şekil 3.8. a) H-PNIPAA b) G-PNIPAA c) TRIZMA-PNIPAA ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.8. PNIPA'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.15	-CH ₃ protonları
1.50-1.80	Ana zincirdeki -CH ₂ protonları
2.00-2.13	Ana zincirdeki -CH protonları
3.0-3.6	Epoksit halka protonları (G-PNIPA)
3.5-3.8	CH ₂ -O protonları (H-PNIPA)
4.01	-CH protonu
4.91 (yayvan)	-OH protonu (TRİZMA-PNIPA)
6.49 (yayvan)	-NH protonu

3.5. H-PNIPA-b-PEMA karakterizasyonu

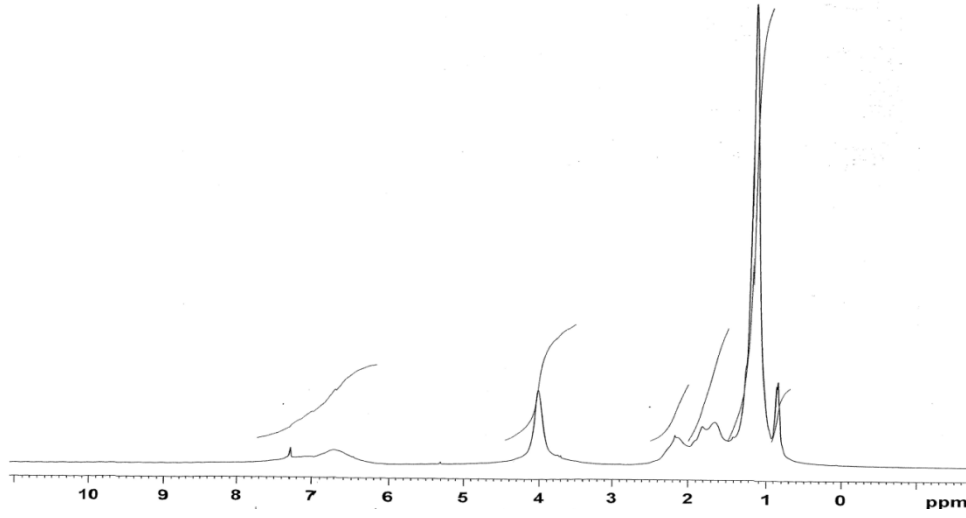
H-PNIPA-b-PEMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirilmesi Tablo 3.9'da, ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.10 ve değerlendirmesi Tablo 3.10'da, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.11 ve değerlendirmesi Tablo 3.11'de verilmiştir



Şekil 3.9. H-PNIPA-b-PEMA'nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)

Tablo 3.9. H-PNIPA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

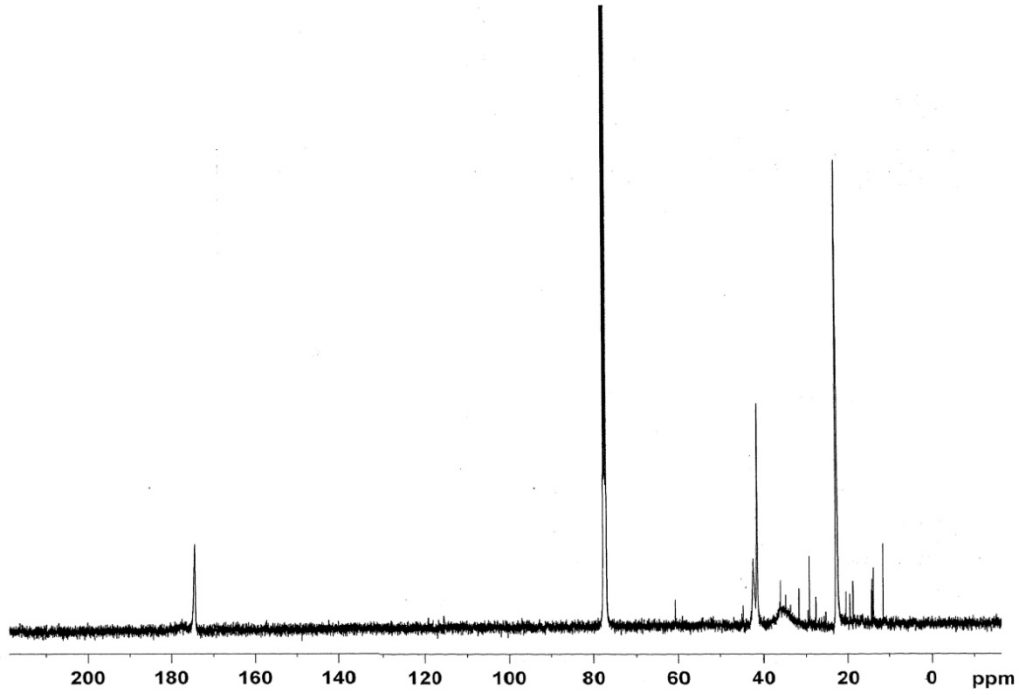
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1367 ve 1387	İzopropil –CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1650	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1730	-C=O gerilmesi (ester karbonili)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3296	-NH gerilmesi



Şekil 3.10. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.10. H-PNIPA-b-PEMA' nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
0,85	-C-CH ₃ protonları (EMA birimi)
1.14	-CH ₃ protonları (NIPA birimi ve EMA birimi)
1.65-1.79	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
2.17	Ana zincirdeki –CH protonları
4.04	-CH protonu (NIPA birimi), O-CH ₂ protonları (EMA birimi)
6.68 (yayvan)	-NH protonu (NIPA birimi)



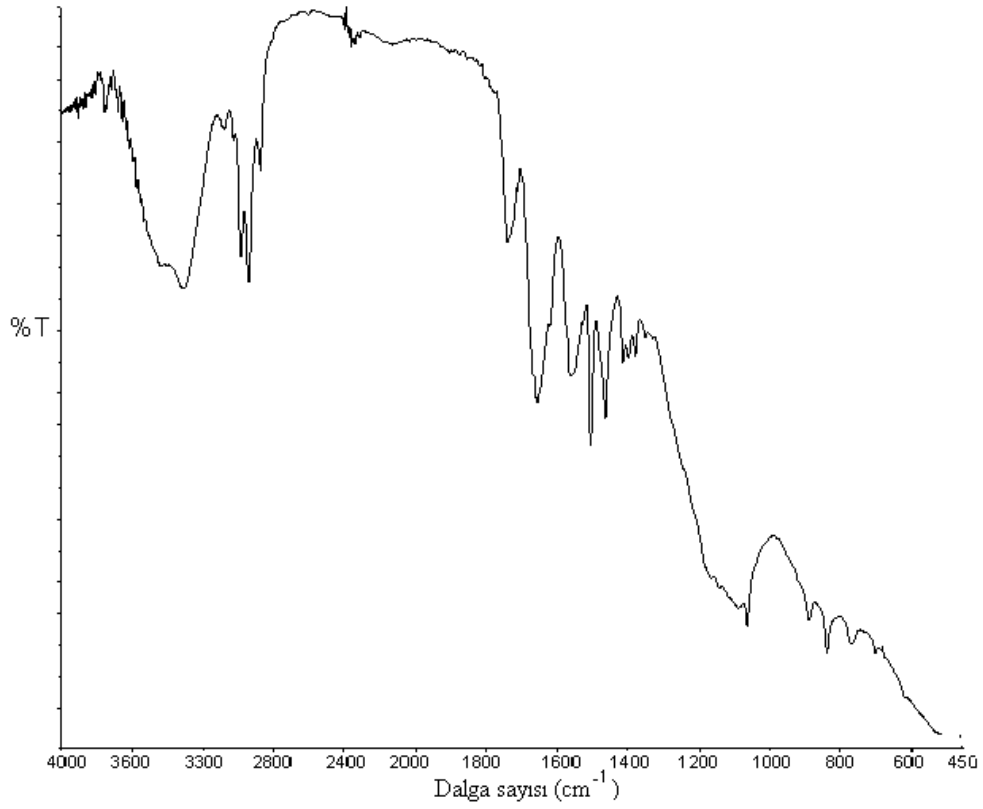
Şekil 3.11. H-PNIPA-b-PEMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.11. H-PNIPA-b-PEMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
13.91	- CH_3 karbonu (EMA birimi)
22.78	- CH_3 karbonu (PNIPA birimi)
25.18	- $\text{CH}_3\text{-C}$ karbonu (EMA birimi)
31.9	Ana zincirdeki- CH_2 - karbonu
36,69	Ana zincirdeki- CH - karbonu
41.25	- CH karbonu (PNIPA birimi)
42.45	Ana zincirdeki - C - karbonu
174	$\text{C}=\text{O}$ karbonil karbonu

3.6. H-PNIPA-b-PHPMA karakterizasyonu

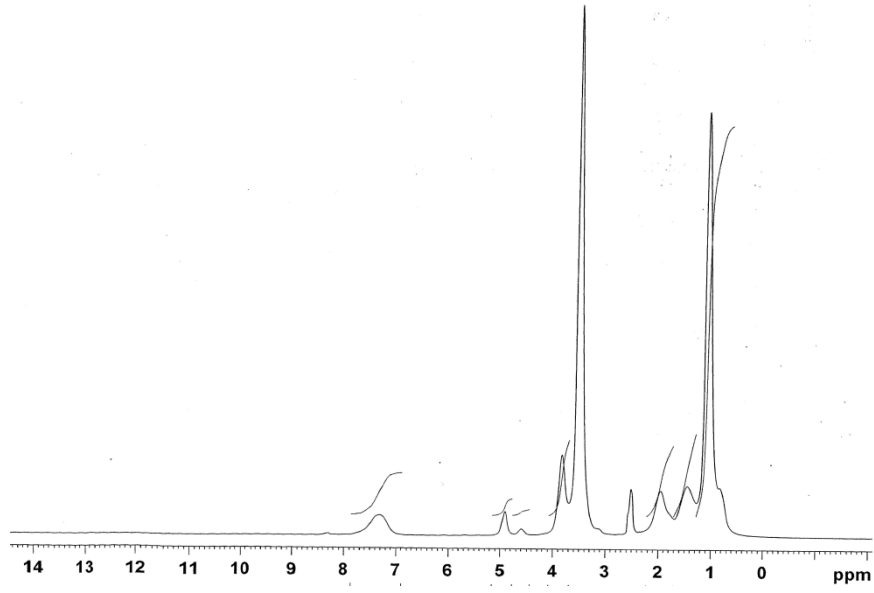
H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumu Şekil 3.12 ve değerlendirilmesi Tablo 3.12'de, ^1H -NMR Şekil 3.13 ve değerlendirilmesi Tablo 3.13' de, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.14 ve değerlendirilmesi Tablo 3.14' de verilmiştir.



Şekil 3.12. H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.12. H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

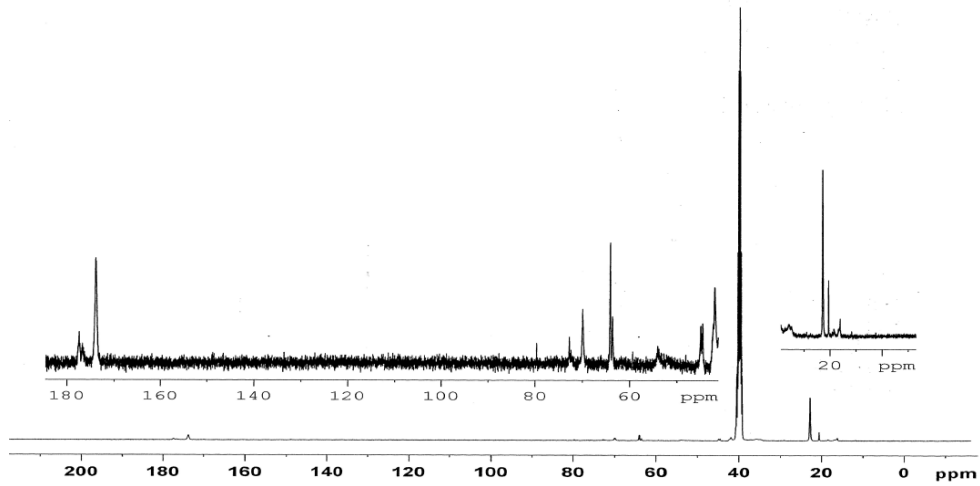
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil –CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1650	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1730	-C=O gerilmesi (ester karbonili)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi, OH gerilmesi



Şekil 3.13. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ^1H -NMR spektrumu (d_6 -DMSO)

Tablo 3.13. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
0.79	C-CH ₃ protonu (HPMA birimi)
1.04	-CH ₃ protonu (NIPA birimi)
1.60	Ana zincirdeki -CH ₂ protonları
1.95	Ana zincirdeki -CH protonu
2.51	Çözücü
3.48	-CH-OH (HPMA birimi)
3.83	-CH protonu (NIPA birimi), O-CH ₂ (HPMA birimi)
4.70-4.90	-OH protonu (HPMA birimi)
7.30 (yayvan)	-NH protonu



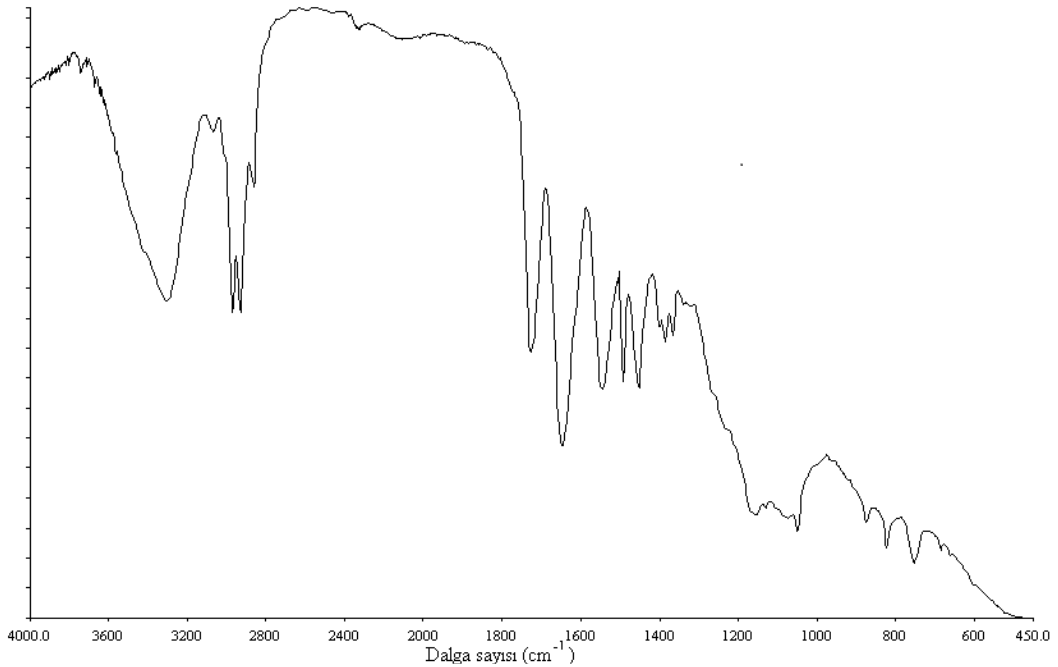
Şekil 3.14. H-PNIPA-b-PHPMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu (d_6 -DMSO)

Tablo 3.14. H-PNIPA-b-PHPMA' nin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
18.52	- CH_3 karbonu (HPMA birimi)
22.75	- CH_3 karbonu (PNIPA birimi)
35.88-39.91	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ karbonları
40.12	-CH karbonu (PNIPA birimi)
54.08	-CH-OH karbonu (HPMA birimi)
64.05	-O- CH_2 karbonu (HPMA birimi)
173.87	C=O amit karbonil karbonu (NIPA birimi)
177.41	C=O ester karbonil karbonu (HPMA birimi)

3.7. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL Karakterizasyonu

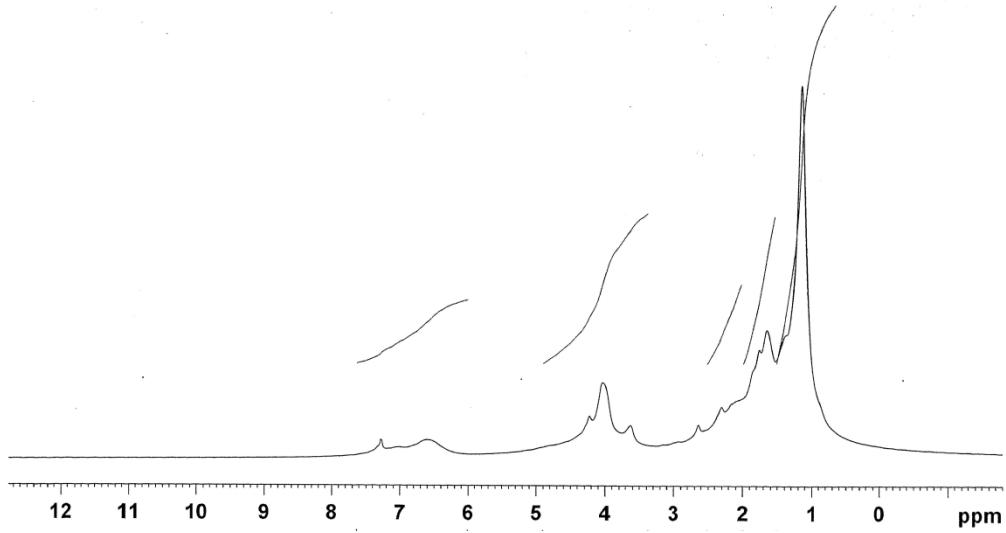
H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumu Şekil 3.15 ve değerlendirilmesi Tablo 3.15'de, ^1H NMR Şekil 3.16 ve değerlendirmesi Tablo 3.16'da, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.17 ve değerlendirmesi Tablo 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.15. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.15. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumu değerlendirmesi

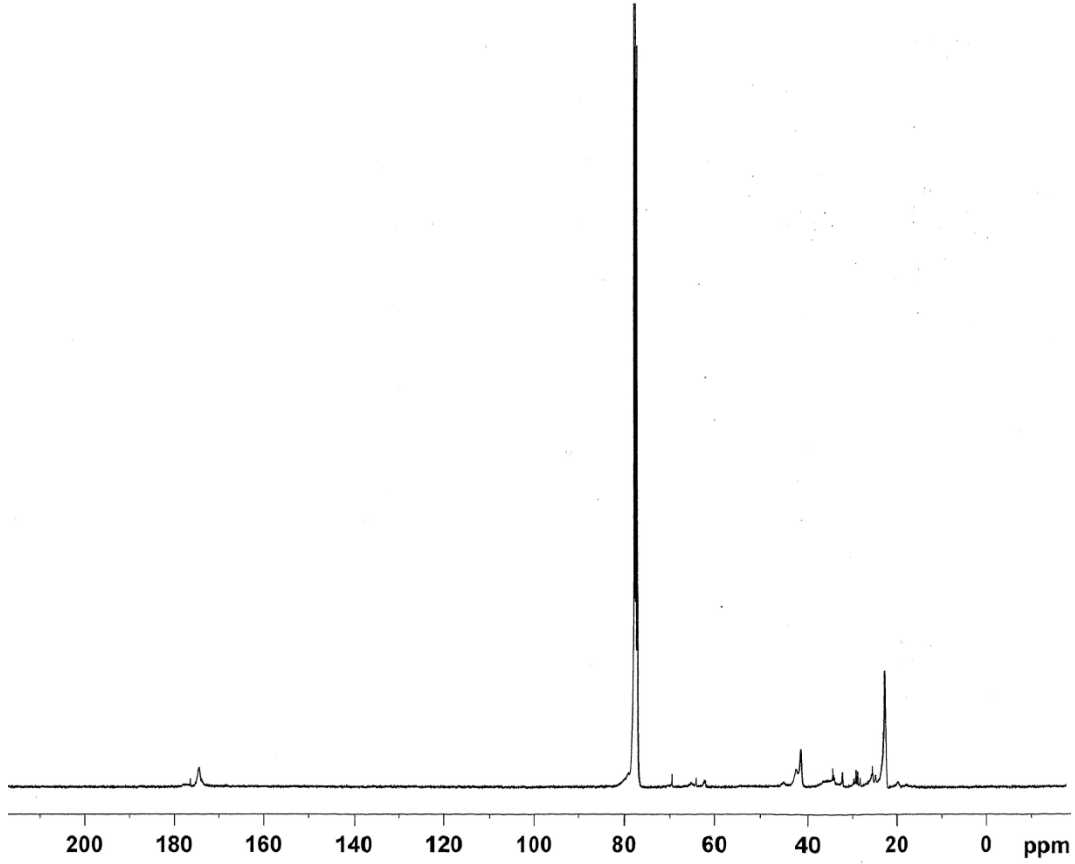
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1000-1200	C-O gerilmesi
1386 ve 1367	İzopropil –CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1650	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1730	-C=O gerilmesi (ester karbonili)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi, OH gerilmesi



Şekil 3.16. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.16. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.14	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.40-1.80	-CH ₂ protonları (CL birimi)
2.33	O=C-CH ₂ protonları (CL birimi)
3.66	-CH-O- protonları
4.08	-CH protonu (PNIPA birimi)
6.59 (yayvan)	-NH protonu



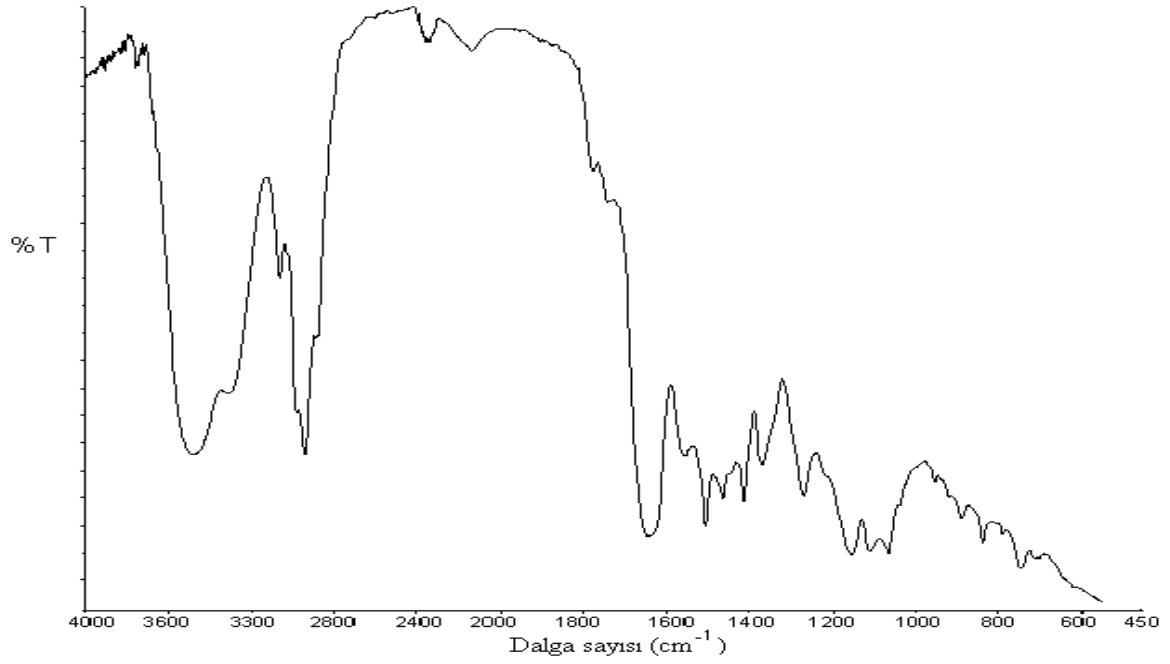
Şekil 3.17. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ^{13}C -NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.17. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
18.52	- CH_3 karbonu (HPMA birimi)
22.91	- CH_3 karbonu (PNIPA birimi)
25.71-35.29	CH_2 protonları (PCL birimi)
42.54	-CH karbonu (PNIPA birimi)
65.21	-O- CH_2 karbonu (HPMA birimi)
174.60	$\text{C}=\text{O}$ amit karbonil karbonu (NIPA birimi)
177.41	$\text{C}=\text{O}$ ester karbonil karbonu

3.8. H-PNIPA-b-PDMA karakterizasyonu

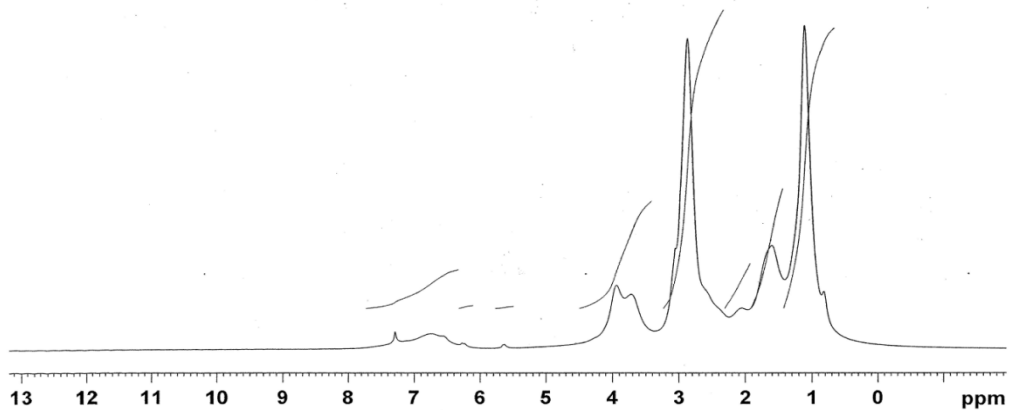
H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumu Şekil 3.18 ve değerlendirilmesi Tablo 3.18'de, ^1H -NMR Şekil 3.19 ve değerlendirilmesi Tablo 3.19'da, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.20 ve değerlendirilmesi Tablo 3.20' de verilmiştir.



Şekil 3.18. H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.18. H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

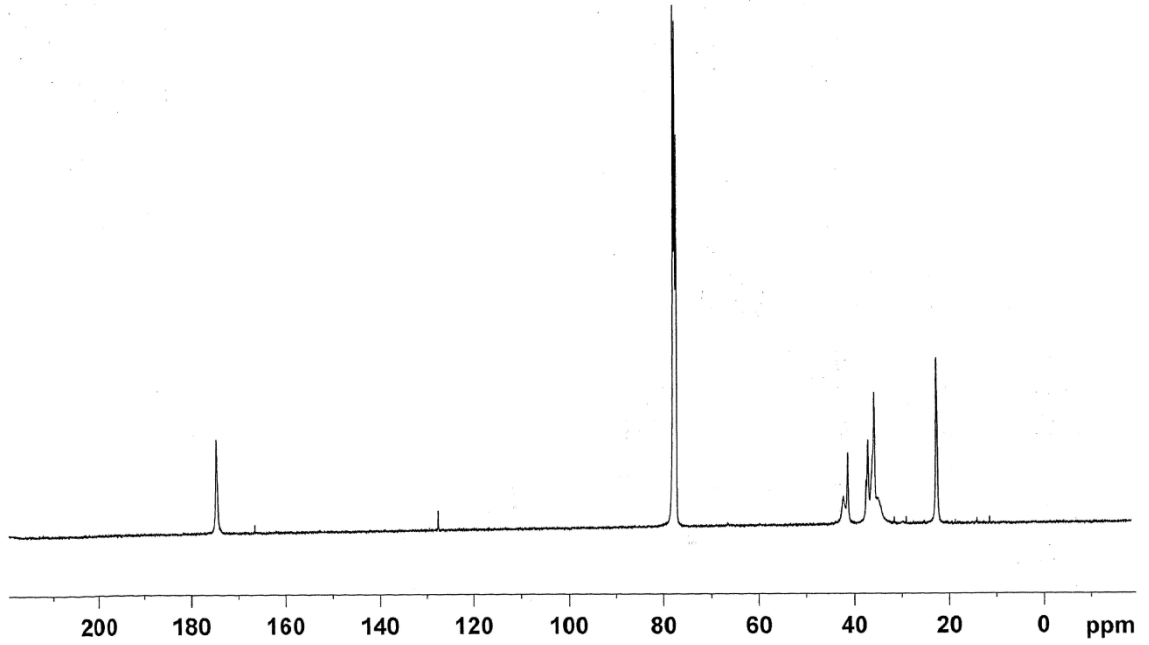
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1638	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi



Şekil 3.19. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.19. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.14	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.65	Ana zincirdeki -CH ₂ - protonları
2.08	Ana zincirdeki -CH- protonu
2.86	N-CH ₃ protonları (DMA birimi)
3.71-3.94	-CH protonu (NIPA birimi)
6.76 (yayvan)	-NH protonu



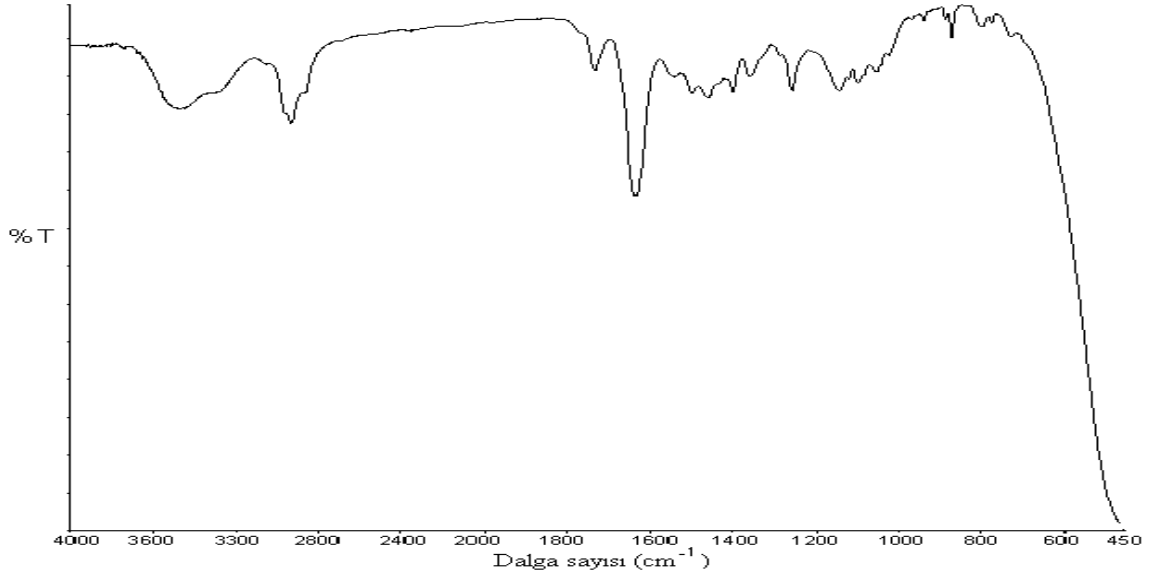
Şekil 3.20. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹³C-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.20. H-PNIPA-b-PDMA' nın ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22.63	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
37.09	N-CH ₃ karbonu (DMA birimi)
34.85-37.09	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
42.62	-CH karbonu (NIPA birimi)
166.79	C=O amit karbonil karbonu (DMA birimi)
174	C=O amit karbonil karbonu (NIPA birimi)

3.9. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA karakterizasyonu

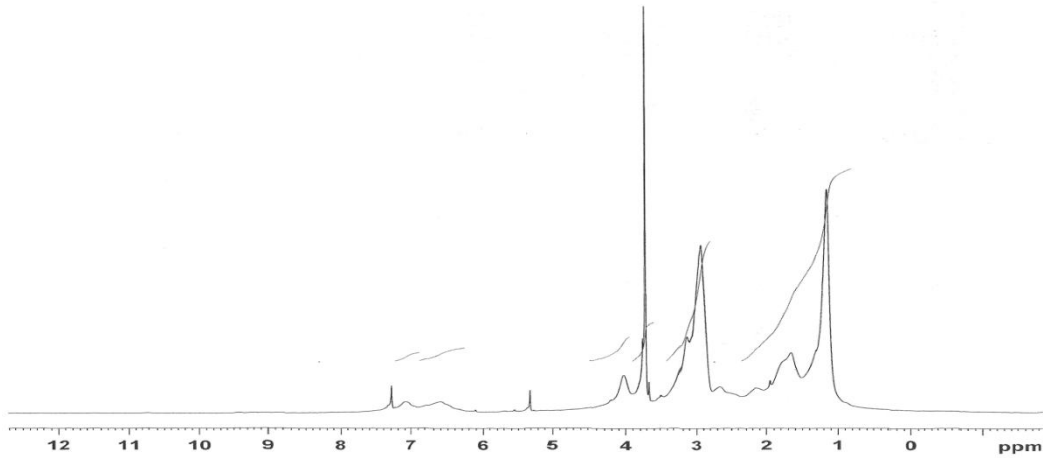
H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu Şekil 3.21 ve değerlendirilmesi Tablo 3.21'de, ¹H-NMR Şekil 3.22 ve değerlendirilmesi Tablo 3.22'de, ¹³C-NMR Şekil 3.23 ve değerlendirilmesi Tablo 3.23' de verilmiştir.



Şekil 3.21. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)

Tablo 3.21. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

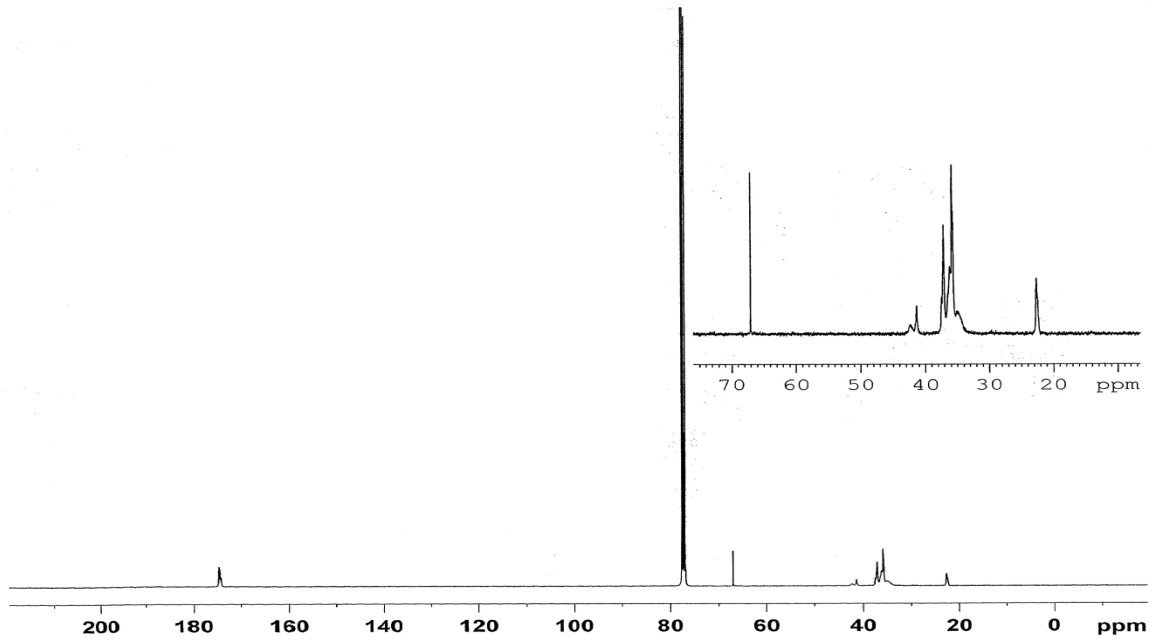
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1638	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1732	-C=O gerilmesi (ester karbonili)
2972-2875	CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi



Şekil 3.22. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.22. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.14	-CH ₃ protonu (NIPA birimi)
1.66-1.80	Ana zincirdeki -CH ₂ protonları
2.17	Ana zincirdeki -CH protonu
2.97	N-CH ₃ protonu (DMA birimi)
4.0	-CH- protonu (NIPA birimi), O-CH ₂ protonu (EMA birimi)
6.59 (yayvan)	-NH protonu



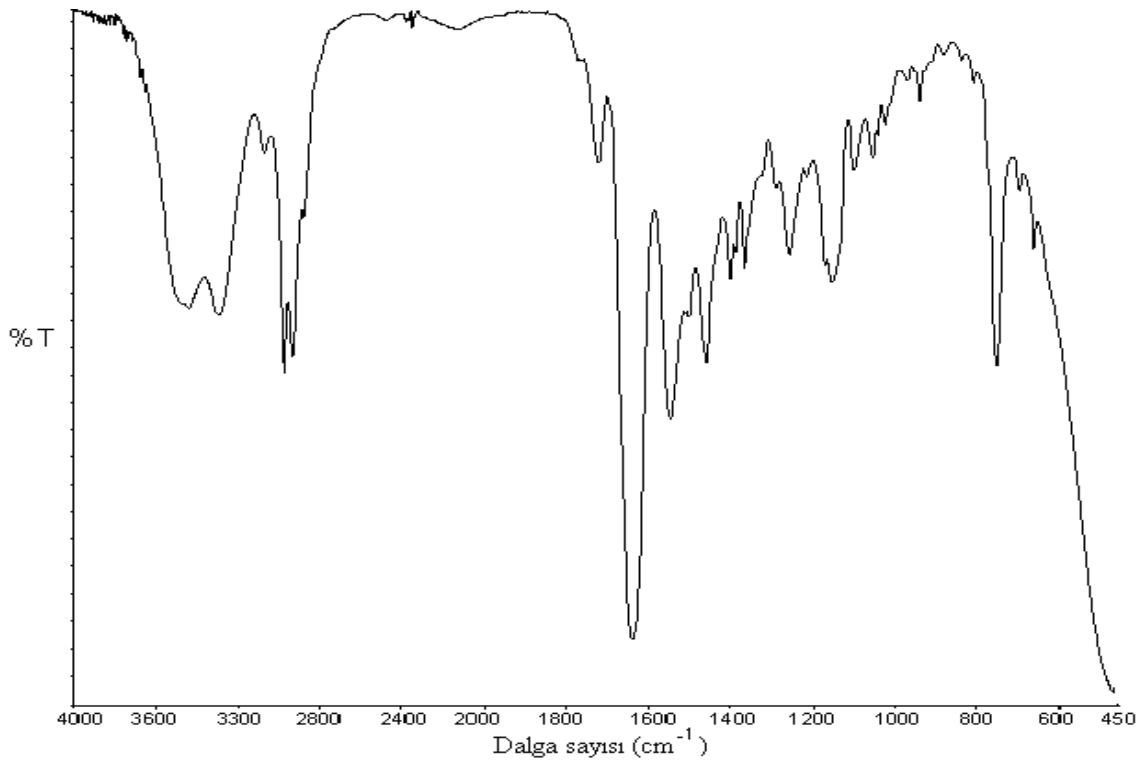
Şekil 3.23. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın ¹³C-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.23. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22.54	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
34.85-36.85	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
37.18	N-CH ₃ karbonu (DMA birimi)
42.52	-CH karbonu (NIPA birimi)
67.15	O-CH ₂ karbonu (EMA birimi)
174	C=O amit karbonil karbonu

3.10. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA karakterizasyonu

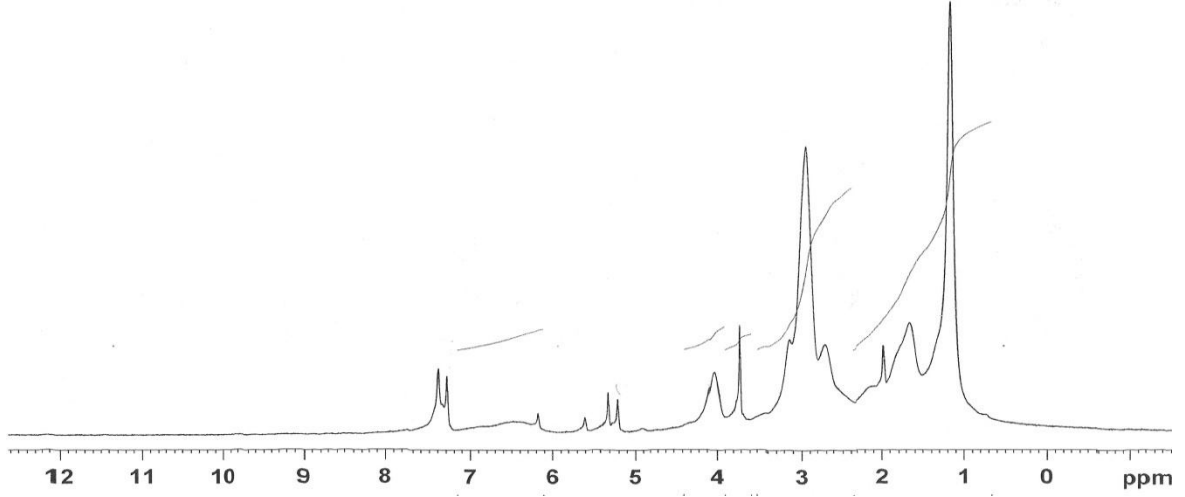
H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın FT-IR spektrumu Şekil 3.24 ve değerlendirilmesi Tablo 3.24'de, ^1H -NMR Şekil 3.25 ve değerlendirmesi Tablo 3.25'de, ^{13}C -NMR Şekil 3.26 ve değerlendirmesi Tablo 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.24. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filminden)

Tablo 3.24. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

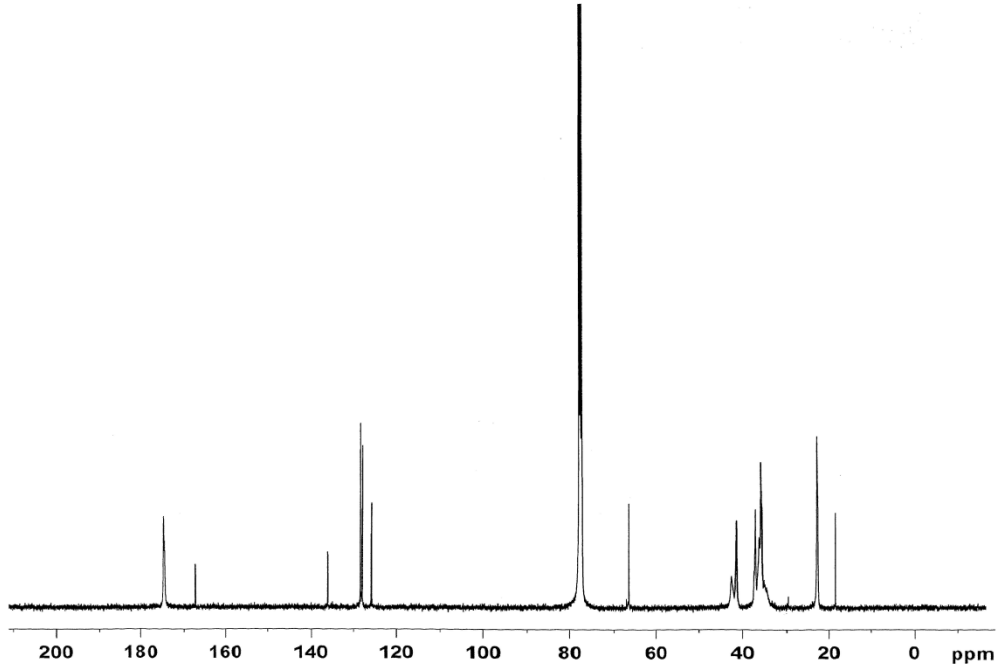
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1545	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1638	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
1722	-C=O gerilmesi (ester karbonili)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3050	Aromatik =CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi



Şekil 3.25. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.25. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.14	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.66-1.80	Ana zincirdeki CH ₂ protonları
2.97	N-CH ₃ protonları (DMA birimi)
4.01	-CH- (NIPA birimi)
6.60	-NH protunu
7.2 (yayvan)	Aromatik halka protonları (BMA birimi)



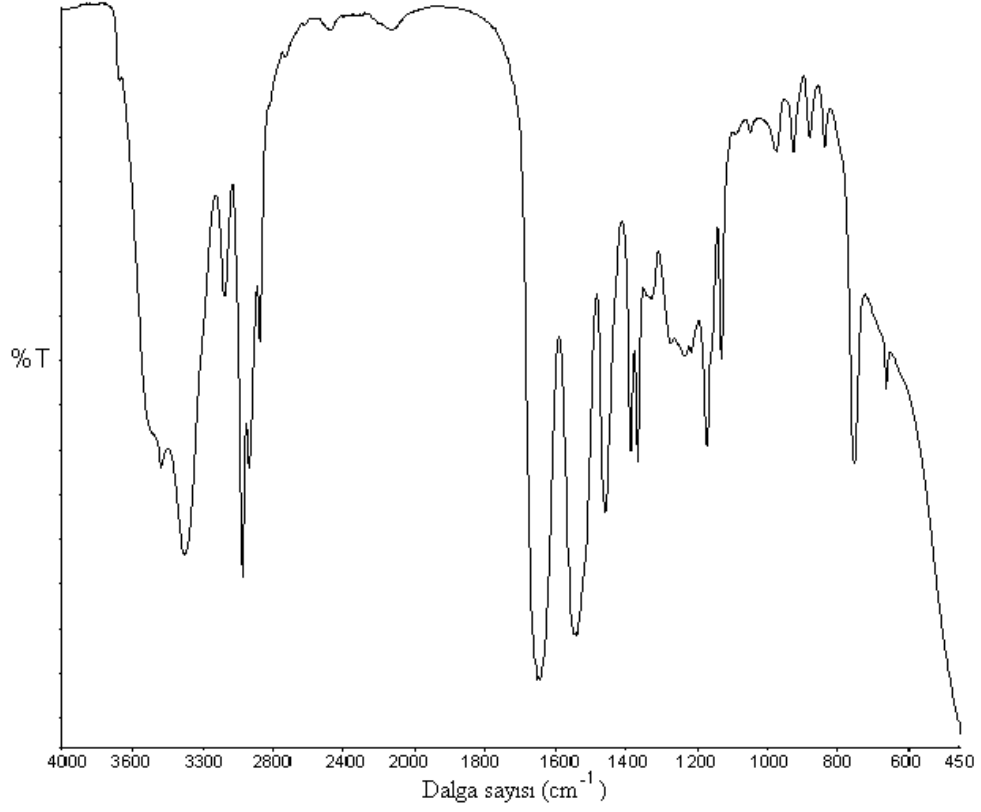
Şekil 3.26. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.26. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22.54	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
37.18	N-CH ₃ karbonu (DMA birimi)
42.52	-CH karbonu (NIPA birimi)
66.41	O-CH ₂ -Ar (BMA birimi)
125.94, 128.02, 136.18	Aromatik halka karbonları (BMA birimi)
167.27	C=O amit karbonil karbonu (DMA birimi)
174.44	C=O ester karbonil karbonu (BMA birimi)
174.73	C=O amit karbonil karbonu (NIPA birimi)

3.11. PNIPA karakterizasyonu

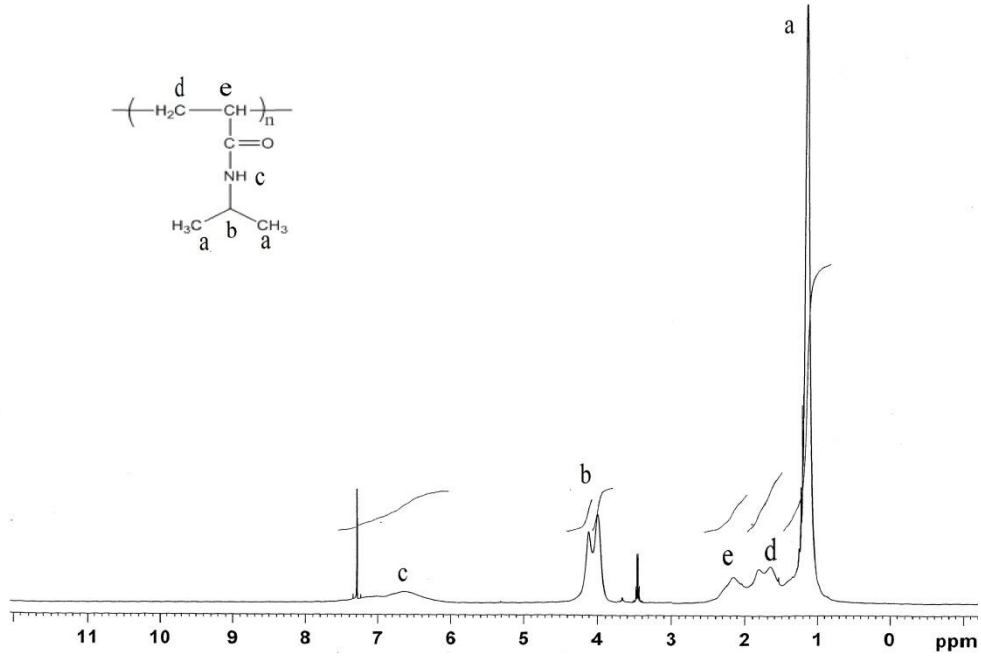
PNIPA' nın FT-IR spektrumu Şekil 3.27 ve değerlendirilmesi Tablo 3.27'de, ^1H -NMR Şekil 3.28 ve değerlendirilmesi Tablo 3.28'de, ^{13}C -NMR Şekil 3.29 ve değerlendirilmesi Tablo 3.29' da verilmiştir.



Şekil 3.27. PNIPA' nın FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.27. PNIPA' nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

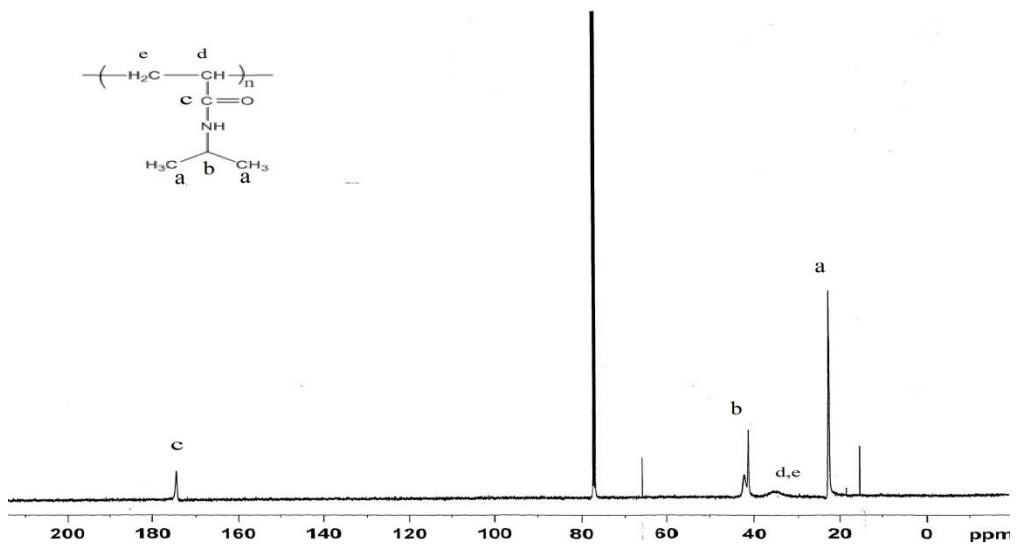
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1540	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1645	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3073	-NH gerilmesi



Şekil 3.28. PNIPA ¹H-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.28. PNIPA' nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.15	-CH ₃ protonları
1.50-1.80	Ana zincirdeki -CH ₂ protonları
2.0-2.3	Ana zincirdeki -CH protonları
3.9-4.2	-CH- protonları
6.6 (yayvan)	-NH protonları



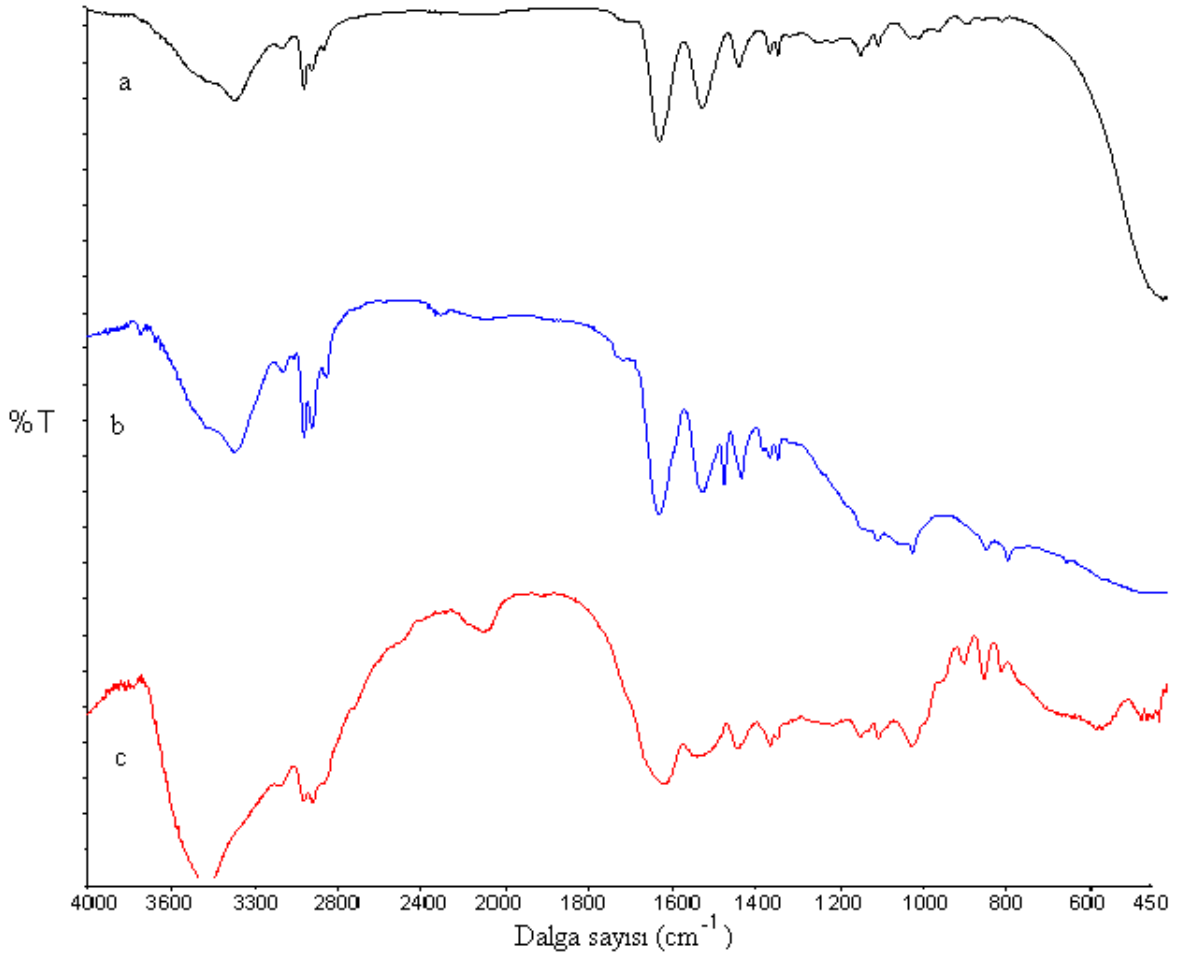
Şekil 3.29. PNIPA' nın ¹³C-NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.29. PNIPA' nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22	-CH ₃ karbonu
32-37	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
42	-CH-NH karbonu
174	C=O Amit karbonil karbonu

3.12. P(NIPA-ko-THMMA) karakterizasyonu

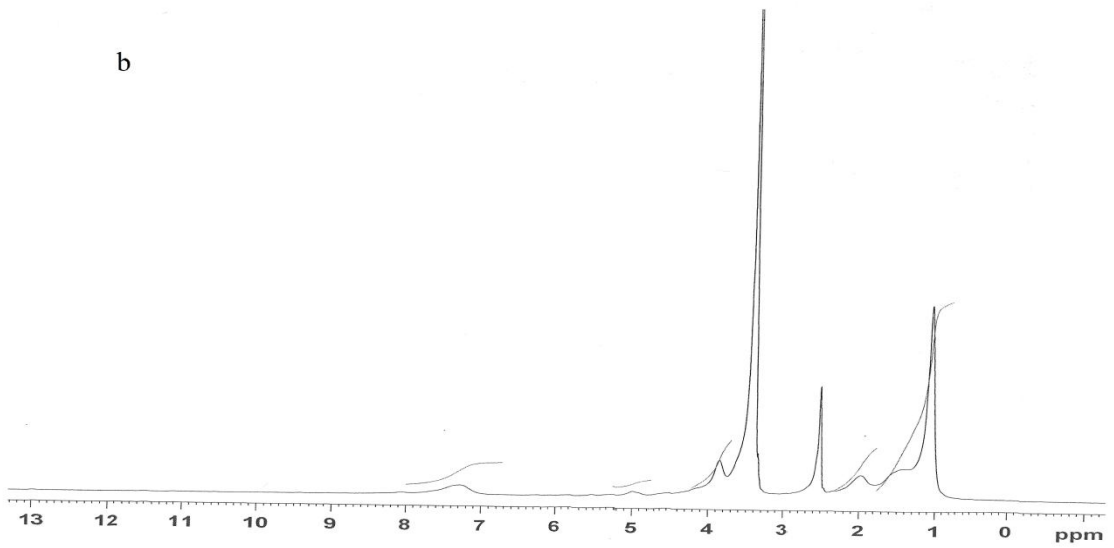
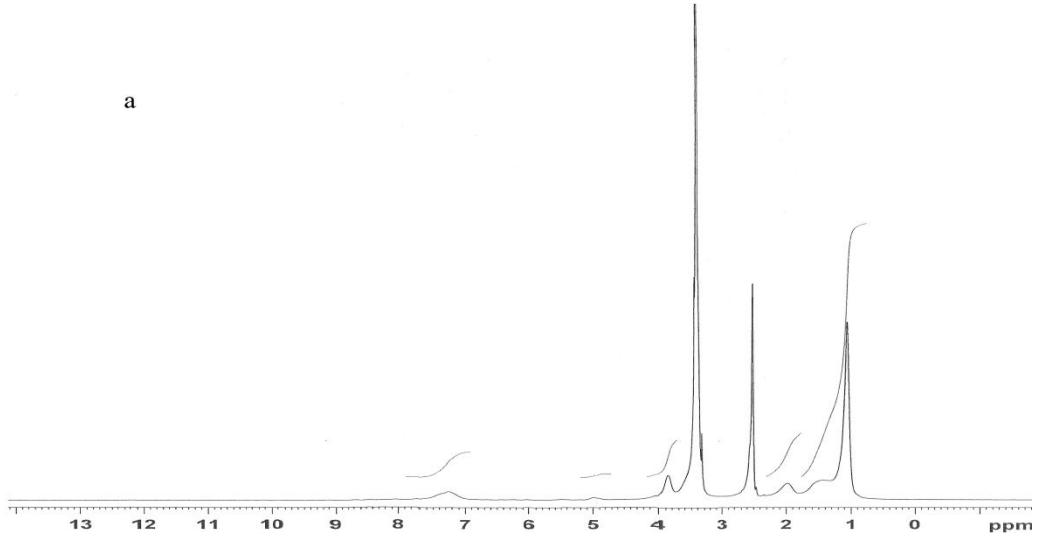
Farklı oranlarda N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit içeren P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.30 ve değerlendirilmesi Tablo 3.30' da, ^1H -NMR Şekil 3.31 ve değerlendirmesi Tablo 3.31'de, ^{13}C -NMR Şekil 3.32 ve değerlendirmesi Tablo 3.32' de verilmiştir.

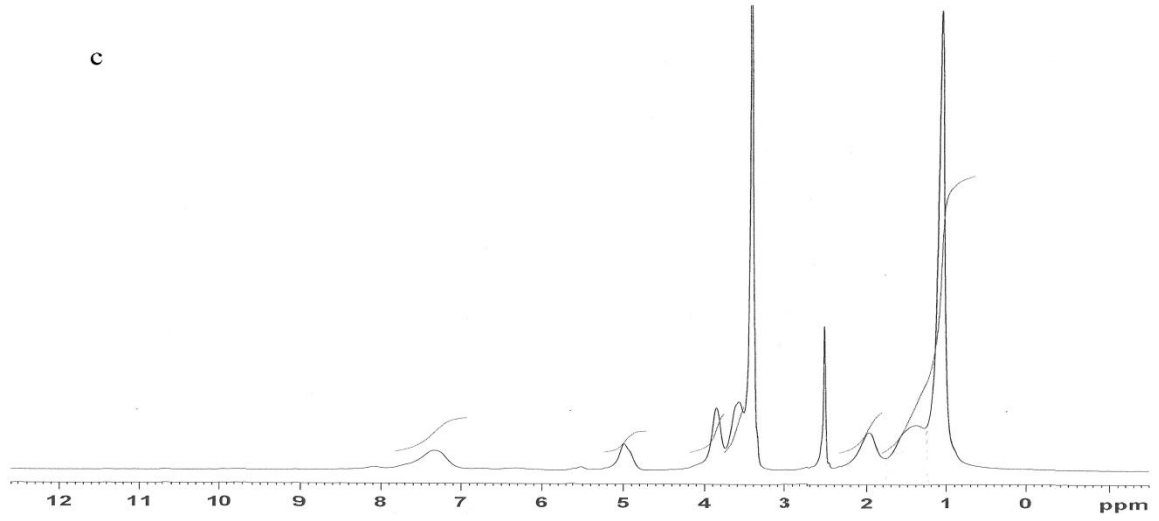


Şekil 3.30. a) P(NIPA-ko-THMMA5) b) P(NIPA-ko-THMMA10) c) P(NIPA-ko-THMMA20)' nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)

Tablo 3.30. P(NIPA-ko-THMMA)'nın FT-IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1548	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1635	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3400	-NH, OH gerilmesi

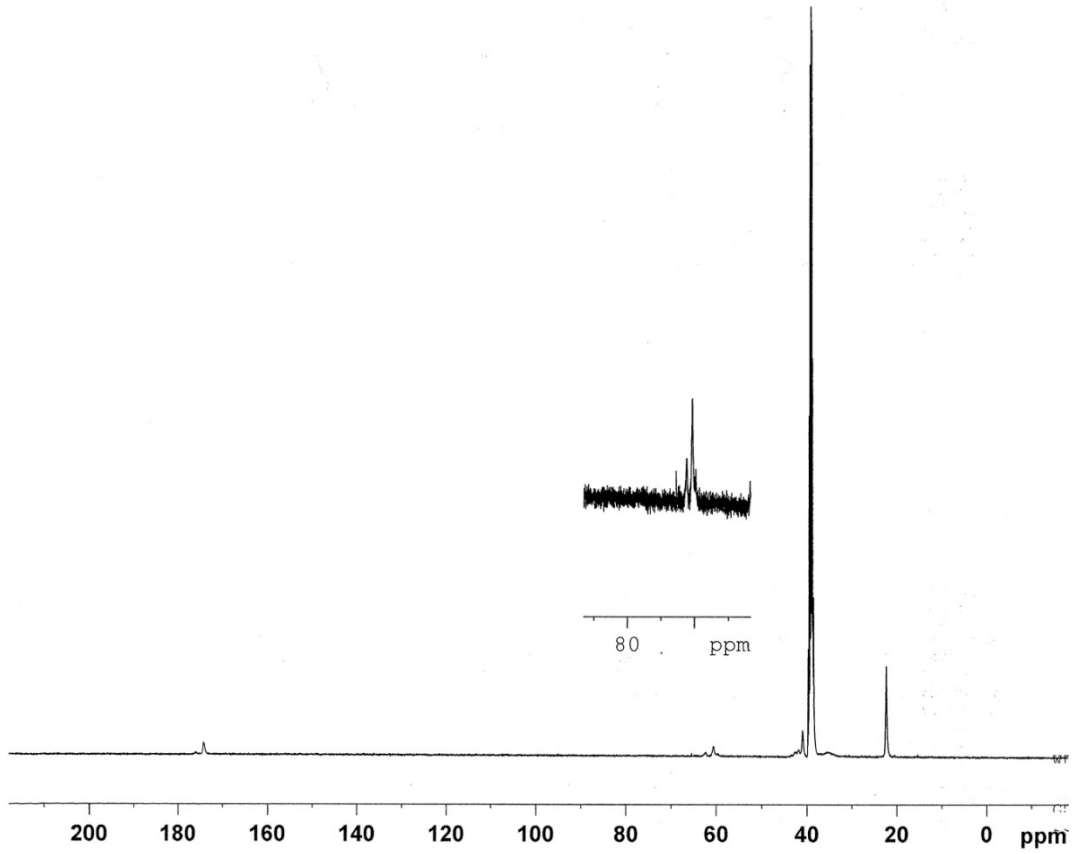




Şekil 3.31. a) P(NIPA-ko-THMMA5) b) P(NIPA-ko-THMMA10) c) P(NIPA-ko-THMMA20)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)

Tablo 3.31. P(NIPA-ko-THMMA)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.03	$-\text{CH}_3$ protonları (NIPA birimi)
1.44	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları
1.95	Ana zincirdeki $-\text{CH}$ protonları
2.52	Çözücü
3.86	$-\text{CH}$ protonları (NIPA birimi)
3.57	$-\text{CH}_2\text{-OH}$ protonları (THMMA birimi)
5.02	$-\text{OH}$ protonları (THMMA birimi)
7.3 (yayvan)	$-\text{NH}$ protonları



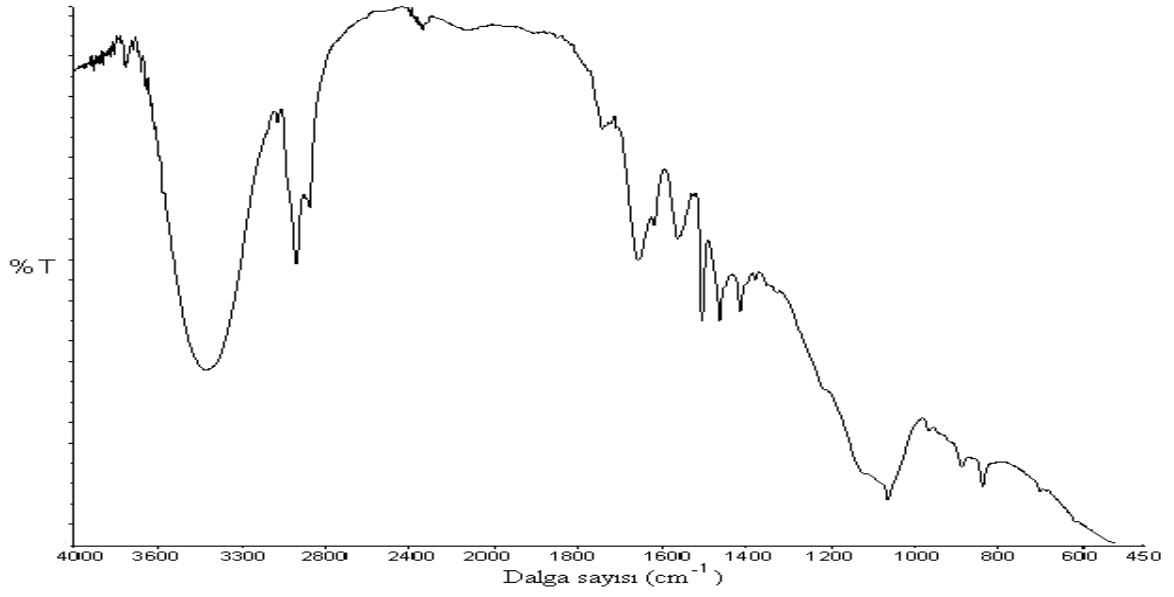
Şekil 3.32. P(NIPA-ko-THMMA)' nin ^{13}C -NMR spektrumu (d_6 -DMSO)

Tablo 3.32. P(NIPA-ko-THMMA)' nin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
32-37	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
41	-CH karbonu (NIPA birimi)
62	-CH ₂ -OH karbonu (THMMA birimi)
174	C=O Amit karbonil karbonu

3.13. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL

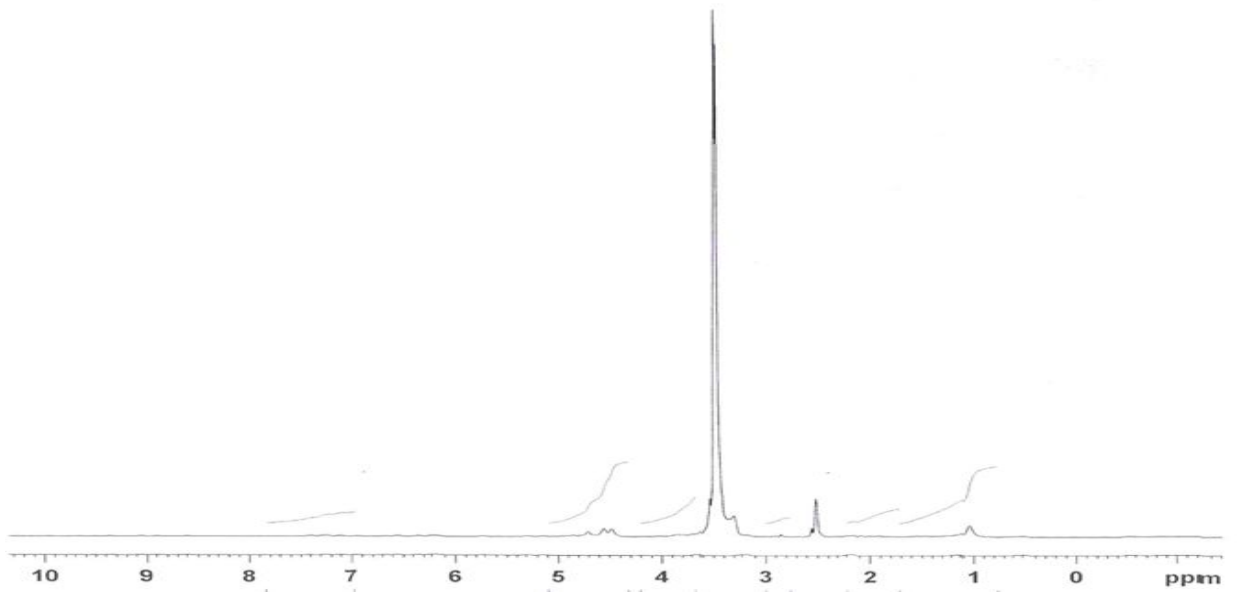
P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin FT-IR spektrumu Şekil 3.33 ve değerlendirilmesi Tablo 3.33' de, ^1H -NMR Şekil 3.34 ve değerlendirilmesi Tablo 3.34' de, ^{13}C -NMR Şekil 3.35 ve değerlendirilmesi Tablo 3.35' de verilmiştir.



Şekil 3.33. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)

Tablo 3.33. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

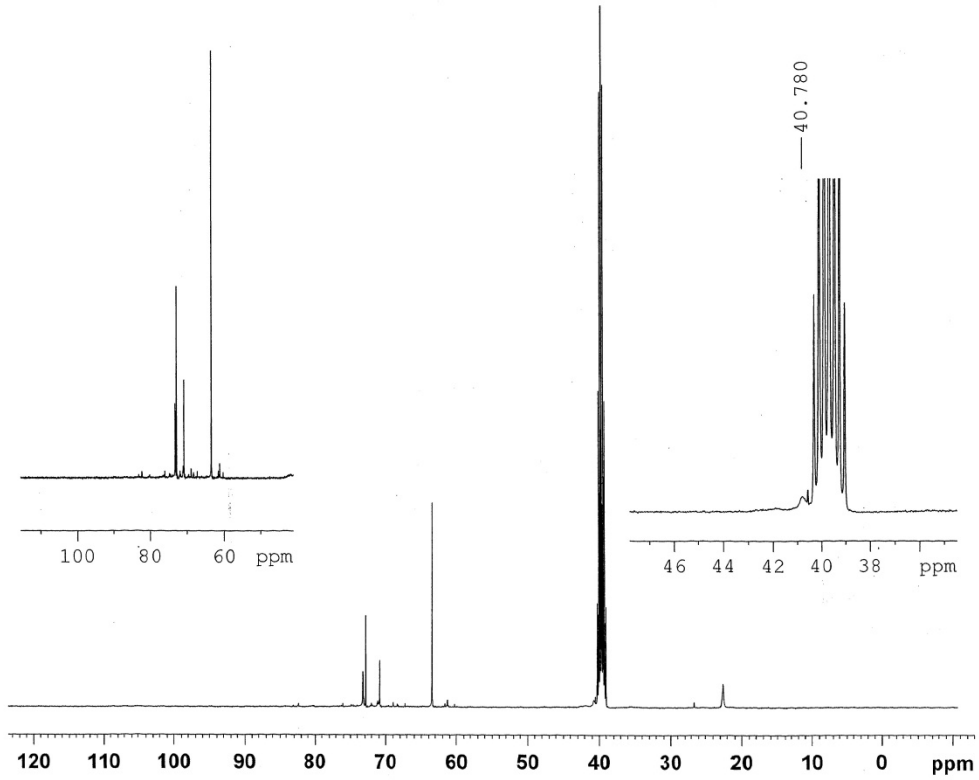
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1548	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1645	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	CH gerilmesi
3360	-NH, OH gerilmesi



Şekil 3.34. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹H-NMR spektrumu (d₆-DMSO)

Tablo 3.34. P(NIPA-ko- THMMA10)-g-PGL' nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.04	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.4-1.8	Ana zincirdeki -CH ₂ - protonları
2.0	Ana zincirdeki -CH protonları
2.50	Çözücü
3.2-3.7	-CH-O- protonları
3.90	-CH protonları (NIPA birimi)
4.5-4.7	-OH protonları
7.29 (yayvan)	-NH protonları



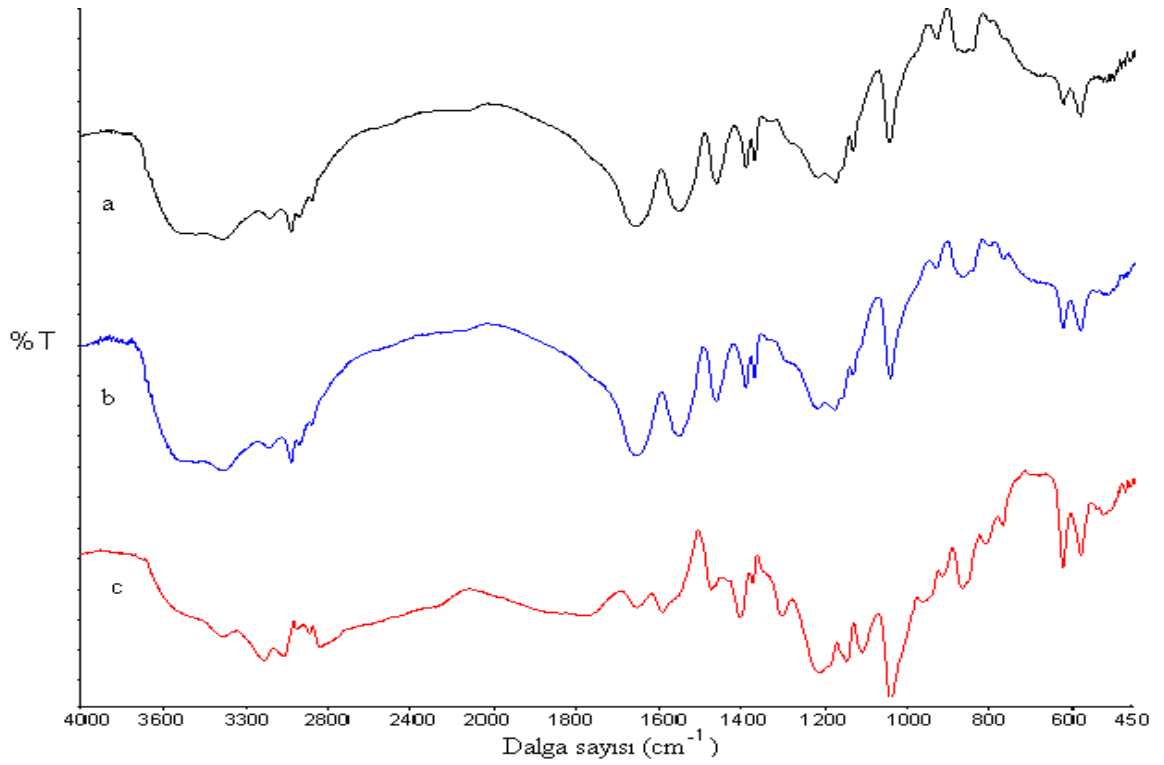
Şekil 3.35. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹³C-NMR spektrumu (d₆-DMSO)

Tablo 3.35. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22.66	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
40.78	-CH karbonu (NIPA birimi)
61.26	-CH ₂ -OH karbonu
76.04	-CH ₂ -O karbonu
174	C=O amit karbonil karbonu

3.14. P(NIPA-ko-AMPS) karakterizasyonu

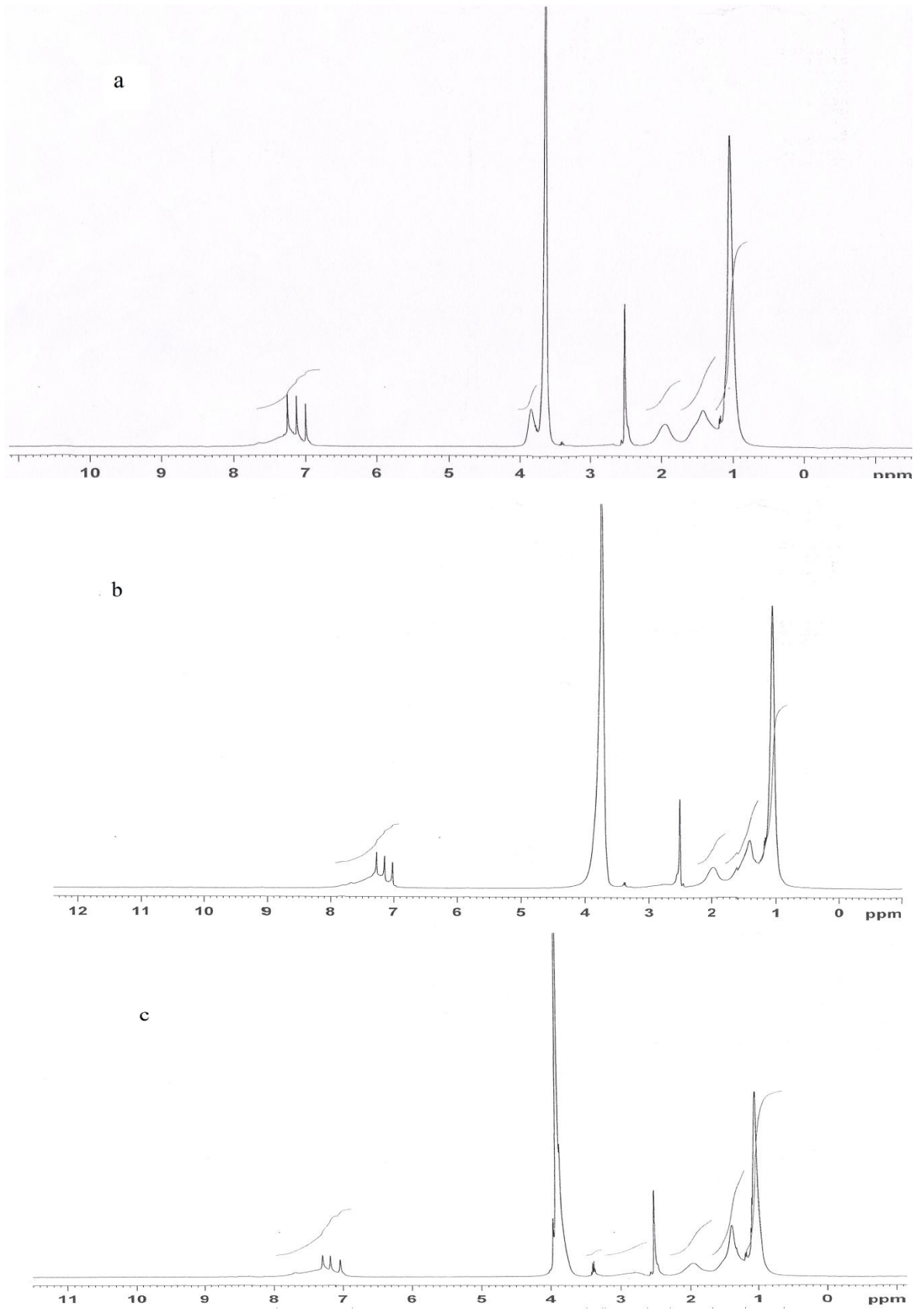
Farklı oranlarda 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit içeren P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.36 ve değerlendirilmesi Tablo 3.36’ da, $^1\text{H-NMR}$ Şekil 3.37 ve değerlendirmesi Tablo 3.37’ de, $^{13}\text{C-NMR}$ Şekil 3.38 ve değerlendirmesi Tablo 3.38’ de verilmiştir.



Şekil 3.36. a)P(NIPA-ko-AMPS5) b) P(NIPA-ko-AMPS10) c) P(NIPA-ko-AMPS20)’ nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)

Tablo 3.36. P(NIPA-ko-AMPS)’ nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

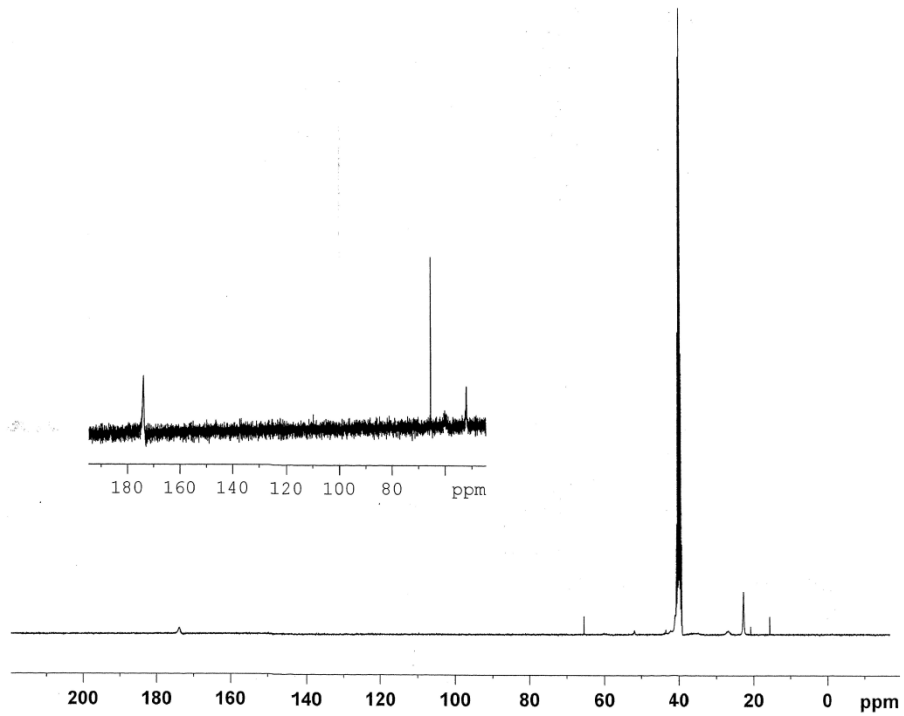
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
624	C-S gerilmesi
1030-1211	-S=O gerilmesi
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1590	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1645	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3360	-NH, OH gerilmesi



Şekil 3.37. a) P(NIPA-ko-AMPS5) b) P(NIPA-ko-AMPS10) c) P(NIPA-ko-AMPS20)' nin ¹H-NMR spektrumu (d₆-DMSO)

Tablo 3.37. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.03	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.42	-CH ₃ protonları (AMPS birimi)
1.99	Ana zincirdeki -CH protonları
2.52	Çözücü
3.88	-CH protonu (NIPA birimi)
7.05-7.33	-NH protonu



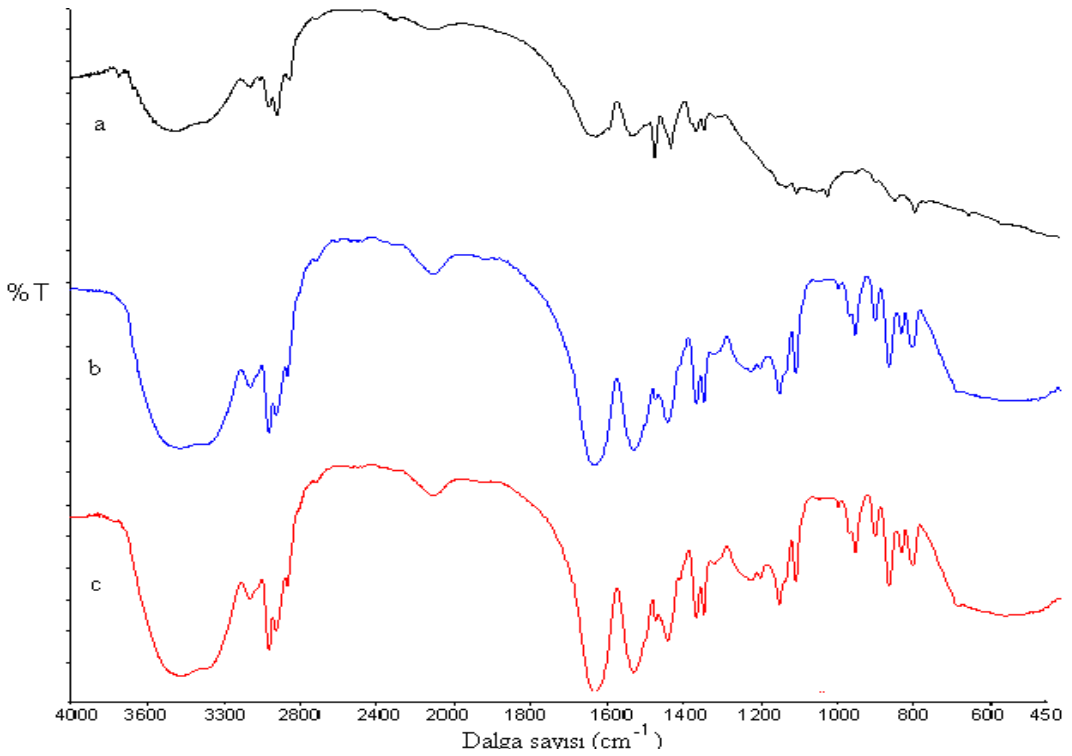
Şekil 3.38. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ^{13}C -NMR spektrumu (d_6 -DMSO)

Tablo 3.38. P(NIPA-ko-AMPS)' nin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
27	-C-NH karbonu (AMPS birimi)
32-37	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
43	-CH karbonu (NIPA birimi)
65	CH ₂ -S- karbonu (AMPS birimi)
174	C=O Amit karbonil karbonu

3.15. P(NIPA-ko-VBC) karakterizasyonu

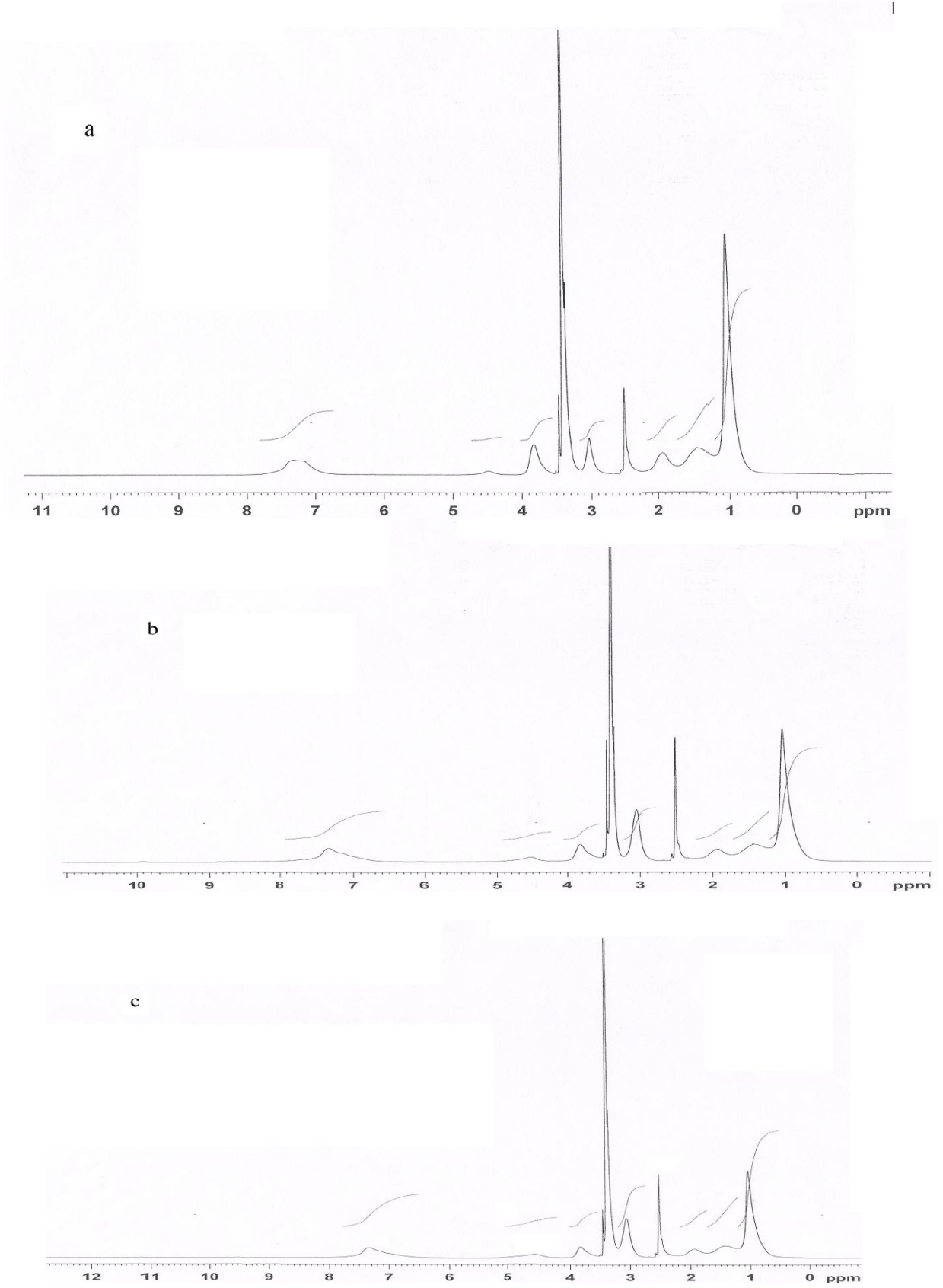
Farklı oranlarda vinilbenzilamonyum klorür içeren P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.39 ve değerlendirilmesi Tablo 3.39’da, $^1\text{H-NMR}$ Şekil 3.40 ve değerlendirilmesi Tablo 3.40’ da, $^{13}\text{C-NMR}$ Şekil 3.41 ve değerlendirilmesi Tablo 3.41’ de verilmiştir.



Şekil 3.39. a) P(NIPA-ko-VBC5) b) P(NIPA-ko-VBC10) c) P(NIPA-ko-VBC20)’ nin FT-IR spektrumu (KBr diskinden)

Tablo 3.39. P(NIPA-ko-VBC)’ nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

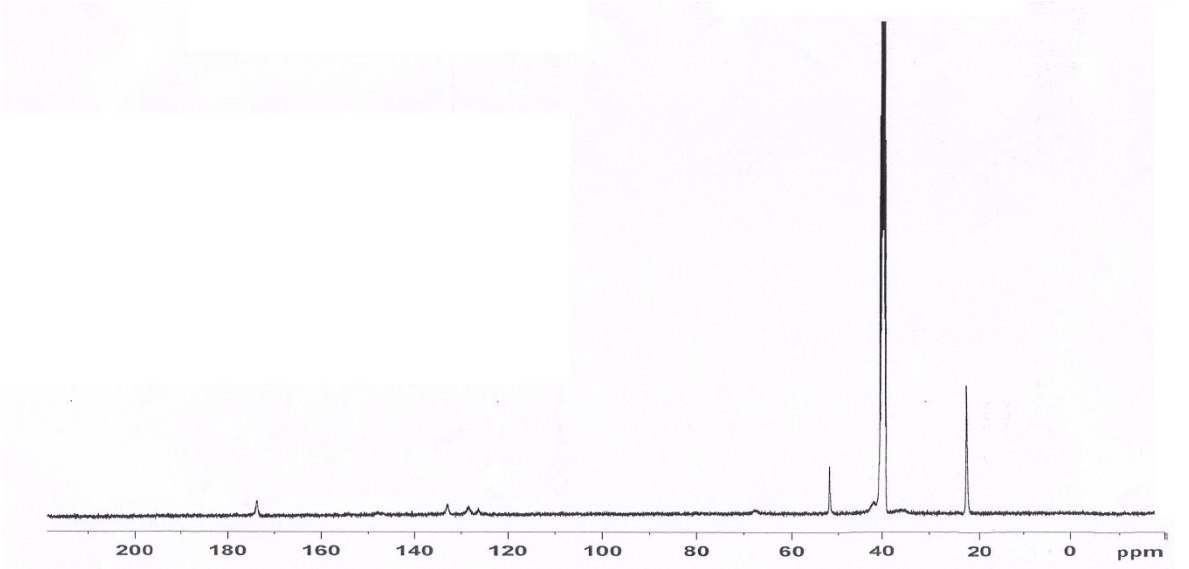
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1459	Alifatik CH eğilmesi
1548	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1645	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3068	Aromatik =CH gerilmesi
3400	-NH gerilmesi



Şekil 3.40. a) P(NIPA-ko-VBC5) b) P(NIPA-ko-VBC10) c) P(NIPA-ko-VBC20)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ($d_6\text{-DMSO}$)

Tablo 3.40. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.01	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.44	Ana zincirdeki -CH ₂ - protonları
1.93	Ana zincirdeki CH protonları
2.48	Çözücü
3.04	-N-CH ₃ protonları (VBC birimi)
3.84	-CH- protonu (NIPA birimi)
4.57	-N-CH ₂ protonları (VBC birimi)
7.35 (yayvan)	Aromatik halka protonları, -NH protonları



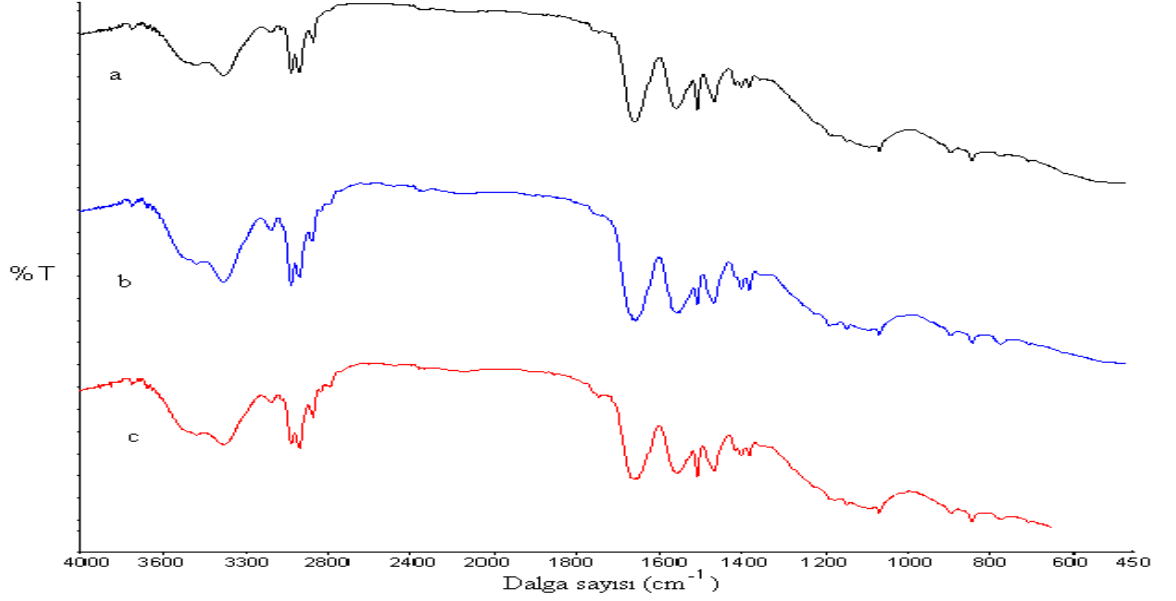
Şekil 3.41. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹³C-NMR spektrumu (d₆-DMSO)

Tablo 3.41. P(NIPA-ko-VBC)' nin ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
32-37	Ana zincirdeki -CH ₂ , -CH karbonları
41	-CH karbonu (NIPA birimi)
51	-N-CH ₃ karbonu(VBC birimi)
67	-CH ₂ -N- karbonu (VBC birimi)
126,128,133	Aromatik halka karbonu
174	C=O Amit karbonil karbonu

3.16. P(NIPA-ko-DMAPMA) karakterizasyonu

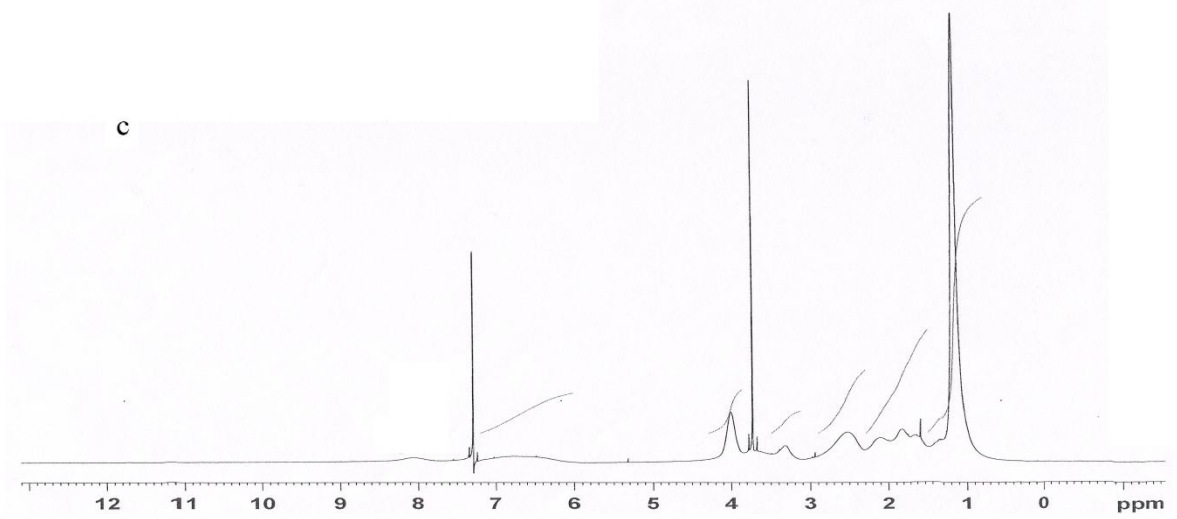
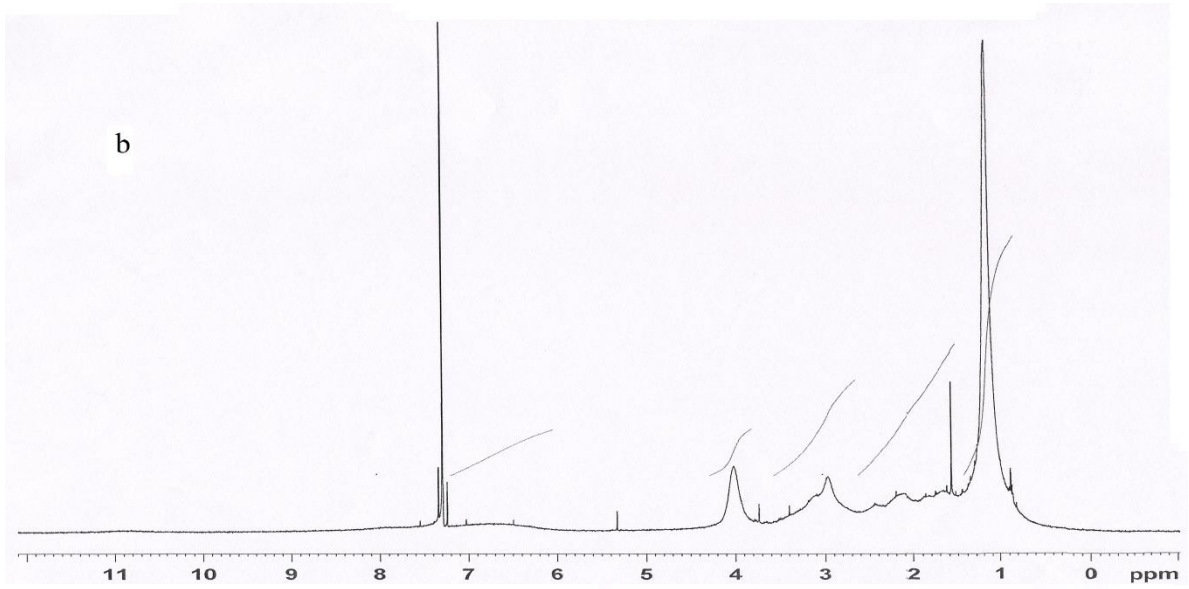
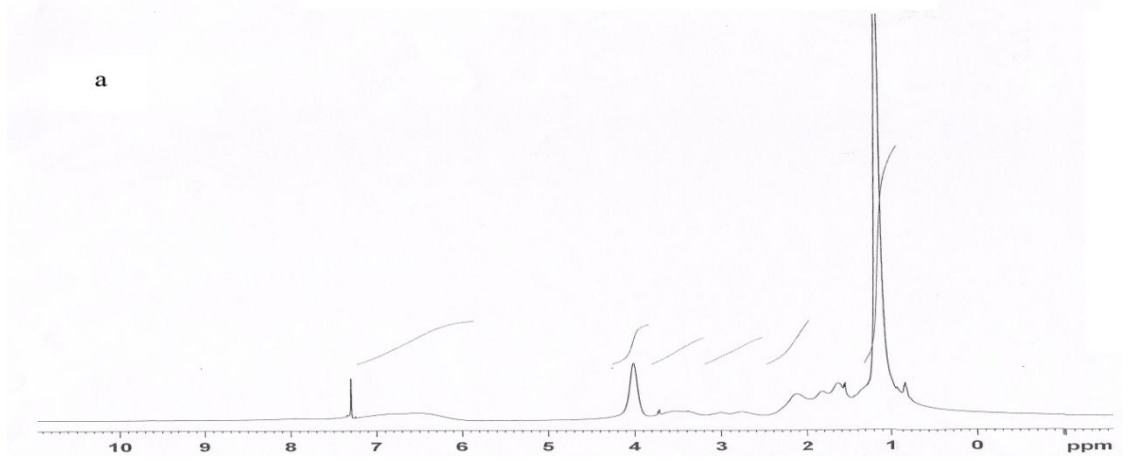
Farklı oranlarda N-[3(dimetilaminopropil)]metakrilamit içeren P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.42 ve değerlendirilmesi Tablo 3.42’ de, ¹H-NMR Şekil 3.43 ve değerlendirmesi Tablo 3.43’ de, ¹³C-NMR Şekil 3.44 ve değerlendirilmesi Tablo 3.44’ de verilmiştir.



Şekil 3.42. a)P(NIPA-ko-DMAPMA5) b) P(NIPA-ko-DMAPMA10) c) P(NIPA-ko-DMAPMA20)’ nin FT-IR spektrumu (NaCl pencere üzerinde oluşturulan filmten)

Tablo 3.42. P(NIPA-ko-DMAPMA)’ nin FT-IR spektrumu değerlendirilmesi

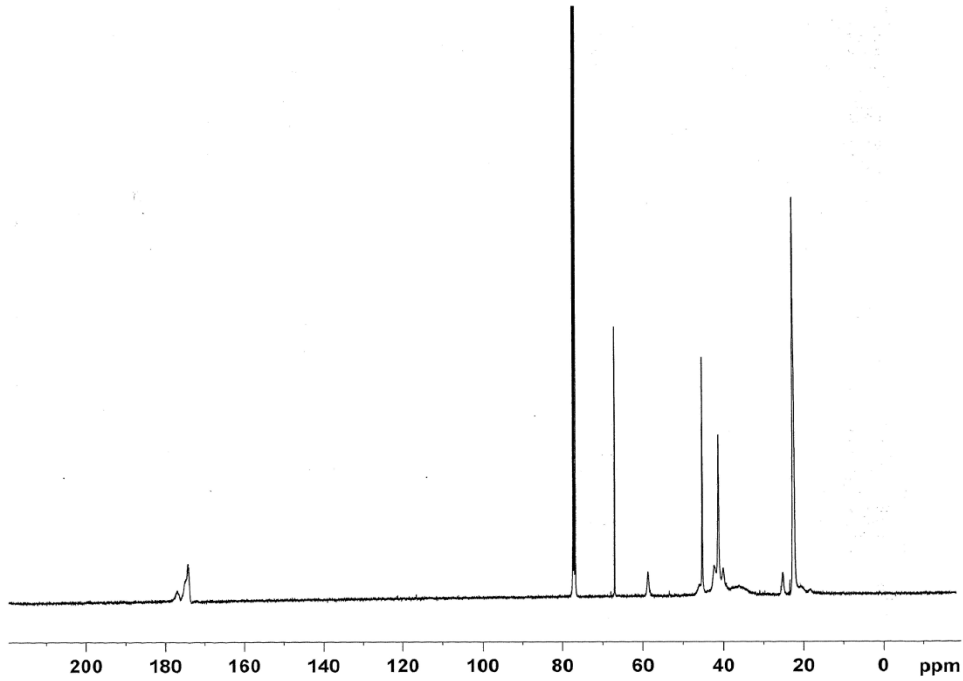
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1386 ve 1367	İzopropil CH eğilmesi
1494	Alifatik CH eğilmesi
1548	N-H eğilmesi (Amit II bandı)
1647	-C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı)
2972-2875	Alifatik CH gerilmesi
3300	-NH gerilmesi



Şekil 3.43. a) P(NIPA-ko-DMAPMA5) b) P(NIPA-ko-DMAPMA10) c) P(NIPA-ko-DMAPMA20)' nin ^1H -NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.43. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
1.15	-CH ₃ protonları (NIPA birimi)
1.56-1.82	Ana zincirdeki-CH ₂ - protonları
2.01	Ana zincirdeki-CH protonları
2.5	N-CH ₃ protonları (DMAPMA birimi)
3.3	NH-CH ₂ protonları (DMAPMA birimi)
4.0	-CH- protonları (NIPA birimi)
6.6 (yayvan)	-NH protonu



Şekil 3.44. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu (d-kloroform)

Tablo 3.44. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

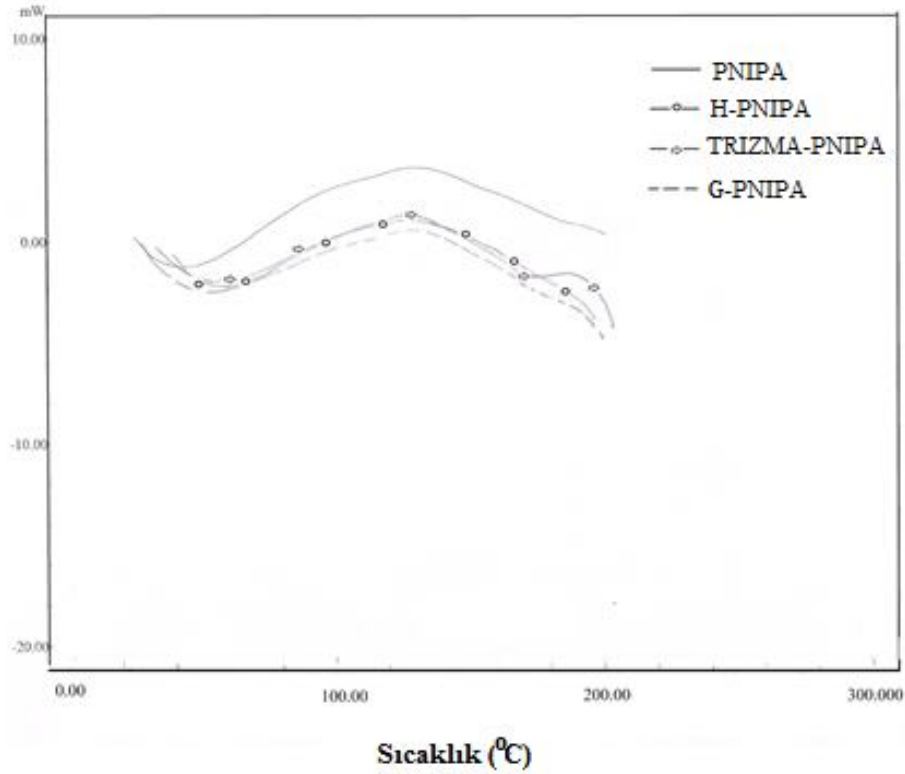
Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
22.3	-CH ₃ karbonu (NIPA birimi)
25.4	-CH ₃ karbonu (DMAPMA birimi)
34.85-37.15	Ana zincirdeki - CH, -CH ₂ karbonları
40.05	Ana zincirdeki -C- karbonu
41.25	-CH ₂ karbonu (DMAPMA birimi)
45.57	-CH karbonu (NIPA birimi)
59.0	-N-CH ₂ karbonu (DMAPMA birimi)
174.6	C=O Amit karbonil karbonu (NIPA birimi)
177.0	C=O Amit karbonil karbonu (DMAPMA birimi)

3.17. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

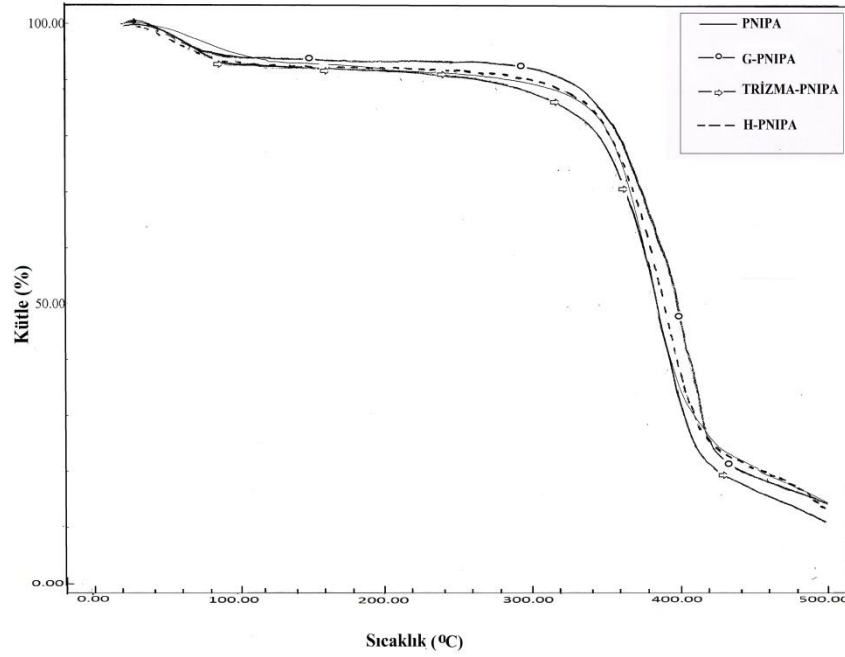
Hazırlanan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından ölçüldü. Polimerlerin termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde DSC’ de 5°C/dk ısıtma hızıyla TGA’ da ise 10 °C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 200 °C ve 500 °C’ ye kadar ısıtılarak DSC ve TGA eğrileri kaydedildi.

3.17.1. ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Farklı Uç Gruplu PNIPA Homopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

ATRP yöntemi kullanılarak farklı başlatıcılarla hazırlanan H-PNIPA, G-PNIPA, TRİZMA-PNIPA ve serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan PNIPA homopolimerinin DSC eğrileri Şekil 3.45’ de, TGA eğrileri Şekil 3.46’ da verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.45’ de verilmiştir.



Şekil 3.45. Farklı uç gruplu PNIPA homopolimerlerinin DSC eğrileri



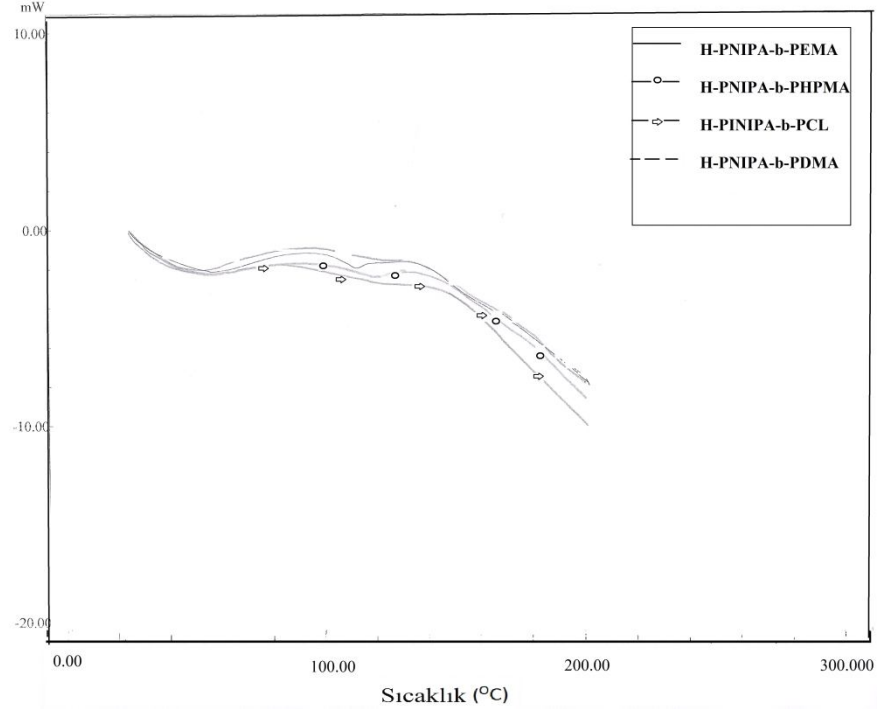
Şekil 3.46. Farklı uç gruplu PNIPAA homopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.45. Farklı uç gruplu PNIPAA homopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

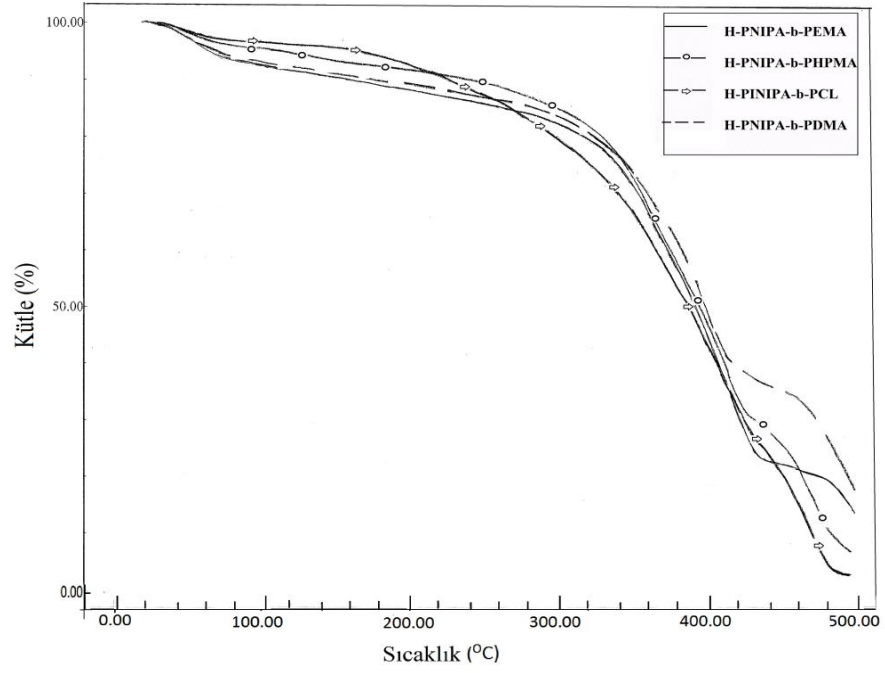
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı(°C)	400 °C' deki artık (%)	500°C' deki artık (%)
PNIPAA	140	295	385	36	15
H-PNIPAA	155	295	389	38	13
G-PNIPAA	150	305	397	20	15
TRİZMA-PNIPAA	160	270	385	17	11

3.17.2. ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Blok Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

ATRP yöntemi kullanılarak H-PNIPAA makrobaşılatıcısı ile hazırlanan H-PNIPAA-b-PDMA, H-PNIPAA-b-PEMA, H-PNIPAA-b-PHPMA ve H-PNIPAA-b-PCL blok kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.47' de, TGA eğrileri Şekil 3.48' de verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.46' da verilmiştir.



Şekil 3.47. Blok kopolimerlerin DSC eğrileri



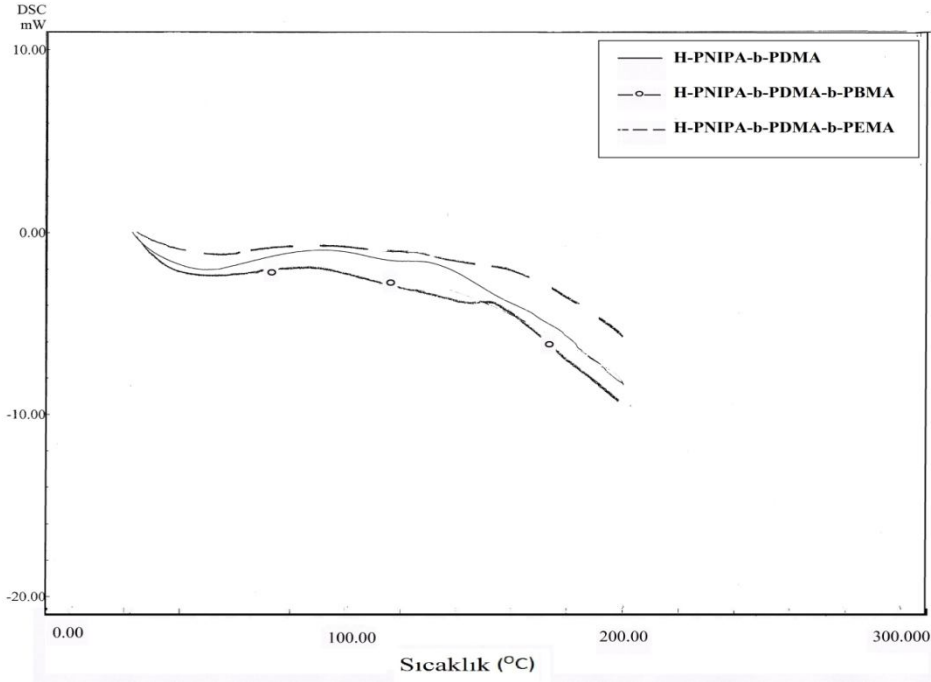
Şekil 3.48. Blok kopolimerlerin TGA eğrileri

Tablo 3.46. Blok Kopolimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

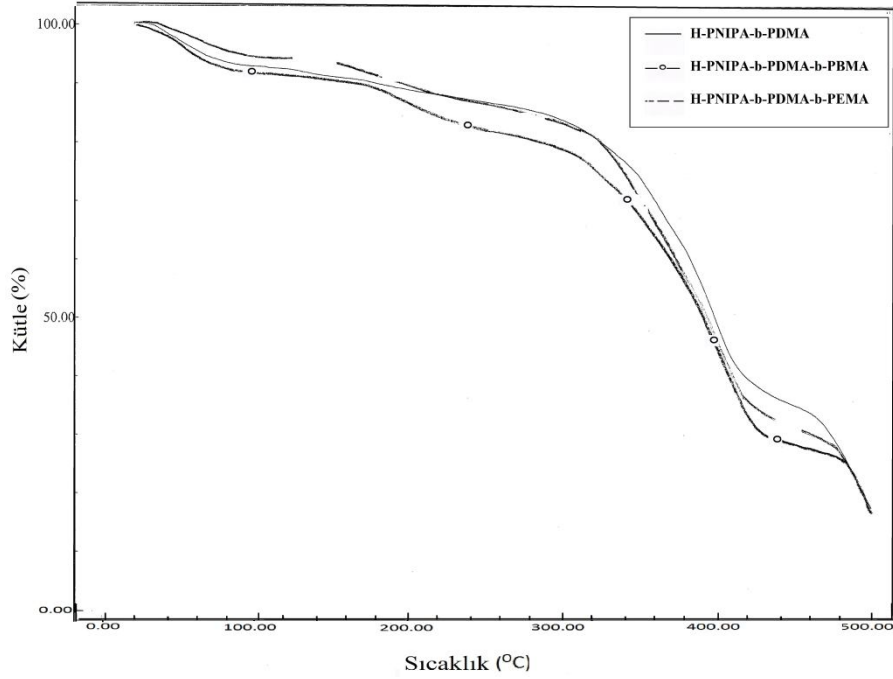
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı(°C)	400 °C' deki artış (%)	500 °C' deki artış (%)
PNIPA-b-PEMA	100	320	393	46	15
PNIPA-b-PHPMA	109	320	396	48	7
PNIPA-b-PHPMA-g-PCL	105	280	387	44	3
PNIPA-b-PDMA	108	319	398	49	18

3.17.3. ATRP Yöntemi İle Hazırlanan Triblok Kopolimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

ATRP yöntemi ile sentezlenen H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA ve H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA triblok kopolimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.49' da, TGA eğrileri Şekil 3.50' de verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.47' de verilmiştir.



Şekil 3.49. Triblok kopolimerlerin DSC eğrileri



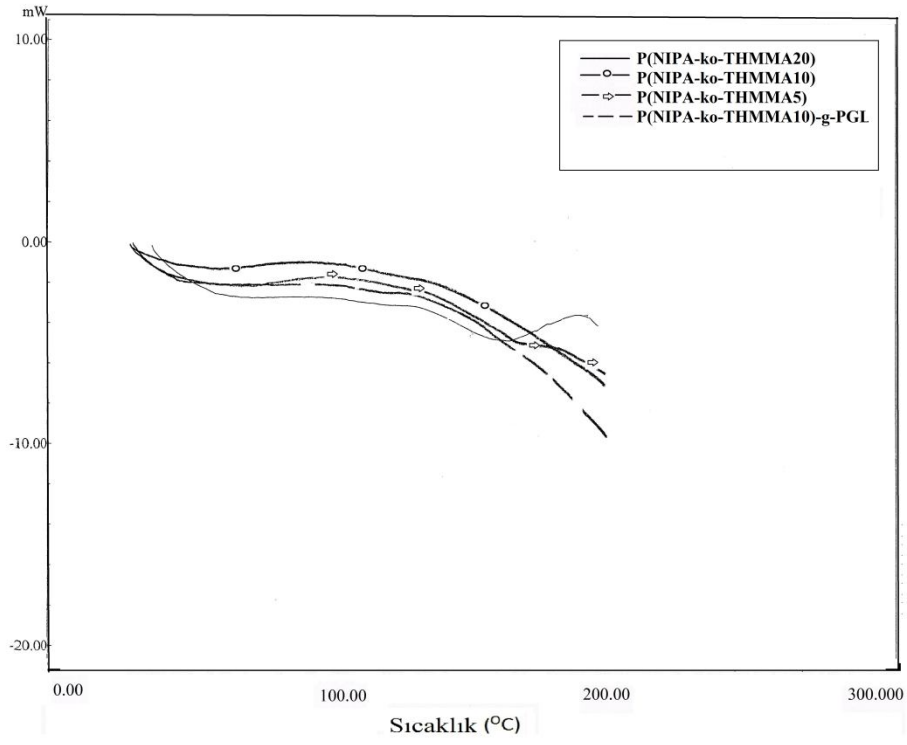
Şekil 3.50. Triblok kopolimerlerin TGA eğrileri

Tablo 3.47. Triblok kopolimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

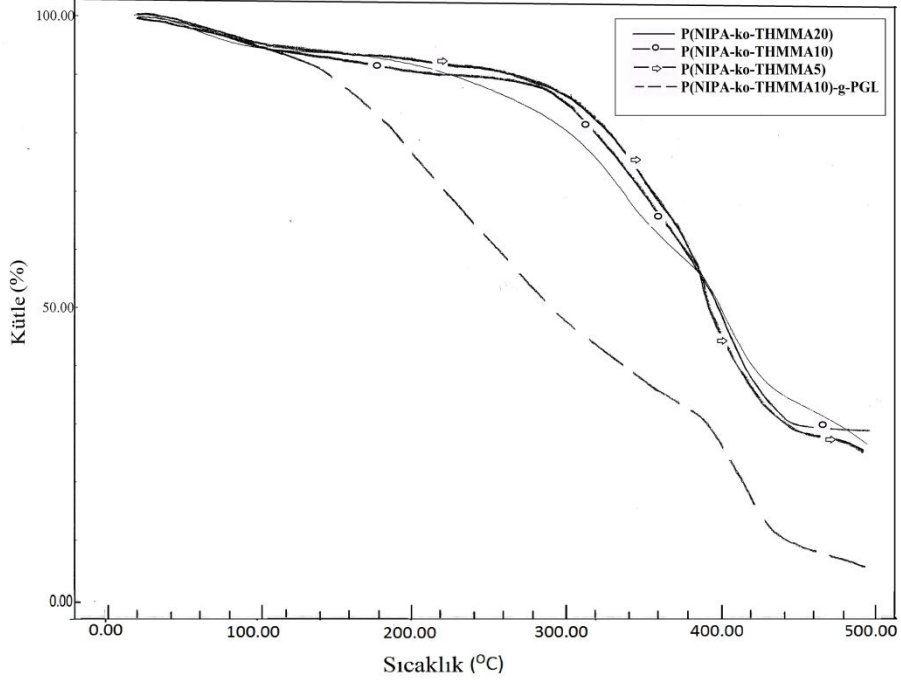
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C' deki artık (%)	500 °C' deki artık (%)
PNIPA-b-PDMA	108	319	398	49	18
PNIPA-b-PDMA-b-PEMA	128	322	395	47	18
PNIPA-b-PDMA-b-PBMA	126	270	390	45	17

3.17.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-THMMA) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Serbest radikal polimerizasyonu metodu ile sentezlenen P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.51' de, TGA eğrileri Şekil 3.52' de verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.48' de verilmiştir.



Şekil 3.51. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri



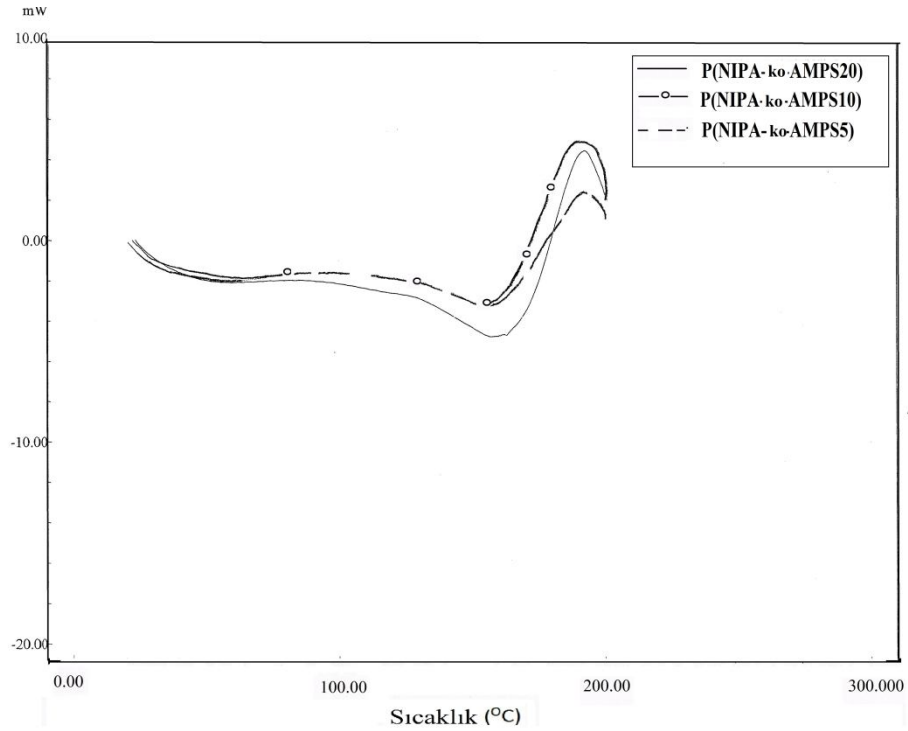
Şekil 3.52. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.48. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

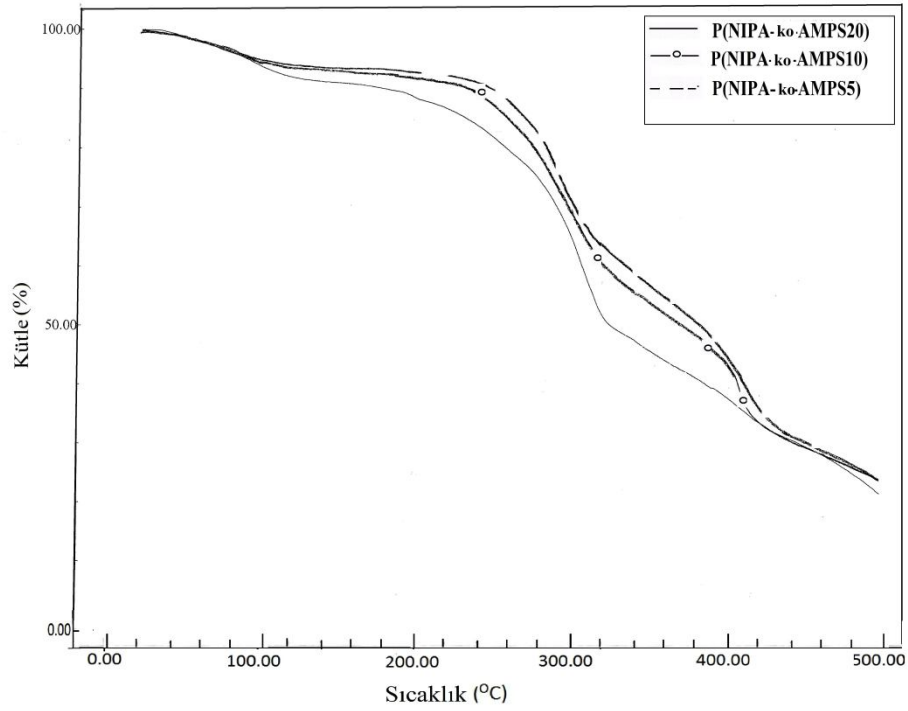
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C' deki artış (%)	500 °C' deki artış (%)
P(NIPA-ko-THMMA20)	150	300	398	49	26
P(NIPA-ko-THMMA10)	148	298	402	52	28
P(NIPA-ko-THMMA5)	145	280	405	53	27
P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL	111	142	295	29	6

3.17.5. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-AMPS) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Serbest radikal polimerizasyonu metodu ile sentezlenen P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.53' de, TGA eğrileri Şekil 3.54' de verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.49' da verilmiştir.



Şekil 3.53. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin DSC eğrileri



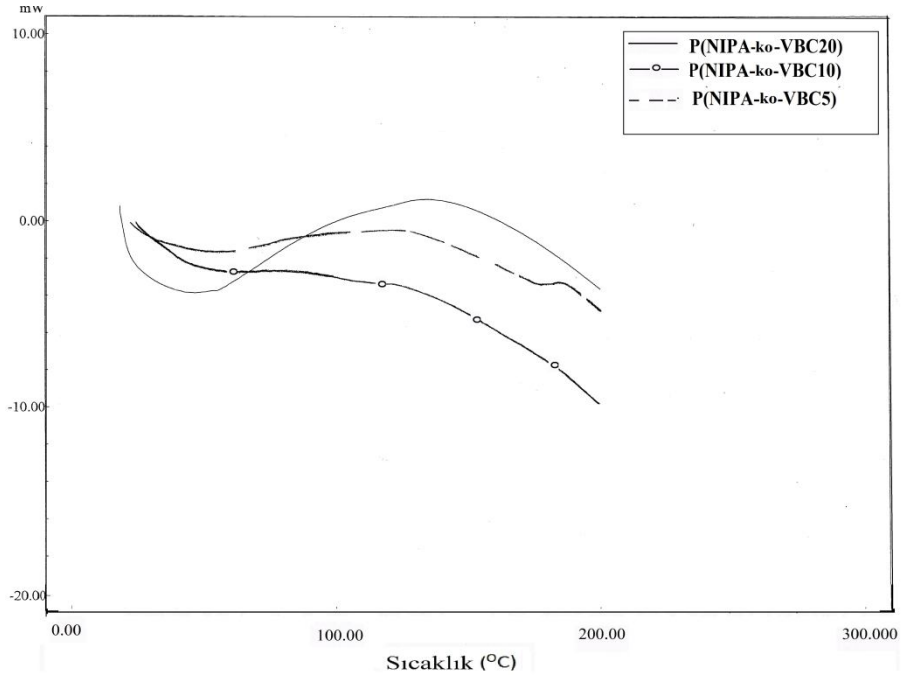
Şekil 3.54. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.49. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

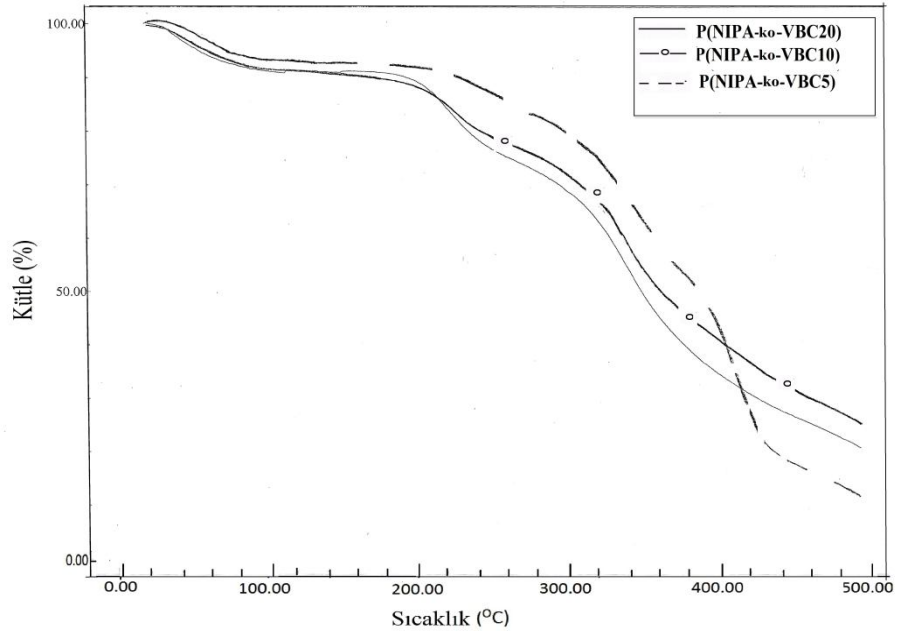
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C' deki artık (%)	500 °C' deki artık (%)
P(NIPA-ko-AMPS5)	142	257	377	43	24
P(NIPA-ko-AMPS10)	142	248	380	44	25
P(NIPA-ko-AMPS20)	144	202	333	39	23

3.17.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-VBC) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Serbest radikal polimerizasyonu metodu ile sentezlenen P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.55' de, TGA eğrileri Şekil 3.56' da verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.50' de verilmiştir.



Şekil 3.55. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin DSC eğrileri



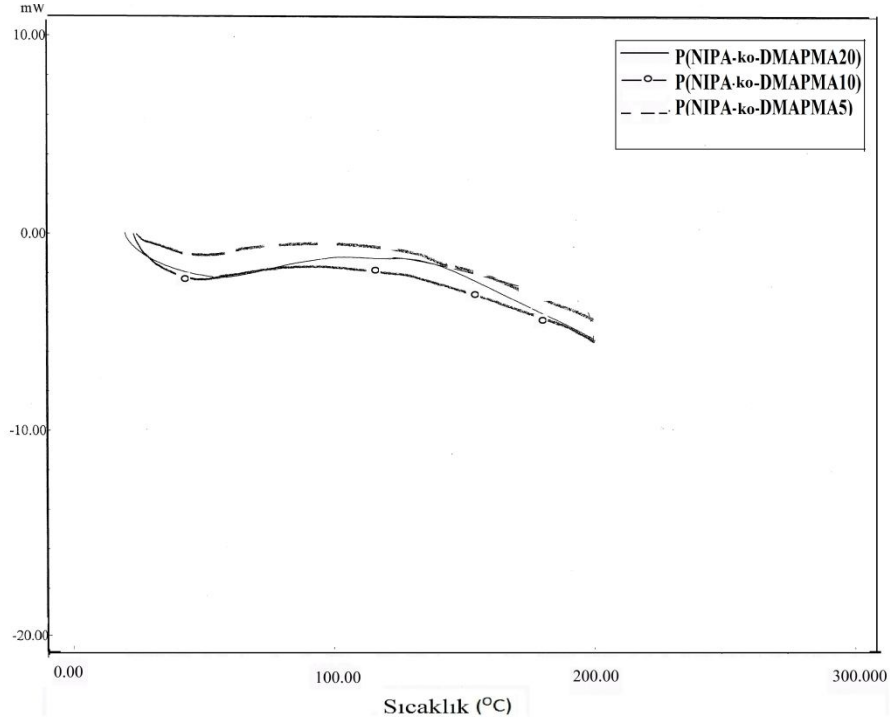
Şekil 3.56. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.50. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

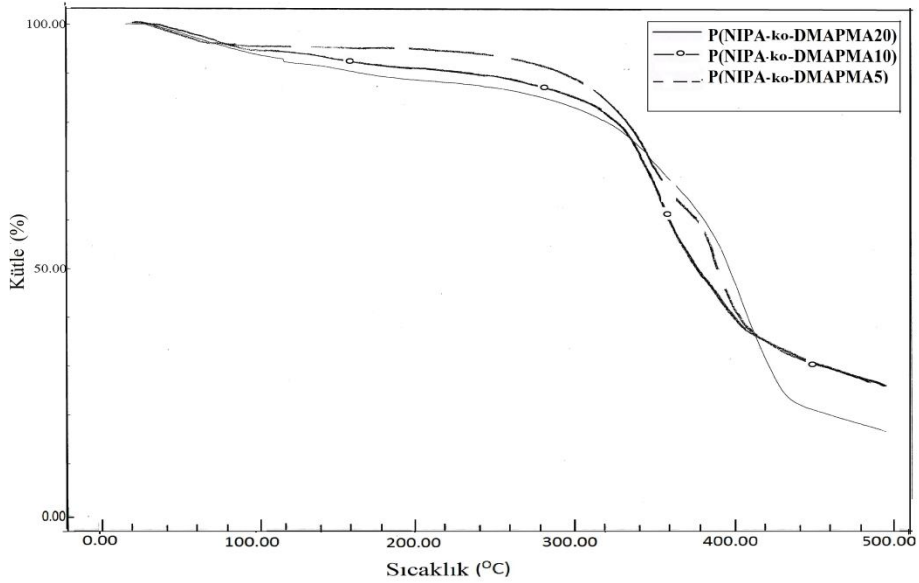
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C' deki artık (%)	500 °C' deki artık (%)
P(NIPA-ko-VBC5)	160	260	293	46	12
P(NIPA-ko-VBC10)	106	240	365	42	25
P(NIPA-ko-VBC20)	107	230	354	36	21

3.17.7. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Hazırlanan P(NIPA-ko-DMAPMA) Polimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Serbest radikal polimerizasyonu metodu ile sentezlenen P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.57’ de, TGA eğrileri Şekil 3.58’ de verilmiştir. Polimerlerin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.51’ de verilmiştir.



Şekil 3.57. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri



Şekil 3.58. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.51. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerlerinin DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

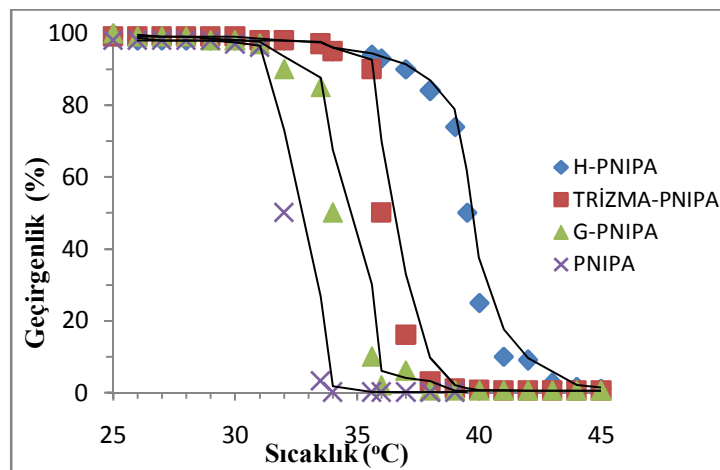
Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C' deki artık (%)	500 °C' deki artık (%)
P(NIPA-ko-DMAPMA5)	105	300	384	42	26
P(NIPA-ko-DMAPMA10)	110	303	393	44	26
P(NIPA-ko-DMAPMA20)	110	300	400	50	17

3.18. Polimerlerin Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığının (LCST) Belirlenmesi

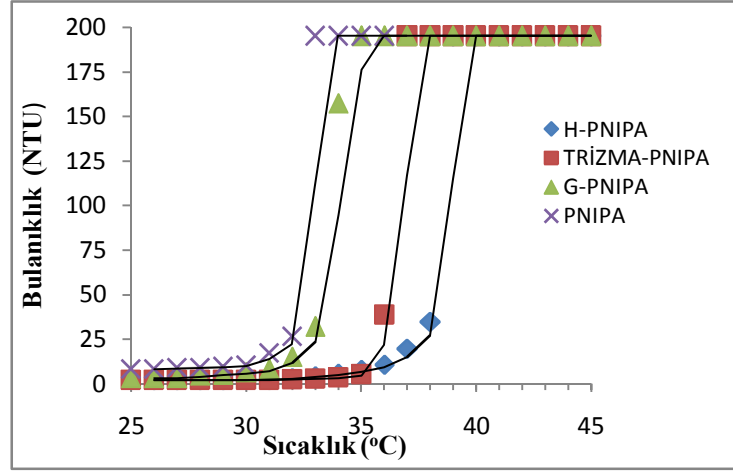
Sentezlenen polimerlerin LCST' si UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. Polimer suda çözüldü (2 mg/mL), renksiz çözelti elde edildi ve çözelti ısıtıldı. Sıcaklığa karşılık geçirgenlik, sıcaklığa karşılık bulanıklık ve sıcaklığa karşılık viskozite grafiklerinden LCST belirlendi.

3.18.1. Farklı Uç Gruplu PNIPA Homopolimerlerinin LCST' sinin Belirlenmesi

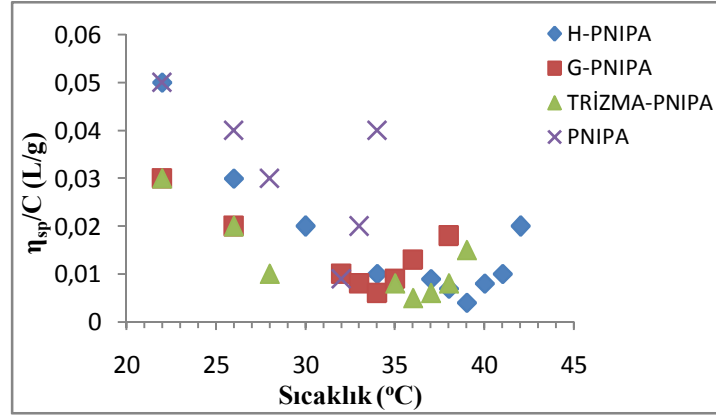
H-PNIPA, G-PNIPA, TRİZMA-PNIPA ve PNIPA polimer çözeltilerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.59' da, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.60' da ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.61' de verilmiştir.



Şekil 3.59. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



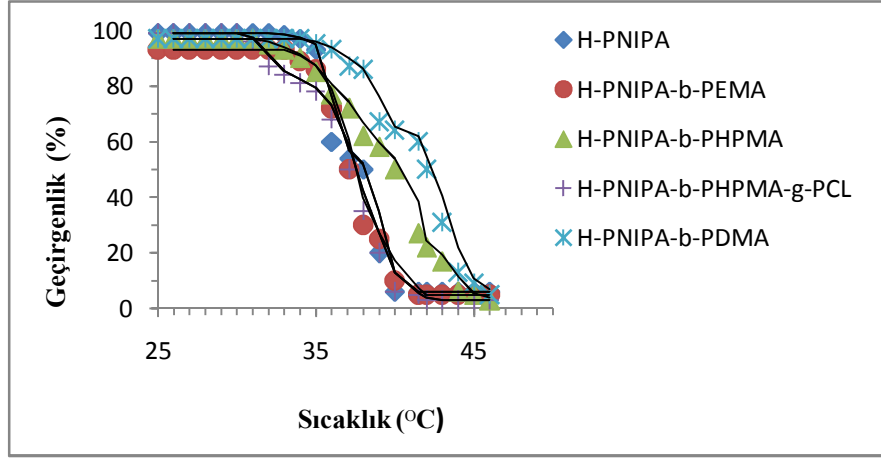
Şekil 3.60. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



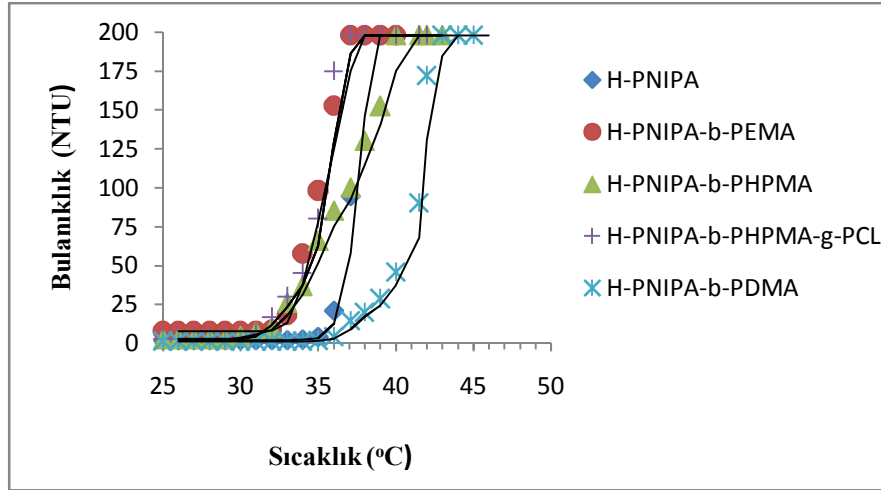
Şekil 3.61. Farklı uç gruplu PNIPA polimerlerinin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.2. Blok Kopolimerlerin LCST' sinin Belirlenmesi

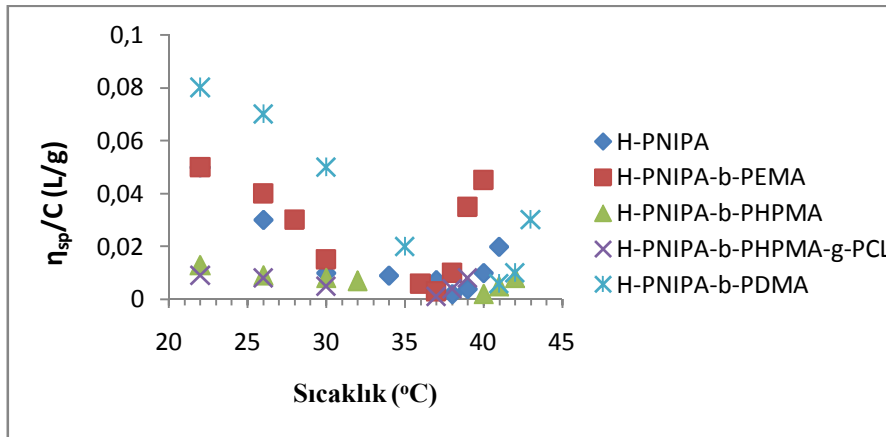
Blok kopolimerlerin sudaki çözeltilerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.62' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.63' de ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.64' de verilmiştir.



Şekil 3.62. Blok kopolimerlerin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



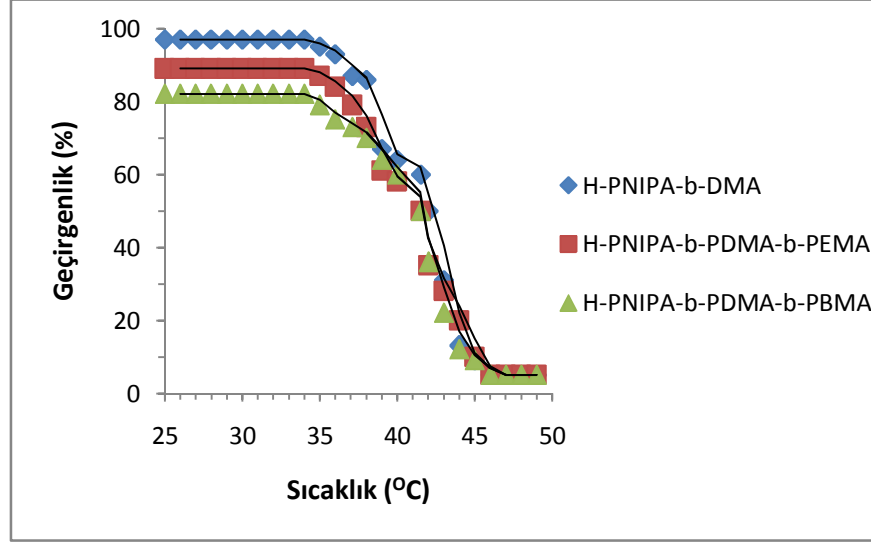
Şekil 3.63. Blok kopolimerlerin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



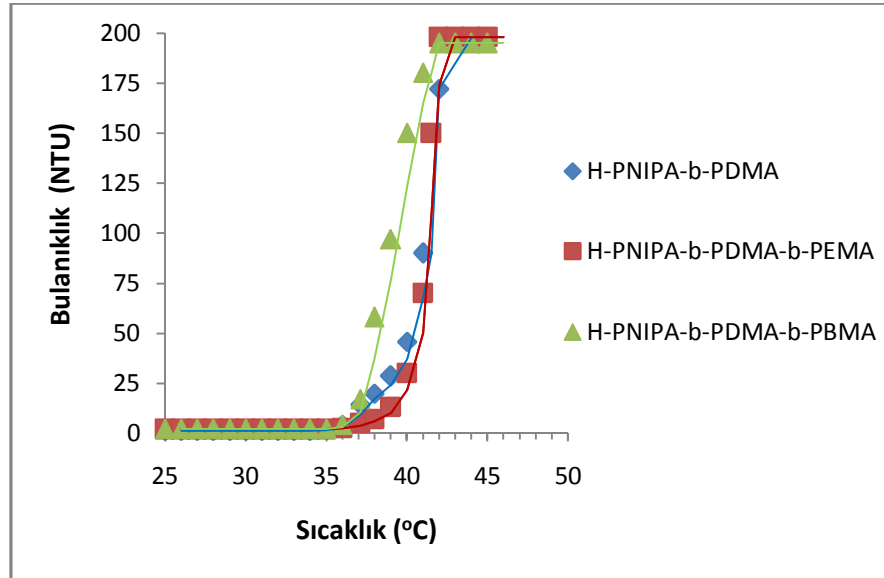
Şekil 3.64. Blok kopolimerlerin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.3. Triblok Kopolimerlerin LCST' sinin Belirlenmesi

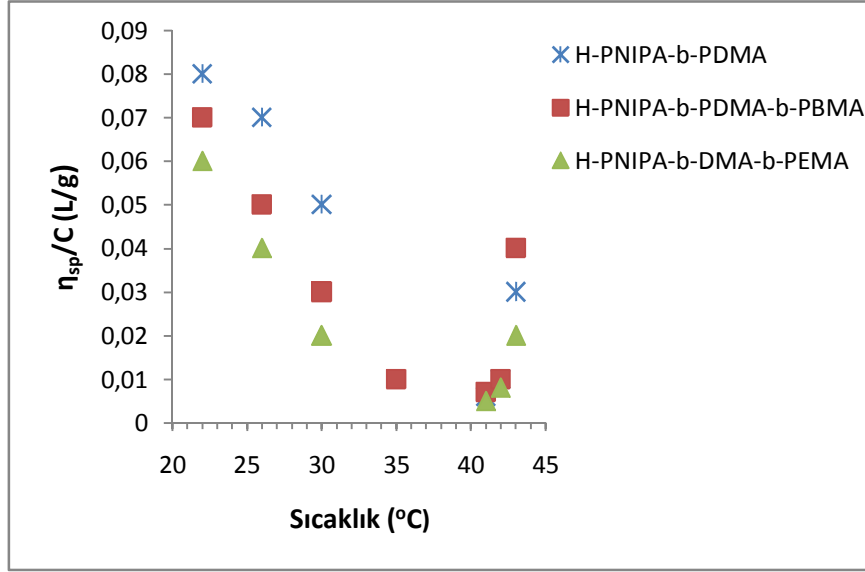
Triblok kopolimerlerin sudaki çözeltilerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.65' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.66' da ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.67' de verilmiştir.



Şekil 3.65. Triblok kopolimerlerin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



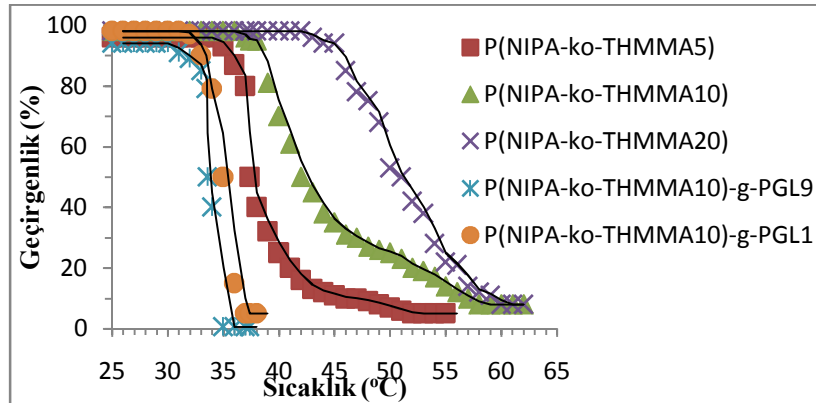
Şekil 3.66. Triblok kopolimerlerin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



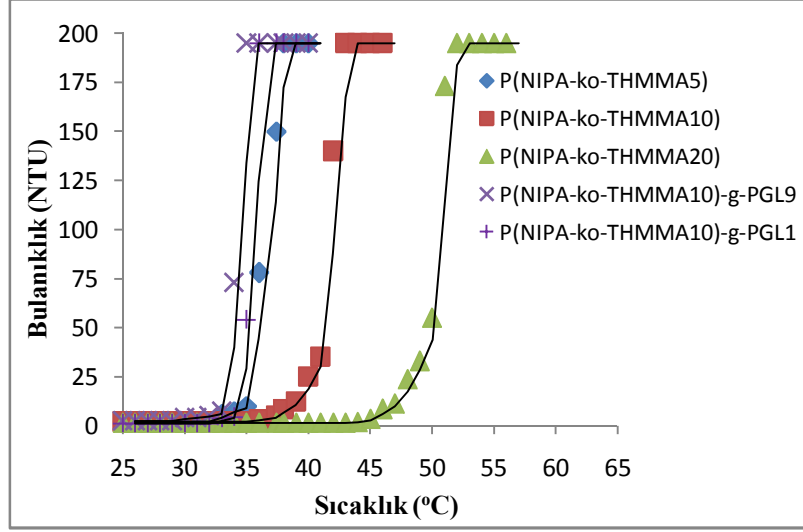
Şekil 3.67. Triblok kopolimerlerin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.4. P(NIPA-ko-THMMA)'nın LCST' sinin Belirlenmesi

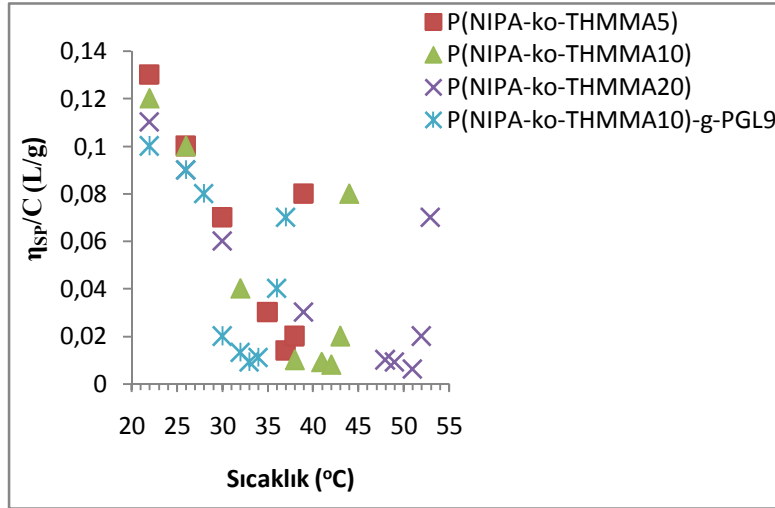
P(NIPA-ko-THMMA)'nın sudaki çözeltilerinin geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.68' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.69' da ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.70' de verilmiştir.



Şekil 3.68. P(NIPA-ko-THMMA)'nın geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



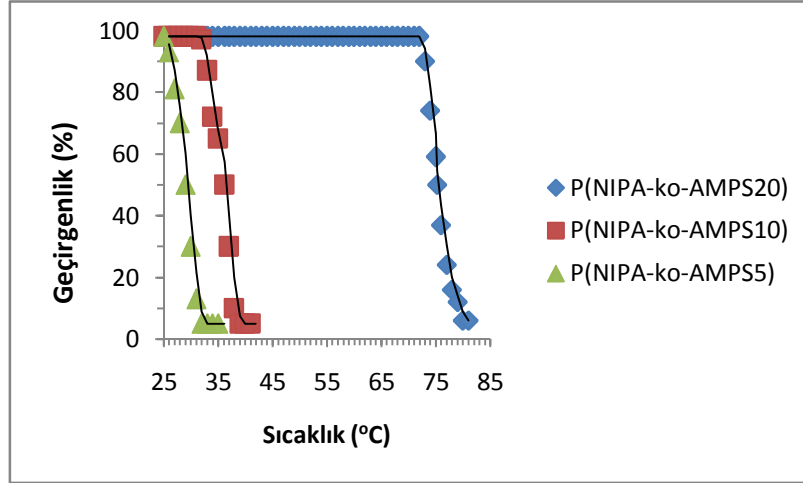
Şekil 3.69. P(NIPA-ko-THMMA)'nin bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



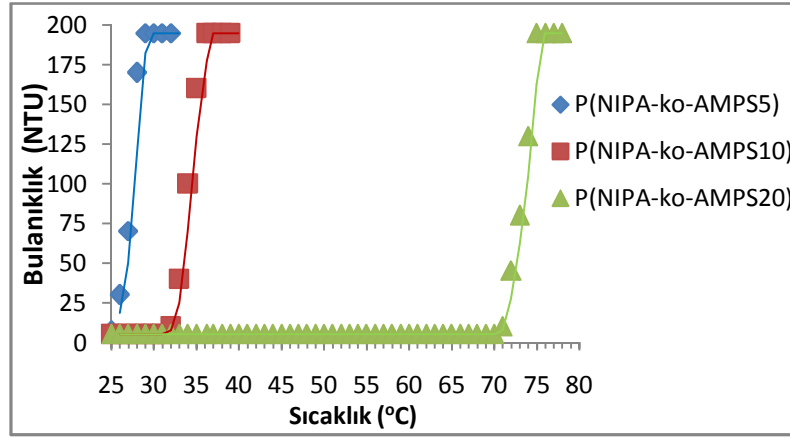
Şekil 3.70. P(NIPA-ko-THMMA)'nin indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.5. P(NIPA-ko-AMPS)'nin LCST' sinin Belirlenmesi

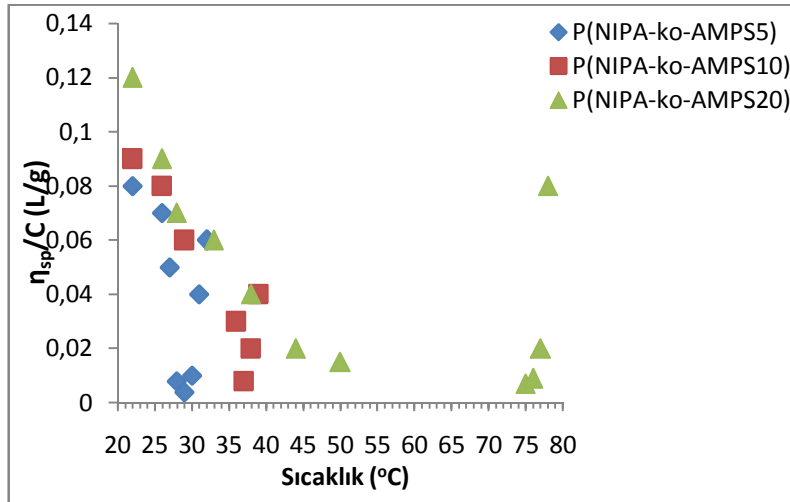
P(NIPA-ko-AMPS)'nin 1.03 M tuz (NaCl) çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.71' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.72' de ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.73' de verilmiştir.



Şekil 3.71. P(NIPA-ko-AMPS)' nin 1.03 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



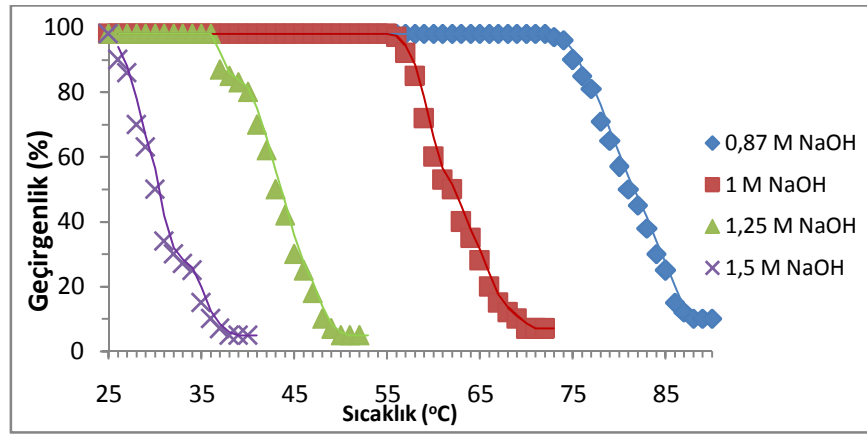
Şekil 3.72. P(NIPA-ko-AMPS)' nin 1.03 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



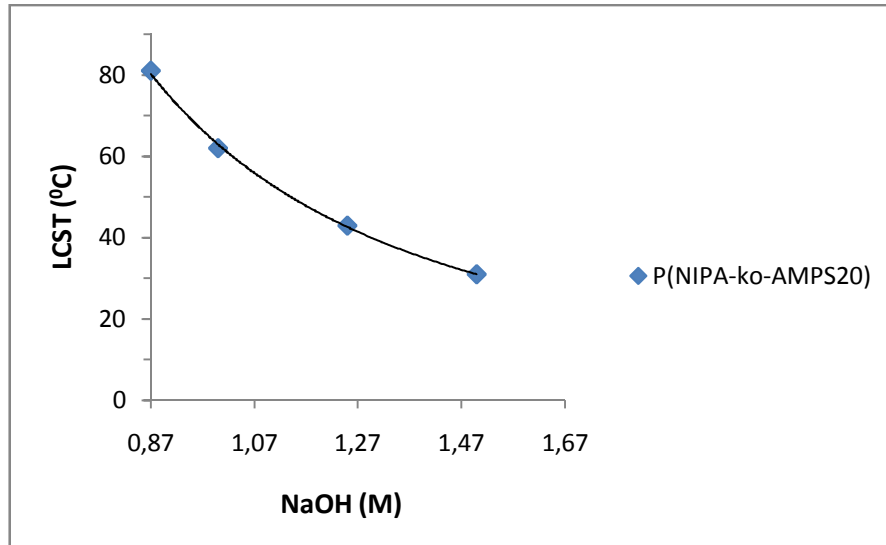
Şekil 3.73. P(NIPA-ko-AMPS)' nin 1.03 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.6. P(NIPA-ko-AMPS)' nin LCST' sine Baz Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

P(NIPA-ko-AMPS)' nin farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltisindeki LCST' si UV-görünür bölge spektrofometresi ile incelenmiştir. Geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.74' de, baz konsantrasyonunun LCST' ye etkisi Şekil 3.75' de verilmiştir.



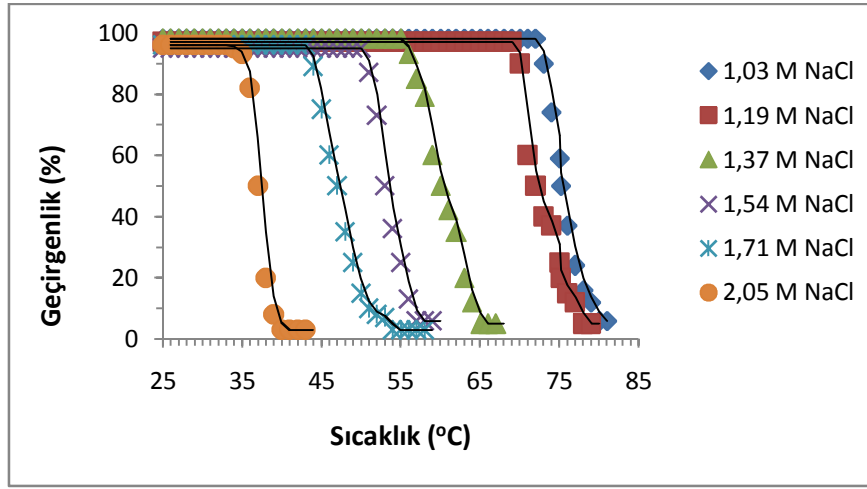
Şekil 3.74. P(NIPA-ko-AMPS20)' nin farklı konsantrasyonlardaki baz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



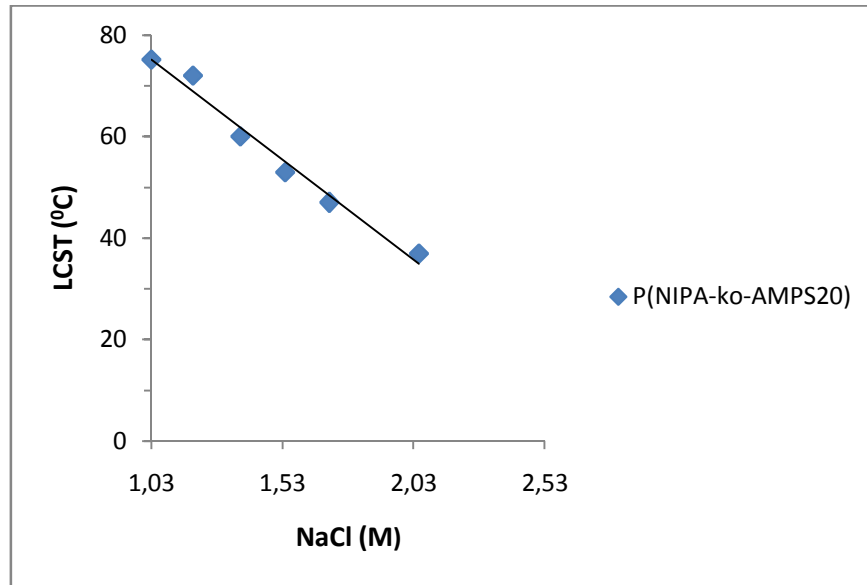
Şekil 3.75. Baz konsantrasyonunun LCST' ye etkisi

3.18.7. P(NIPA-ko-AMPS20)' nin LCST' sine Tuz Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

P(NIPA-ko-AMPS)' nin farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisindeki LCST' si UV-görünür bölge spektrofometresi ile incelenmiştir. Geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.76' da, tuz konsantrasyonunun LCST' ye etkisi Şekil 3.77' de verilmiştir.



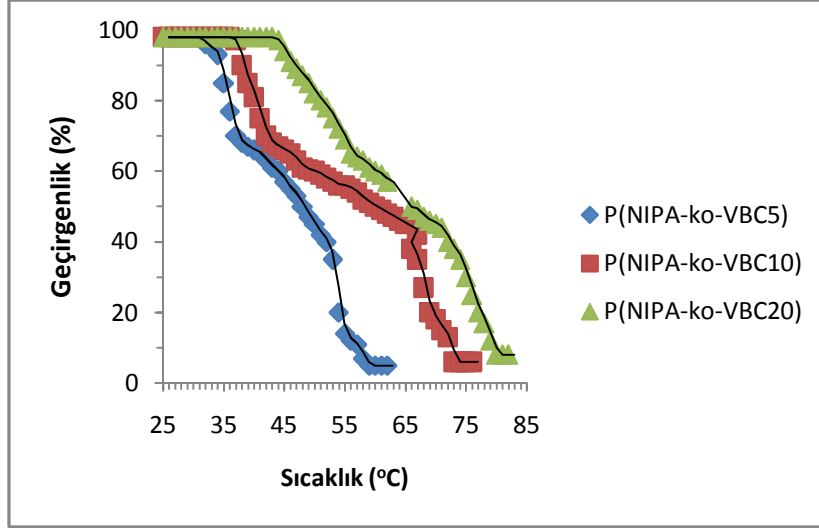
Şekil 3.76. P(NIPA-ko-AMPS20)' nin farklı konsantrasyonlardaki tuz çözeltisindeki geçirgenliğini sıcaklıkla değişim grafiği



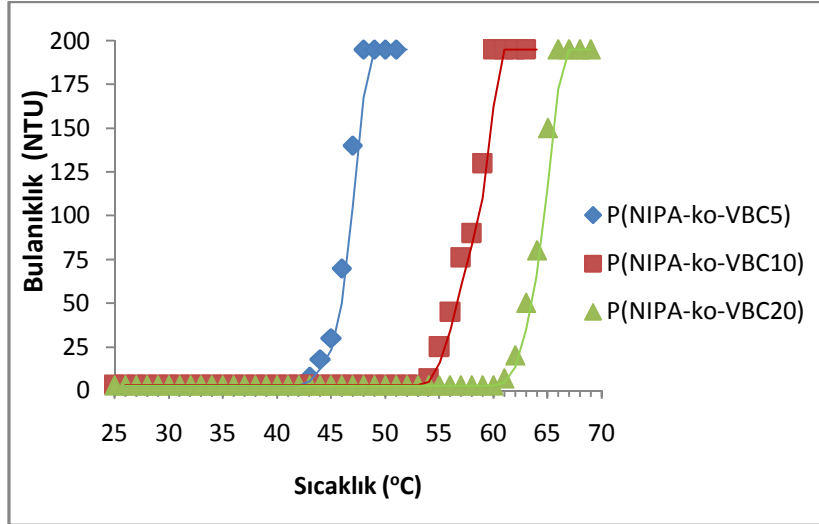
Şekil 3.77. Tuz konsantrasyonunun LCST' ye etkisi

3.18.8. P(NIPA-ko-VBC)' nin LCST' sinin Belirlenmesi

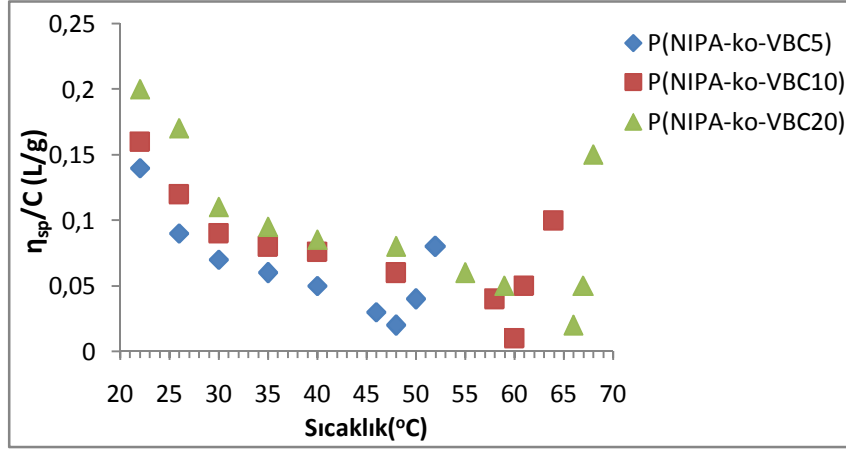
P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki (NaCl) geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.78' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.79' da ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.80' de verilmiştir.



Şekil 3.78. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



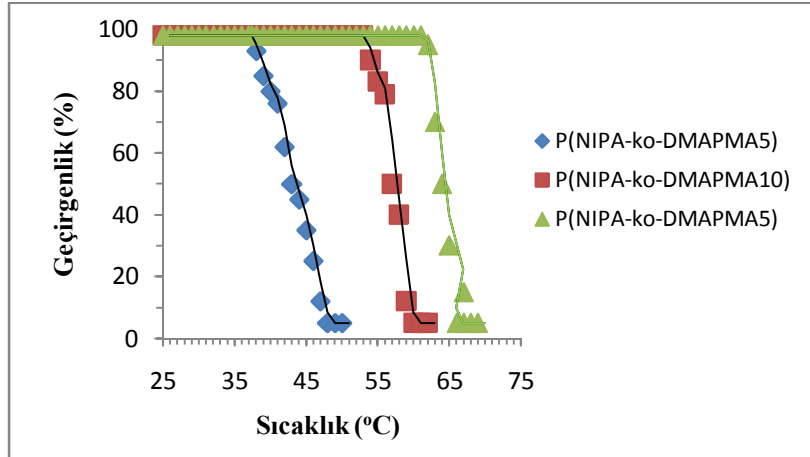
Şekil 3.79. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



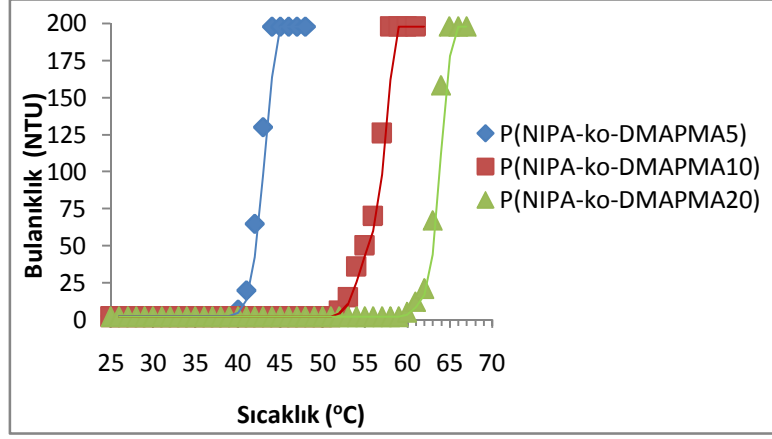
Şekil 3.80. P(NIPA-ko-VBC)' nin 0.17 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.9. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın LCST' sinin Belirlenmesi

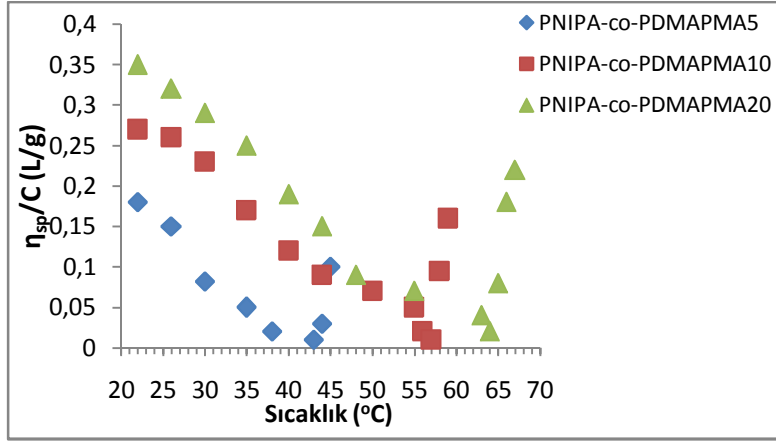
P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın 0.17 M tuz çözeltisindeki (NaCl) geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.81' de, bulanıklığının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.82' de ve viskozitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.83' de verilmiştir.



Şekil 3.81. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın 0.17 M tuz çözeltisindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



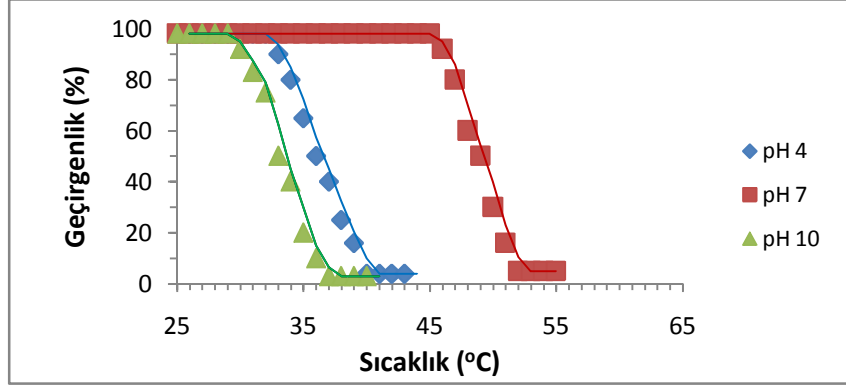
Şekil 3.82. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın 0.17 M tuz çözeltisindeki bulanıklığının sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.83. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın 0.17 M tuz çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.18.10. P(NIPA-ko-DMAPMA5)'in LCST' sine pH Etkisinin İncelenmesi

P(NIPA-ko-DMAPMA5)'in farklı pH tampon çözeltilerindeki LCST' si UV-görünür bölge spektrofometresi ile incelenmiştir. Geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.84' de verilmiştir.



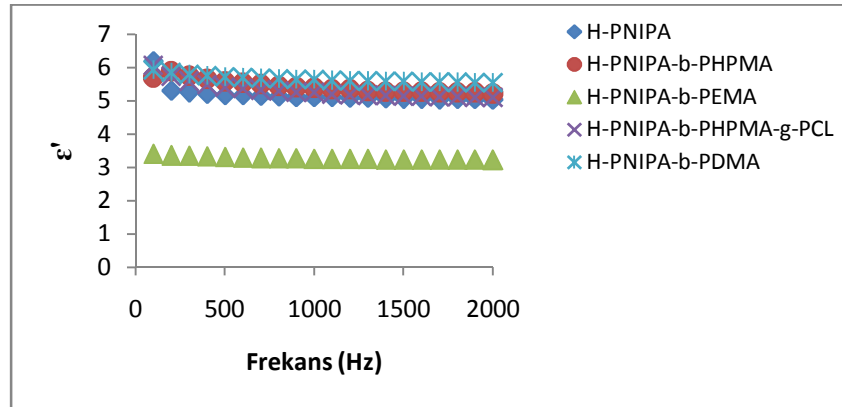
Şekil 3.84. P(NIPA-ko-DMAPMA5)' in farklı pH tampon çözeltilerindeki geçirgenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.19. Polimerlerin Dielektrik Ölçümleri

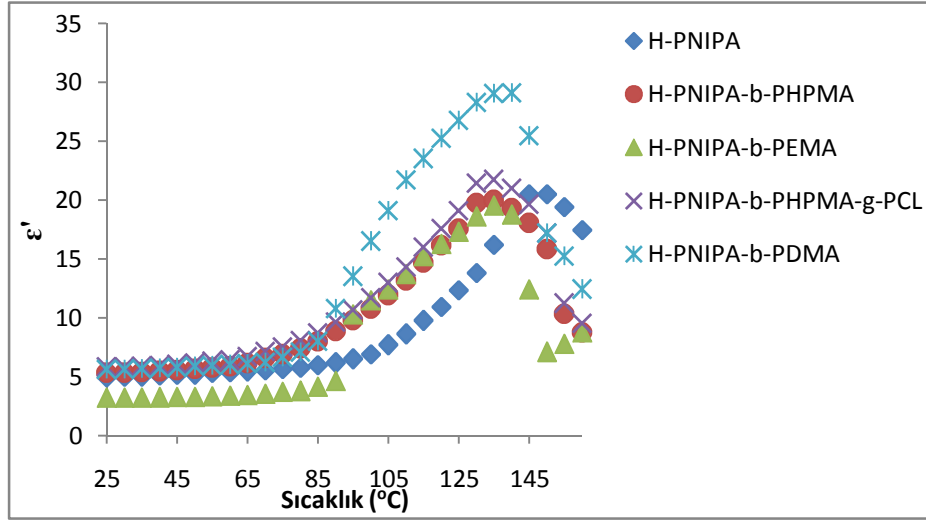
Sentezlenen blok kopolimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için kopolimerler uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans ölçümleri yapıldı.

3.19.1. Blok Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

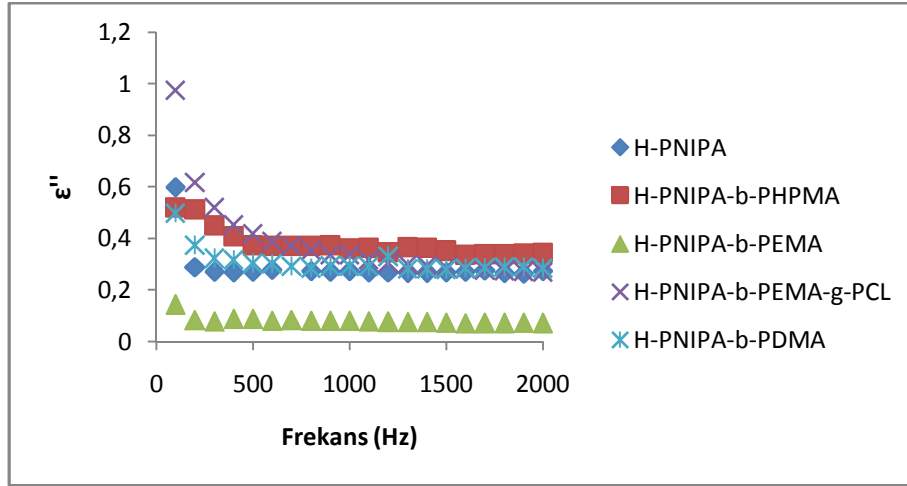
Blok kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.85' de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.86' da, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.87' de verilmiştir.



Şekil 3.85. Blok kopolimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



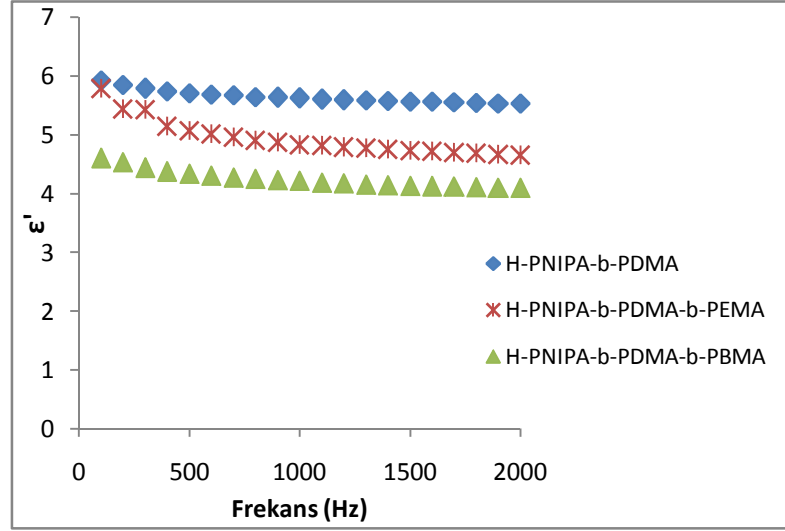
Şekil 3.86. Blok kopolimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



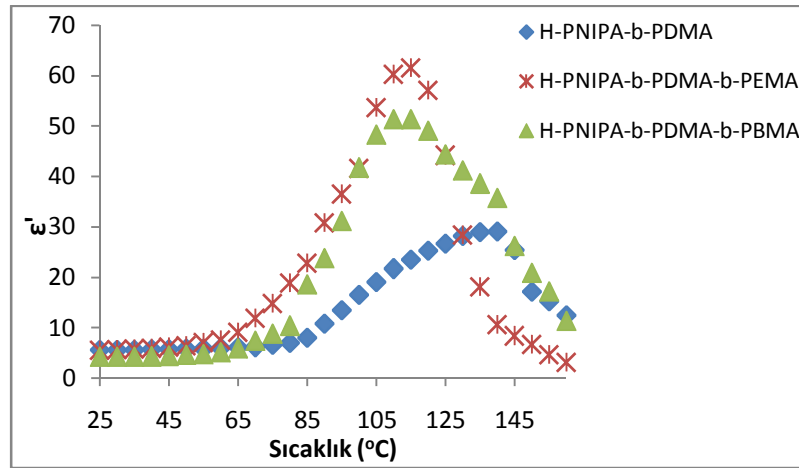
Şekil 3.87. Blok kopolimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

3.19.2. Triblok Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

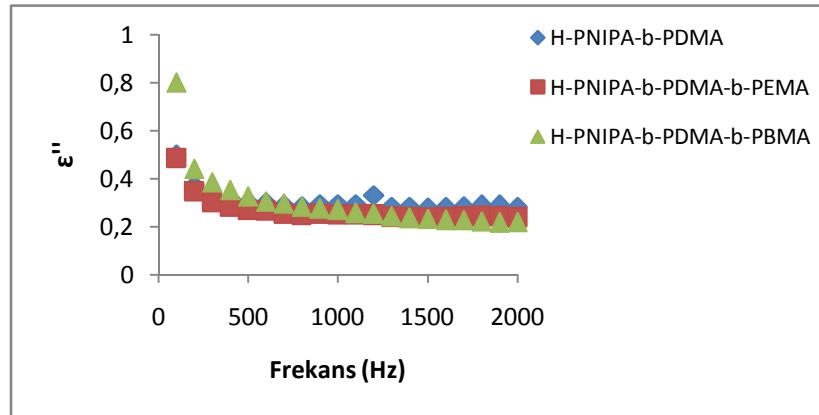
Triblok kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.88' de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.89' da, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.90' da verilmiştir.



Şekil 3.88. Triblok kopolimerlerin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



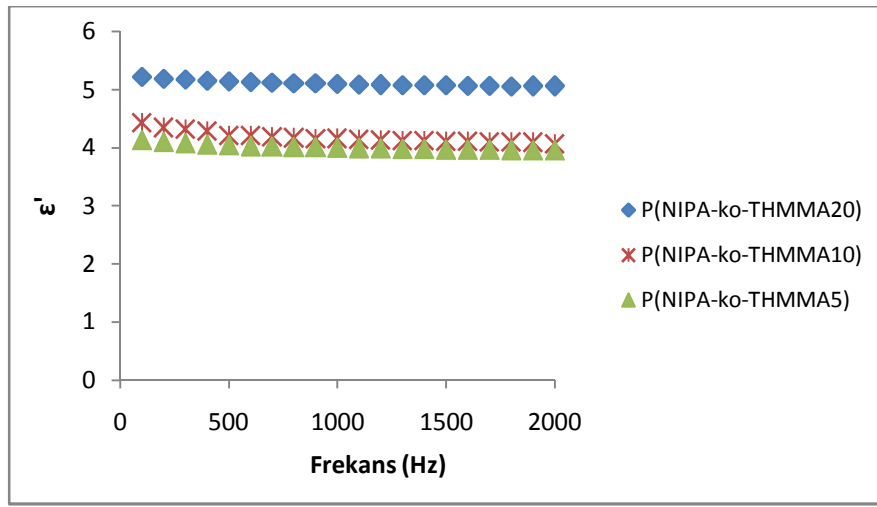
Şekil 3.89. Triblok kopolimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



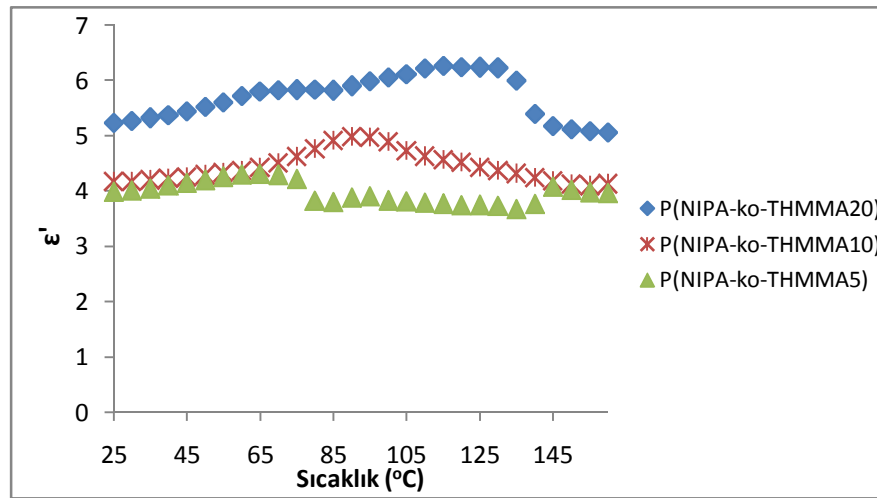
Şekil 3.90. Triblok kopolimerlerin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

3.19.3. P(NIPA-ko-THMMA)' nın Dielektrik Ölçümleri

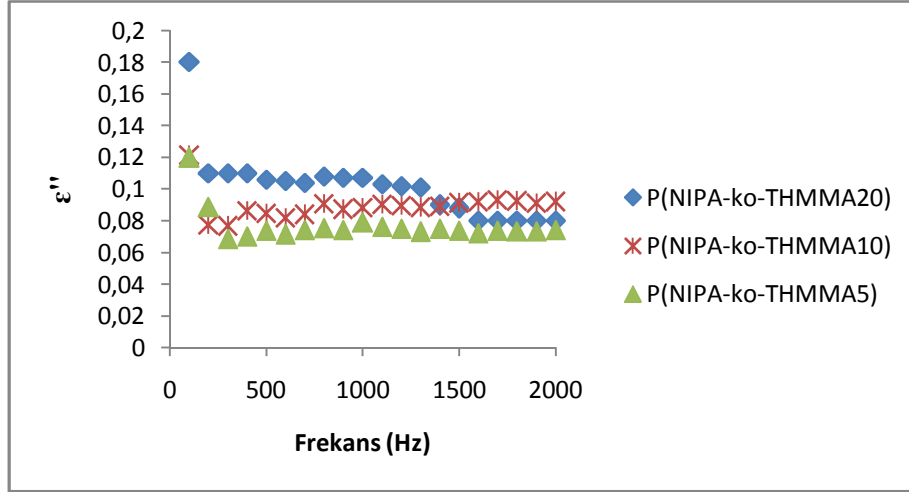
P(NIPA-ko-THMMA)' nın dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.91' de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.92' de, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.93' de ve dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.94' de verilmiştir.



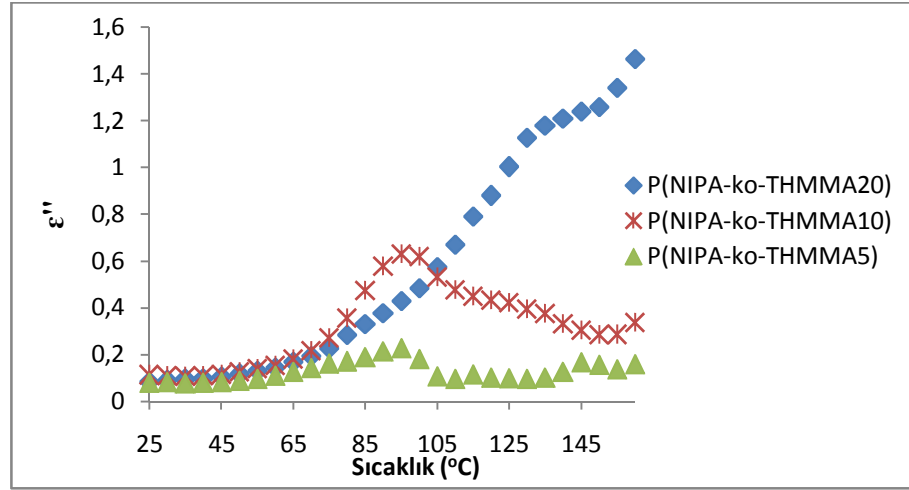
Şekil 3.91. P(NIPA-ko-THMMA)' nın dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.92. P(NIPA-ko-THMMA)' nın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



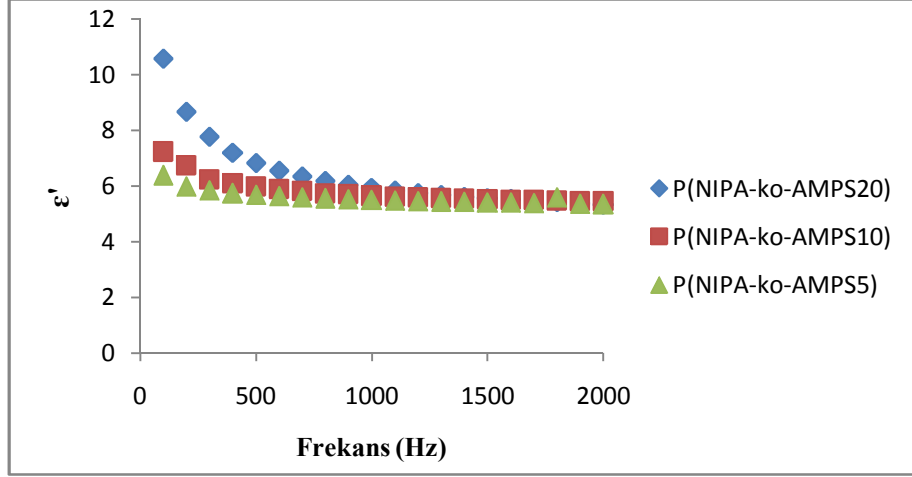
Şekil 3.93. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



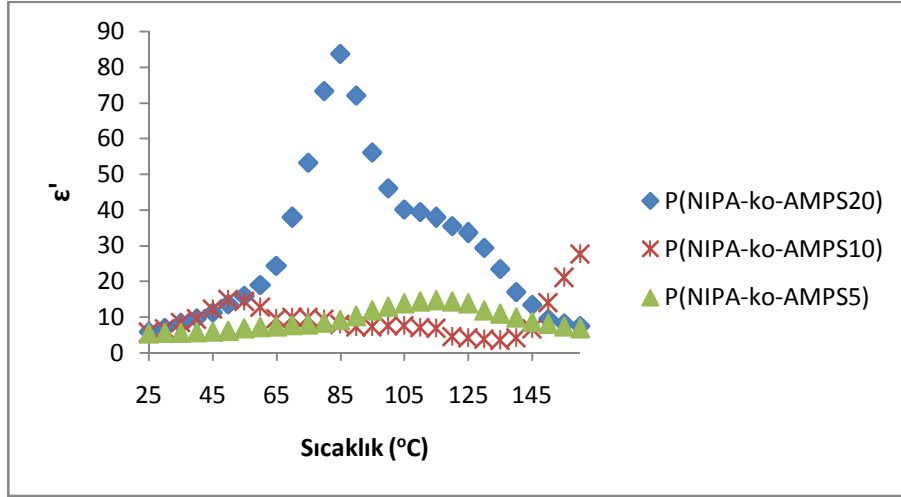
Şekil 3.94. P(NIPA-ko-THMMA)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği

3.19.4. P(NIPA-ko-AMPS)' nin Dielektrik Ölçümleri

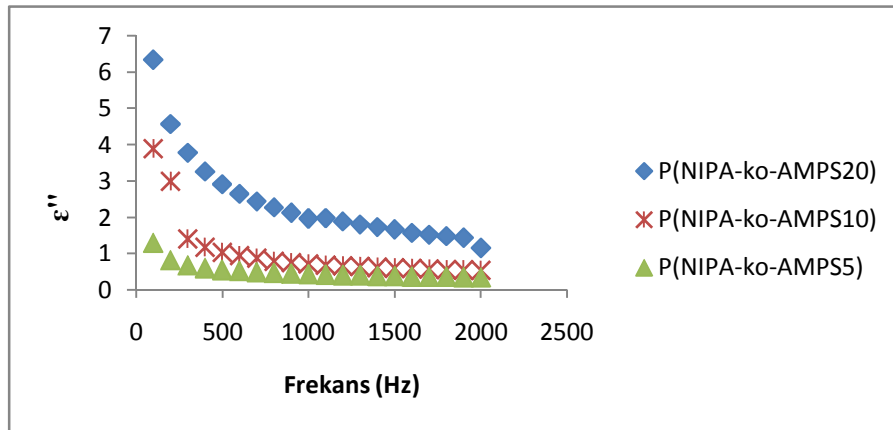
P(NIPA-ko-AMPS)' nin dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.95' de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.96' da, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.97' de ve dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.98' de verilmiştir.



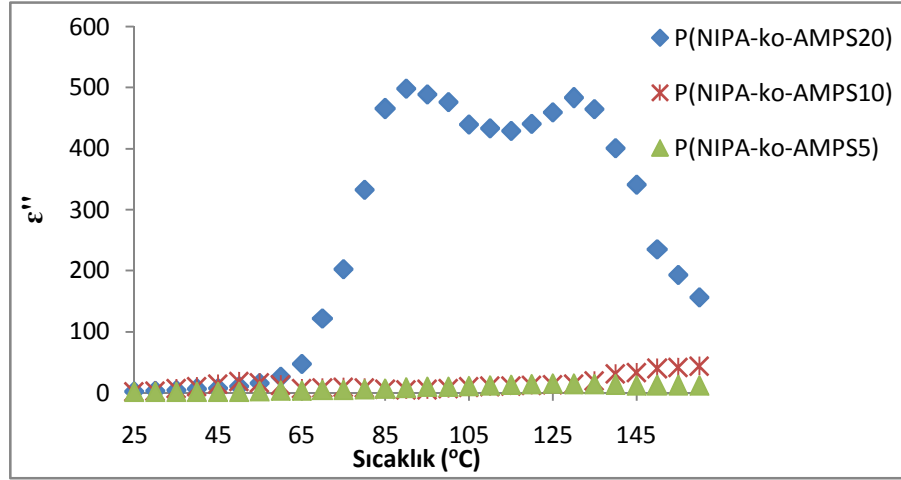
Şekil 3.95. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.96. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



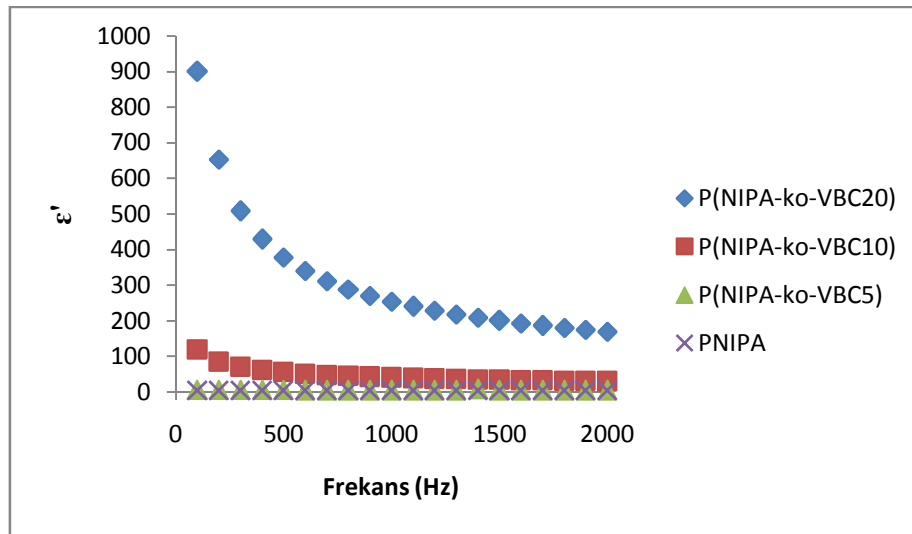
Şekil 3.97. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



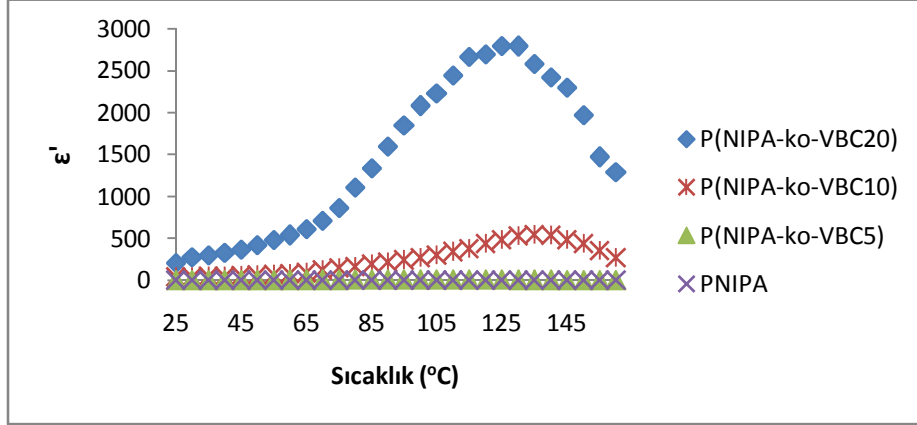
Şekil 3.98. P(NIPA-ko-APMS)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği

3.19.5. P(NIPA-ko-VBC)' nin Dielektrik Ölçümleri

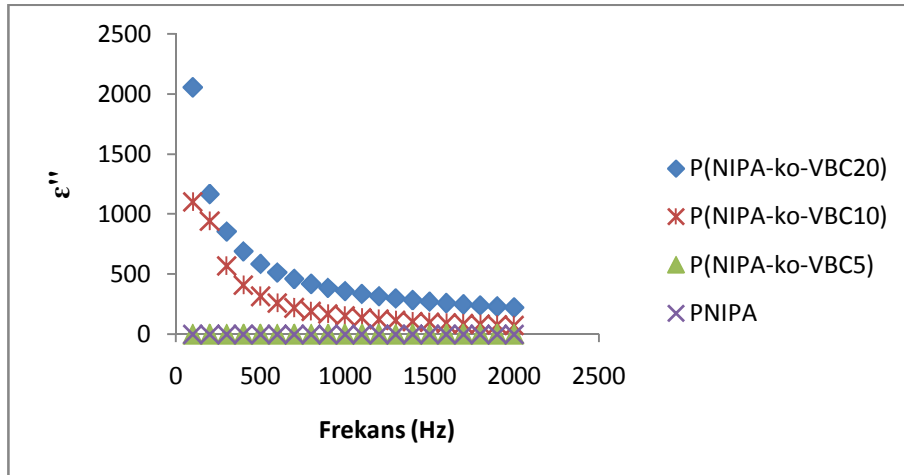
P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.99' da, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.100' de, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği 3.101' de, dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi grafiği 3.102' de, iletkenlik değerinin frekansla değişimi grafiği Şekil 3.103' de ve iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.104' de verilmiştir.



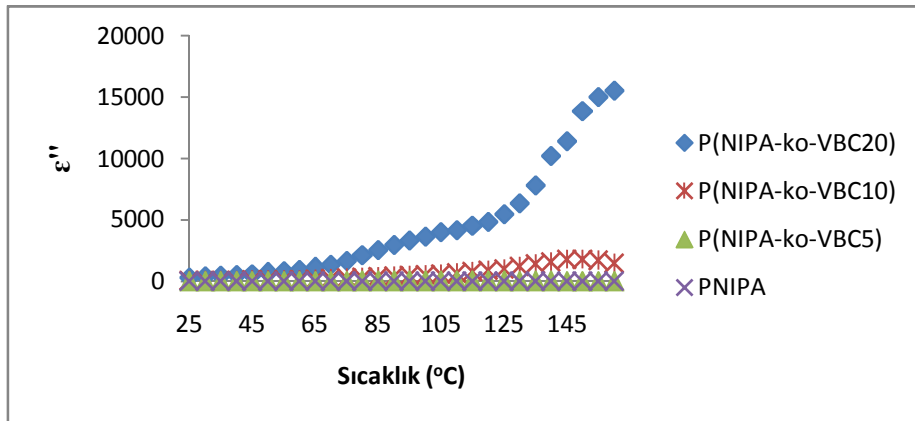
Şekil 3.99. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



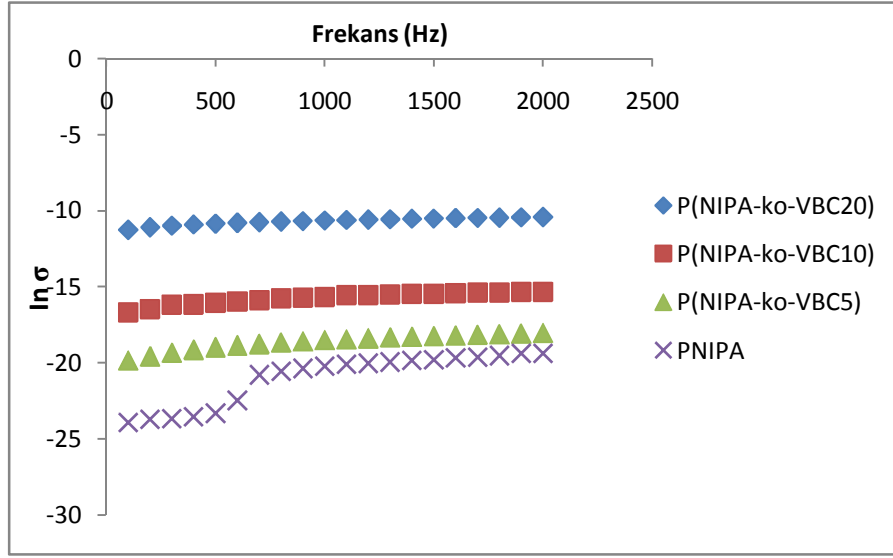
Şekil 3.100. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



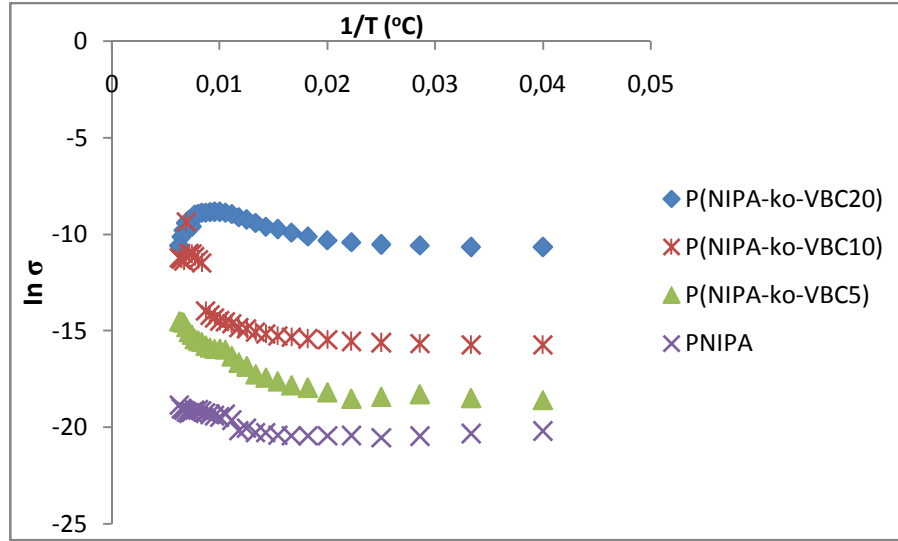
Şekil 3.101. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



Şekil 3.102. P(NIPA-ko-VBC)' nin dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği



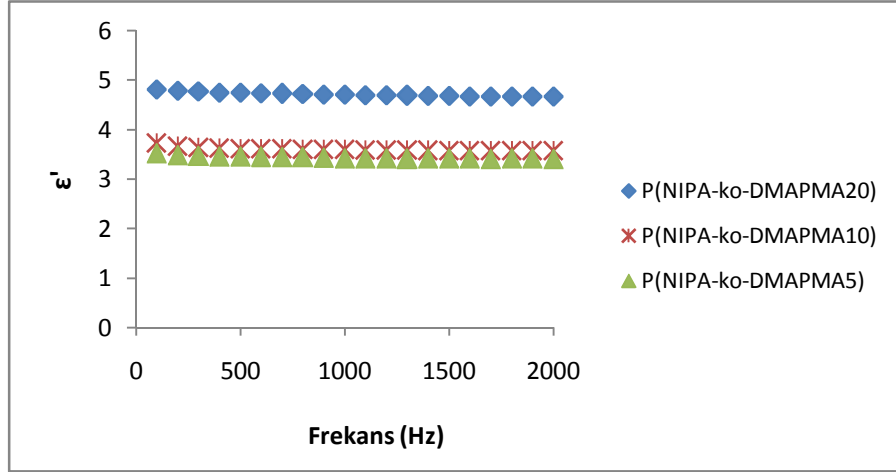
Şekil 3.103. P(NIPA-ko-VBC)' nin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



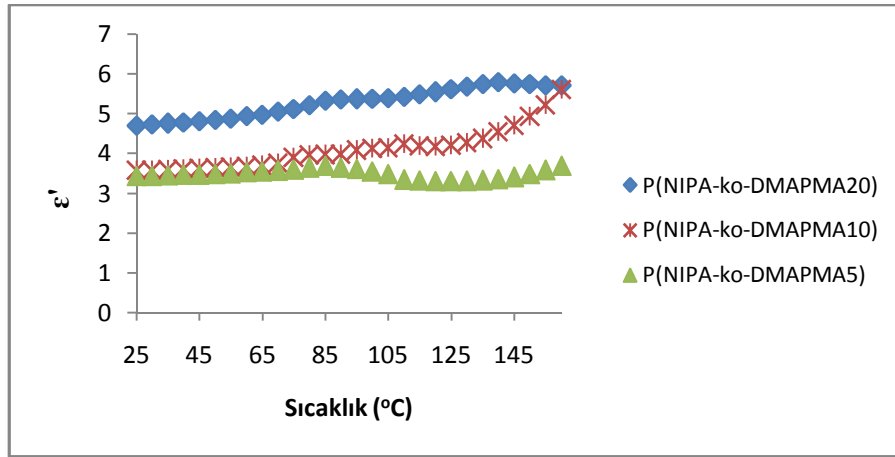
Şekil 3.104. P(NIPA-ko-VBC)' nin iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişim grafiği

3.19.6. P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın Dielektrik Ölçümleri

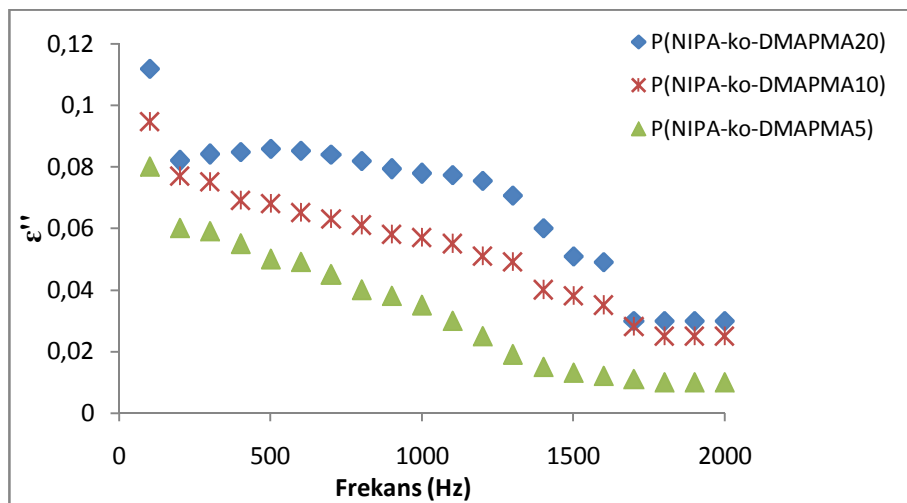
P(NIPA-ko-DMAPMA)' nın dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.105' de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.106' da, dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimi grafiği Şekil 3.107' de ve dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 3.108' de verilmiştir.



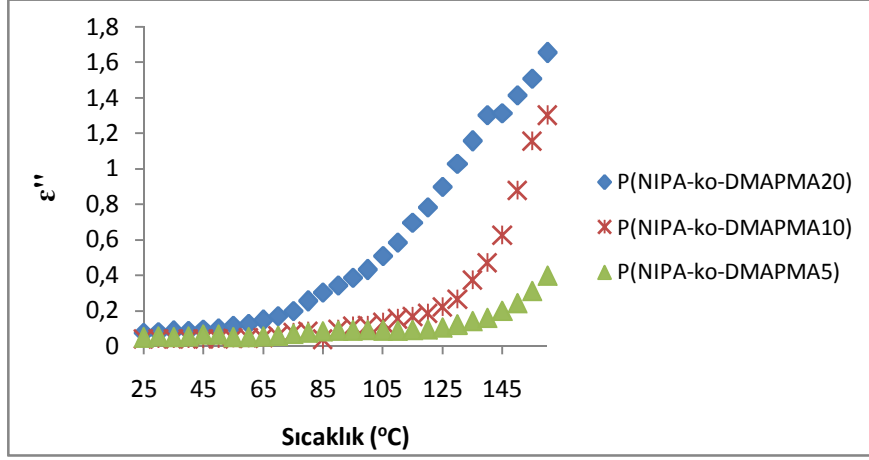
Şekil 3.105. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.106. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.107. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



Şekil 3.108. P(NIPA-ko-DMAPMA)'nın dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada uç gruplu PNIPA polimerleri ATRP yöntemi kullanılarak sentezlendi. ATRP ligandı olan Tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me_6TREN) literatüre uygun olarak sentezlendi [55]. 2-klorpropiyonil klorürün etilenglikol ile reaksiyonundan, 2-hidroksietil 2-klorpropiyonat (H-CP) ve glisidol ile reaksiyonundan, glisidil 2-klorpropiyonat (G-CP) sentezlendi ve sentezlenen maddeler ATRP başlatıcısı olarak kullanıldı. Me_6TREN ligandı, CuCl katalizörü ve sentezlenen başlatıcılar ile asetonitril-su karışımında oda sıcaklığında NIPA' nın ATRP' si gerçekleştirildi. Polimerlerde uç grubun etkisinin görülebilmesi için polimerin düşük molekül ağırlığa sahip olması gerekir [30] bu sebeple uç gruplu PNIPA polimerleri $[\text{NIPA}]_0/[\text{HCP veya GCP}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50/1/1/1$ oranı kullanılarak sentezlendi. 2-hidroksietil 2-klorpropiyonat başlatıcısı ile H-PNIPA, glisidil 2-klorpropiyonat başlatıcısı ile G-PNIPA sentezlendi. G-PNIPA' nın epoksit uç grubu Tris(hidroksimetil)aminomethane (TRİZMA) ile açıldı böylece uç grup daha fazla hidrofilik özellik kazanmış oldu.

Me_6TREN ' in FT-IR spektrumunda; $1040\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$ ' de C-N gerilmesi, 1404 cm^{-1} ' de $\text{CH}_3\text{-N}$, 1463 cm^{-1} ' de alifatik C-H eğilmesi, $2856\text{-}2941$ alifatik C-H gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 2.1 ppm ' deki sinyal $-\text{CH}_3$ protonlarını $2.3\text{-}2.5\text{ ppm}$ ' deki sinyaller ise $-\text{CH}_2\text{-N}$ protonlarını karakterize eder.

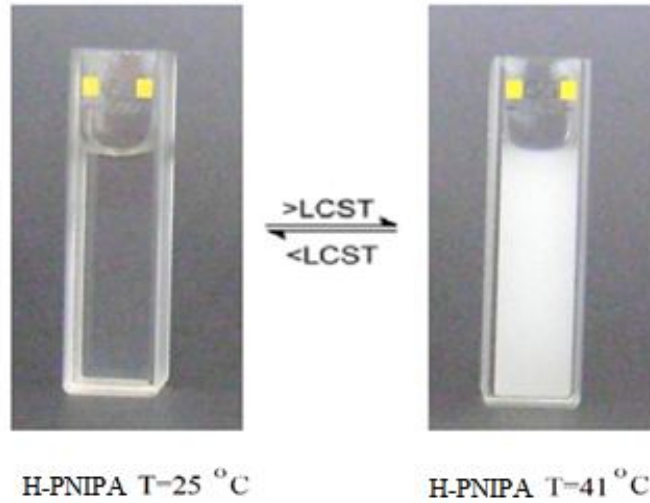
H-CP' nin FT-IR spektrumunda; 694 cm^{-1} ' deki CH-Cl gerilmesi, 1450 cm^{-1} ' deki alifatik C-H eğilmesi, 1740 cm^{-1} ' deki C=O (ester karbonili), $2881\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$ ' deki alifatik C-H gerilmesi ve 3427 cm^{-1} ' deki OH gerilmesi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 1.55 ppm ' deki sinyal CH_3 protonlarını, 3.8 ppm ' deki sinyal $-\text{CH}_2\text{-O}$ protonlarını, 4.3 ppm ' deki sinyal $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ protonlarını, 4.4 ppm ' deki sinyal CH-Cl protonunu karakterize eder. G-CP' nin FT-IR spektrumunda 694 cm^{-1} ' de C-Cl gerilmesi, 835 cm^{-1} ' de epoksit C-H eğilmesi, 910 cm^{-1} ' de asimetrik halka gerilmesi, 1250 cm^{-1} ' de simetrik halka gerilmesi, 1450 cm^{-1} ' de alifatik C-H eğilmesi, 1740 cm^{-1} ' de C=O (ester karbonili) $2881\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik C-H gerilmesi yapıyı karakterize eder. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1.6 ppm ' deki sinyal CH_3 protonlarına, $3.2\text{-}3.6\text{ ppm}$ ' deki sinyaller epoksit halkasına, 4.3 ppm ' deki sinyal $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ protonlarına, 4.4 ppm ' deki sinyal Cl-CH-C=O protonuna ait sinyallerdir.

H-PNIPA, G-PNIPA ve TRİZMA-PNIPA polimerlerinin FT-IR spektrumunda; 1545 cm^{-1} de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1650 cm^{-1} de C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı), 1717 cm^{-1} de uç gruplara ait C=O gerilmesi (ester karbonili), 3296 cm^{-1} de NH gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 1.15 ppm' deki sinyal -CH₃ protonlarını, 1.5-1.8 ppm' deki sinyaller ana zincirdeki -CH₂ protonlarını, 2.0-2.1 ppm' deki sinyaller ana zincirdeki -CH protonlarını, 4.01 ppm' deki sinyal -CH protonunu, 6.4 ppm' deki sinyal -NH protonunu karakterize eder. G-PNIPA' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.6-3.2 ppm' deki epoksit halka protonlarına ait sinyal TRİZMA-PNIPA' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlemlenmemiştir. Bu sinyalin kaybolması G-PNIPA' nın epoksit halkasının TRİZMA ile açıldığını gösterir.

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri DSC eğrileri alınarak belirlendi. PNIPA, H-PNIPA, TRİZMA-PNIPA ve G-PNIPA polimerlerinin T_g değeri sırasıyla 140, 155, 160 ve 150 °C olarak ölçüldü. PNIPA' nın camsı geçiş sıcaklığına uç grupların etkisinin olduğu görüldü. Epoksit ve hidroksil uç grupları polimerle hidrojen bağı yaptığından polimerdeki serbest hacim azalır ve camsı geçiş sıcaklığı artış gösterir.

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA eğrilerinden belirlendi. TGA eğrileri azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C ye kadar ısıtılarak elde edildi. 25-100 °C arasındaki %5 kütle kaybı su ve dietiler gibi diğer uçucu maddelerin ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Polimerler iki basamakta bozunmaktadır. Birinci basamak TRİZMA-PNIPA için 270 °C, PNIPA ve H-PNIPA için 295 °C, G-PNIPA için ise 305 °C' olarak bulundu. İkinci basamaktaki bozunma bütün polimerler için 420 °C' de başlamıştır.

Polimerlerin LCST değeri polimerin sudaki çözeltisinde (2 mg/mL) UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. UV-görünür bölge spektrofotometresi ile polimer çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki geçirgenliği ölçüldü. Geçirgenlik sıcaklıkla azaldı ve % 50 geçirgenliğin olduğu sıcaklık LCST olarak kabul edildi [25,26]. PNIPA oda sıcaklığında su ortamında berrak çözelti oluşturur, sıcaklığın artmasıyla çözeltinin bulanıklığı artmaya başlar (Şekil 4.1). Türbidimetre ile polimer çözeltisinin bulanıklığı farklı sıcaklıklarda ölçüldü, LCST bulanıklığın arttığı sıcaklık olarak belirlendi [54]. Polimerin su çözeltisindeki indirgenmiş viskozitesi sıcaklığa karşılık ölçüldü. Sıcaklıkla viskozite azaldı ve belirli sıcaklıkta viskozite sıfıra yaklaştı bu sıcaklık faz geçiş sıcaklığıdır. LCST' nin üstündeki sıcaklıklarda viskozite artış gösterdi [56].



Şekil 4.1. H-PNIPA' nın su ortamında farklı sıcaklıklardaki görünümü

Tablo 4.1. Uç gruplu PNIPA polimerlerinin LCST değerleri

Polimer	LCST (°C)			$M_n(^1\text{H-NMR})$	$M_n(\text{teorik})^a$
	UV	Türbidimetre	viskozite		
PNIPA	32.7	34	32.0	-	2232
G-PNIPA	34.7	35	34.0	2450	2400
TRIZMA-PNIPA	36.6	38	36.0	2600	2510
H-PNIPA	39.5	40	39.0	-	3230

$$^aM_n(\text{teorik}) = M_{\text{PNIPA}}[\text{PNIPA}]/[\text{I}]_0 + M_1$$

PNIPA, G-PNIPA, TRIZMA-PNIPA ve H-PNIPA polimerlerinin LCST değeri sırasıyla 32-34, 34-35, 36-38 ve 39-40 °C arasında bulundu. H-PNIPA polimeri en yüksek LCST' ye sahiptir. LCST değeri altında polimer molekülleri su içinde uzamıştır. Nedeni oluşan hidrojen bağlarıdır. Çözelti sıcaklığı LCST' ye ulaştığında veya geçtiğinde hidrojen bağları kırılır ve bağlı su bırakılır. Polimer zincirleri çözünür yapıdan çözünmez yapıya dönüşür. LCST sıcaklığının altında amit grupları hidrojen bağları vasıtasıyla su moleküllerini tutar. LCST' nin üzerinde hidrojen bağları kırılmaya başlar, polimer su moleküllerini iter ve çökme meydana gelir. LCST üzerindeki sıcaklıklarda polimer-su etkileşimlerinin yerini, polimer-polimer ve su-su etkileşimleri alması sonucu faz ayrılması gerçekleşir. Hidrofilik gruplar veya bloklar suyla hidrojen bağı yaptığından LCST' yi yükseltirler, hidrofobik gruplar veya bloklar ise faz ayrılmasını kolaylaştırdığından LCST'

düşürürler [23]. Sentezlenen uç grupların hidrofilik olmaları sebebiyle PNIPA' nın LCST' si artış göstermiştir.

H-PNIPA-b-PEMA blok kopolimeri H-PNIPA makrobaşlatıcısı ile ATRP yöntemi kullanılarak sentezlendi. H-PNIPA-b-PEMA' nın FT-IR spektrumunda; 1545 cm^{-1} ' de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1650 cm^{-1} ' de -C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı), 3296 cm^{-1} ' de -NH gerilmesi ve 1730 cm^{-1} ' de C=O gerilmesi (ester karbonili) blok kopolimerin yapısını karakterize eder. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 0.85 ppm' de EMA birimindeki -C-CH₃ protonlarına ait sinyal, 1.14 ppm' de NIPA birimindeki -CH₃ protonlarına ait sinyal, 1.65-1.79 ppm' de ana zincirdeki -CH₂ protonlarına ait sinyaller, 2.17 ppm' de ana zincirdeki -CH protonlarına ait sinyal, 4.04 ppm' de NIPA birimindeki -CH protonuna ve EMA birimindeki O-CH₂ protonlarına ait sinyal ve 6.6 ppm' de NIPA birimindeki -NH protonunu ait sinyal kopolimerin oluştuğunu gösterir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; 13.91 ppm' deki sinyal EMA birimindeki -CH₃ karbonunu, 22.78 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ karbonunu, 25.18 ppm' deki sinyal EMA birimindeki -CH₃-C karbonunu, 31.9 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH₂ karbonunu, 36,69 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH karbonunu, 41.45 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH karbonunu, 42.45 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -C- karbonunu, 174 ppm' deki sinyal C=O karbonunu karakterize eder.

H-PNIPA-b-PHPMA blok kopolimeri ATRP metodu ile H-PNIPA' nın makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla sentezlendi. H-PNIPA-b-PHPMA' nın FT-IR spektrumunda; 1545 cm^{-1} ' de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1650 cm^{-1} ' de -C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı), 1730 cm^{-1} ' de -C=O gerilmesi (ester karbonili), 3300 cm^{-1} ' de -NH ve OH gerilmesi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 0.79 ppm' deki sinyal HPMA' deki C-CH₃ protonlarını, 1.04 ppm' deki sinyal NIPA' daki -CH₃ protonlarını, 1.60 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH₂ protonlarını, 1.95 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH protonunu, 3.48 ppm' deki sinyal HPMA' daki -CH-OH protonunu, 3.82 ppm' deki sinyal NIPA' daki -CH protonunu ve HPMA'daki O-CH₂ protonlarını, 4.70-4.90 ppm' deki sinyal HPMA' daki -OH protonunu ve 7.3 ppm' deki sinyal -NH protonunu karakterize eder. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; 18.52 ppm' deki HPMA birimindeki -CH₃ karbonu, 22.75 ppm' deki PNIPA birimindeki -CH₃ karbonu, 35.88-39.91 ppm' deki ana zincirdeki -CH₂, -CH karbonları, 40.12 ppm' deki NIPA birimindeki -CH karbonu, 54.08 ppm' deki HPMA birimindeki -CH-OH karbonu, 64.05 ppm' deki HPMA

birimindeki -O-CH₂ karbonu, 173.87 ppm' deki amit karbonil karbonu ve 177.41 ppm' deki ester karbonil karbonu kopolimerin oluştuğunu gösterir.

ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu H-PNIPA-b-PHPMA kopolimerindeki hidroksil grubunun başlatıcı olarak kullanılmasıyla yapıldı. H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin FT-IR spektrumunda; 1730 cm⁻¹' de çıkan ester karboniline ait -C=O gerilme titreşiminin şiddetinin H-PNIPA-b-PHPMA' daki titreşime göre artması halka açılma polimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda; H-PNIPA-b-PHPMA spektrumundan farklı olarak çıkan 1.40-1.80 ppm' deki -CH₂ protonları, 2.33 ppm'deki O=C-CH₂- protonları ve 3.66 ppm' deki -CH-O protonları yapıyı karakterize etmektedir. ¹³C-NMR spektrumunda 25.71-35.29 ppm' deki -CH₂ karbonları kaprolakton biriminin varlığını gösterir.

H-PNIPA-b-PDMA blok kopolimeri Me₆TREN ligandı, CuCl katalizörü ve H-PNIPA makrobaşlatıcısı ile 2-propanol-su karışımında sentezlendi. H-PNIPA-b-PDMA' nın FT-IR spektrumunda 1545 cm⁻¹' de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1638 cm⁻¹' de -C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı), 3300 cm⁻¹' de -NH gerilmesi karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda; 1.14 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ protonlarına, 1.65 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH₂ protonlarına, 2.08 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH protonuna, 2.86 ppm' deki sinyal DMA birimindeki N-CH₃ protonlarına, 3.94 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH protonuna, 6.76 ppm' deki sinyal -NH protonuna ait sinyallerdir. ¹³C-NMR spektrumunda; 22.63 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ karbonunu, 37.09 ppm' deki sinyal DMA birimindeki N-CH₃ karbonunu, 42.62 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH karbonunu, 166.79 ppm' deki sinyal DMA birimindeki amit karbonil karbonunu, 174 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki amit karbonil karbonunu karakterize eder.

H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA triblok kopolimeri ATRP yöntemi ile H-PNIPA-b-PDMA' nın makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla sentezlendi. H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA' nın FT-IR spektumunda 1732 cm⁻¹' de çıkan ester karbonili EMA biriminin varlığını gösterir. ¹H-NMR spektrumunda; 1.14 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ protonlarını, 1.65 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH₂- protonlarını, 2.08 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH protonunu, 2.86 ppm' deki sinyal DMA birimindeki N-CH₃ protonlarını, 4.0 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH protonunu, 6.76 ppm' deki sinyal -NH protonunu karakterize eder. ¹³C-NMR spektrumunda; H-PNIPA-b-PDMA' dan farklı

olarak 67.12 ppm' de çıkan EMA birimindeki O-CH₂ karbonuna ait sinyal H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA triblok kopolimerinin oluştuğunu gösterir.

H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA triblok kopolimerinin FT-IR spektrumunda 1722 cm⁻¹' deki sinyal BMA birimindeki ester karbonilini karakterize eder. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹H-NMR spektrumunda; H-PNIPA-b-PDMA' nın spektrumundan farklı olarak 7.2 ppm' deki aromatik halka protonları triblok kopolimerin oluştuğunu gösterir. H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA' nın ¹³C-NMR spektrumunda; 22.54 ppm' de NIPA birimindeki -CH₃ karbonu, 37.18 ppm' de DMA birimindeki N-CH₃ karbonu, 42.52 ppm' de NIPA birimindeki -CH karbonu, 66.41 ppm' de O-CH₂-Ar karbonu, 125, 128 ve 136 ppm' de BMA birimindeki aromatik halka karbonları, 167.27 ppm' de DMA birimindeki amit karbonil karbonu, 174.44 ppm' de BMA birimindeki ester karbonil karbonu ve 174.73 ppm' de NIPA birimindeki amit karbonil karbonu yapıyı karakterize eder.

Blok kopolimerlerin ve triblok polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrileri alınarak belirlendi. PNIPA-b-PEMA, PNIPA-b-PHPMA, PNIPA-b-PHPMA-g-PCL ve PNIPA-b-PDMA blok kopolimerleri için Tg değerleri sırasıyla 100, 109, 105 ve 108 °C olarak bulundu. PNIPA-b-PHPMA ve PNIPA-b-PDMA blok kopolimerlerinde zincirler arası hidrojen bağı olması sebebiyle zincir hareketliliği ve serbest hacim azalır, bunun sonucunda camsı geçiş sıcaklığı yükselir. Polimerlerin termal kararlılığı TGA ile belirlendi. Blok kopolimerlerin ve triblok kopolimerlerin iki basamakta bozdukları görüldü. PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin bozunmaya başladığı sıcaklık diğer polimerlerden daha düşük ve artık miktarı diğer polimerlerden daha azdır.

Sentezlenen polimerlerin LCST değeri UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. Tablo 4.2' de blok ve triblok kopolimerlerin LCST değerleri görülmektedir. H-PNIPA-b-PDMA kopolimerindeki dimetilakrilamit birimi hidrofiliktir, suyla hidrojen bağı yapar bu sebeple kopolimerin LCST' si yüksek çıkmıştır. H-PNIPA-b-PHPMA' nın LCST' si 40 °C, H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL' nin ise 37 °C' dir. PCL' nin hidrofobik karakterli olması sebebiyle LCST' si daha düşük çıkmıştır. Etilmetakrilat ve benzilmetakrilat hidrofobik olduklarından suyla hidrojen bağı yapamazlar, bu sebeple faz geçişini kolaylaştırırlar ve LCST daha düşük sıcaklıklarda çıkar.

Tablo 4.2. Blok ve triblok kopolimerlerin LCST değerleri

Polimer	LCST (°C)		
	UV	Türbidimetre	viskozite
H-PNIPA	38	37	38
H-PNIPA-b-PEMA	37.1	36	37
H-PNIPA-b-PHPMA	40	40	40
H-PNIPA-b-PHPMA-g-PCL	37	36	37
H-PNIPA-b-PDMA	42	42	41
H H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA	41.5	42	41
H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA	41	41	41

Sentezlenen polimerlerin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla polimerler 4 ton basınç altında disk haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik kayıp faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada, C: kapasitans değeri, d: kalınlık, A: etki alanı, ϵ_0 : boşluğun geğirgenliği, ϵ : dielektrik sabitidir.

Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\epsilon'' = DF \cdot \epsilon'$ formülüyle hesaplandı

Blok ve triblok kopolimerlerin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.3' de verilmiştir. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin 3.24 ile 5.62 arasında olduğu görüldü. Yapılarında NH ve OH grupları bulunan H-PNIPA-b-PDMA ve H-PNIPA-b-PHPMA kopolimerlerinin dielektrik sabitinin daha fazla olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi OH ve NH gruplarının polarizasyondaki güçlü etkisinin elektriksel özellikleri etkilemesi olarak yorumlanabilir.

Polimerlerin dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı görüldü. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp düşük frekans aralığında belirgin düzeydedir. Yüksek frekans değerlerine yaklařtıķça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş halen devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmalar muhtemelen bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi eksenini etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından

kaynaklanmaktadır [57]. Polimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde artan sıcaklıkla dielektrik sabitinin arttığı belirlendi. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Camsı geçiş sıcaklığında polimerlerin dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Bu, sıcaklıkla polimer zincirlerinin polarlaştığını gösterir. Benzer şekilde polimerlerin dielektrik kayıpları sıcaklıkla orantılı olarak artmıştır.

Tablo 4.3. Polimerlerin 1 KHz frekansta ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
H-PNIPA	5.11	0.27
H-PNIPA-b-PEMA	3.24	0.08
H-PNIPA-b-PPMA	5.38	0.36
H-PNIPA-b-PPMA-g-PCL	5.24	0.33
H-PNIPA-b-PDMA	5.62	0.29
H H-PNIPA-b-PDMA-b-PEMA	4.82	0.25
H-PNIPA-b-PDMA-b-PBMA	4.21	0.27

Farklı oranlarda N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamid içeren P(NIPA-ko-THMMA) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi [58]. P(NIPA-ko-THMMA)'nın FT-IR spektrumunda; 1459 cm^{-1} 'de alifatik CH eğilmesi, 1548 cm^{-1} 'de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1635 cm^{-1} 'de -C=O gerilmesi (amit karbonili) (Amit I bandı), 3400 cm^{-1} 'de NH, OH gerilmesi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 1.1 ppm' de çıkan NIPA birimindeki -CH₃ protonları, 1.4 ppm' de çıkan ana zincirdeki -CH₂ protonları, 2.0 ppm' de çıkan ana zincirdeki -CH protonları, 3.9 ppm' de çıkan NIPA birimindeki -CH protonu, 3.5 ppm' de çıkan THMMA birimindeki -CH₂-OH protonları, 5.02 ppm' de çıkan THMMA birimindeki -OH protonları ve 7.3 ppm'de çıkan -NH protonları yapıyı karakterize eder. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; 22 ppm' deki -CH₃ karbonu, 41 ppm' deki NIPA birimindeki -CH karbonu, 62 ppm' deki THMMA birimindeki -CH₂-OH karbonu ve 174 ppm' deki amit karbonil karbonu yapının oluştuğunu desteklemektedir. Kopolimer bileşimleri (molce %) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından 5.02 ppm' deki OH protonları ile her iki

birimdeki 7.3 ppm' deki NH protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanması ile hesaplandı. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerindeki THMMA bileşimi % 21, 11 ve 3 olarak bulundu.

P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL, glisidolün P(NIPA-ko-THMMA)' daki OH birimleriyle açılması ile sentezlendi. P(NIPA-ko-THMMA)' dan farklı olarak P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin ¹H-NMR spektrumunda 3.2-3.7 ppm' deki -CH-O- protonları ve ¹³C-NMR spektrumunda 70-74 ppm' deki -CH-O- karbonları yapının oluştuğunu gösterir.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrileri alınarak belirlendi. P(NIPA-ko-THMMA20), P(NIPA-ko-THMMA10), P(NIPA-ko-THMMA5) ve P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL polimerlerinin Tg değerleri sırasıyla 150, 148, 145 ve 111 °C olarak bulundu. Kopolimerde moleküller arası hidrojen bağı olduğundan polimer hareketliliği azalır ve camsı geçiş sıcaklığı yüksek çıkar. Kopolimerdeki THMMA biriminin azalmasıyla Tg düşüş göstermiştir.

Polimerlerin termal kararlılığı TGA ile belirlendi. Kopolimerlerin iki basamakta bozunduğu görüldü. Kopolimerdeki THMMA yüzdesinin artmasıyla bozunmaya başlama sıcaklığı yükseldi. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' nin daha düşük sıcaklıkta bozunduğu ve artık miktarının daha az olduğu belirlendi. Polimerlerin ikinci basamaktaki bozunmaya başlama sıcaklığı 440 °C olarak bulundu.

Sentezlenen polimerlerin LCST değeri UV-görünür bölge spektrofotometresi, turbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. Tablo 4.4' de kopolimerlerin LCST değerleri görülmektedir. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerindeki THMMA biriminin yüzdesinin artmasıyla LCST yükseliş göstermiştir. THMMA birimi hidrofiliktir ve yapısındaki çokça OH ile su hidrojen bağı yapar ve bu etki LCST' yi yükseltir. P(NIPA-ko-THMMA10) -g-PGL' de karbon grupları daha fazladır hidrofilik özellik azalır ve LCST daha düşük çıkar. P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL' deki glisidil biriminin artmasıyla LCST düşüş göstermiştir.

Tablo 4.4. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerinin LCST değerleri

Polimer	LCST (°C)		
	UV	Türbidimetre	viskozite
P(NIPA-ko-THMMA20)	51	51	51
P(NIPA-ko-THMMA10)	42	42	42
P(NIPA-ko-THMMA5)	37.4	38	37
P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL9	33.6	34	33
P(NIPA-ko-THMMA10)-g-PGL1	35	35	-

P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerlerinin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.5’ de verilmiştir. Kopolimerin bileşimindeki N-[Tris(hidroksimetil)metil]akrilamit biriminin artmasıyla kopolimerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının arttığı gözlemlendi. Bunun sebebi NH ve OH gruplarının polarizasyondaki güçlü etkisiyle açıklanabilir.

Tablo 4.5. P(NIPA-ko-THMMA) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(NIPA-ko-THMMA20)	5.1	0.107
P(NIPA-ko-THMMA10)	4.16	0.08
P(NIPA-ko-THMMA5)	4.01	0.07

Polimerlerin dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı gözlemlendi. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde artan sıcaklıkla dielektrik sabitinin arttığı gözlemlendi.

Farklı oranlarda 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit içeren P(NIPA-ko-AMPS) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. P(NIPA-ko-AMPS)’ nin FT-IR spektrumunda; 624 cm^{-1} , de C-S gerilmesi, 1030-1211 cm^{-1} , de S=O gerilmesi, 1590 N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1645 cm^{-1} , de amit karbonili (Amit I bandı) ve 3360 cm^{-1} , de -NH, OH gerilmesi karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 1.03 ppm’ deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ protonlarını, 1.4 ppm’ deki sinyal AMPS birimindeki CH₃ protonlarını, 2.0-2.5 ppm’ deki sinyaller ana zincirdeki -CH protonlarını, 3.8 ppm’ deki sinyal NIPA birimindeki amit azotuna bağlı -CH protonunu ve 7-7.3 ppm’ deki

sinyaller -NH protonlarını karakterize eder. ¹³C-NMR spektrumunda; 22 ppm’ de NIPA birimindeki -CH₃ karbonu, 27 ppm’ de AMPS birimindeki CH₃ karbonu, 43 ppm’ de NIPA birimindeki N-CH karbonu, 65.7 ppm’ de AMPS birimindeki CH₂-S- karbonu, 174 ppm’ de C=O Amit karbonil karbonu karakteristik piklerdir. Kopolimer bileşimleri (molce %) ¹H-NMR spektrumlarından 1.03 ppm’ deki -CH₃ protonları ile ana zincirdeki 1.9 ppm’ deki CH protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanması ile hesaplandı. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerindeki AMPS bileşimi % 22, 11 ve 4 olarak bulundu.

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrileri alınarak belirlendi. P(NIPA-ko-AMPS5) ve P(NIPA-ko-AMPS10) kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı 142, P(NIPA-ko-AMPS20) kopolimerinin ise 144 °C olarak bulundu. Kopolimer bileşimindeki AMPS yüzdesi artınca T_g değeri yükselmiştir. Hidrojen bağı zincir hareketliliğini kısıtlar ve serbest hacmi azaltır bunun sonucunda T_g değerini yükseltir.

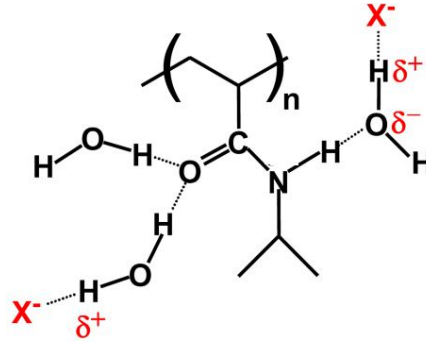
Sentezlenen polimerlerin LCST değeri UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerinin su ortamında artan sıcaklıkla bulanıklığı değişmedi. AMPS yapısındaki amit ve asit grubu sebebiyle suyla güçlü hidrojen bağı yapar. Suda iyi çözünen polimerlerin termal duyarlı davranışı tuz çözeltisinde gözlenir [40]. P(NIPA-ko-AMPS)’ nin LCST’ si 1.03 M NaCl çözeltisinde incelenmiştir. AMPS hidrofilik özelliktedir, kopolimerdeki AMPS biriminin miktarının azalması LCST’ nin daha düşük sıcaklıklara düşmesine neden olur.

Tablo 4.6. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerinin LCST değerleri

Polimer	UV	LCST (°C)	
		Türbidimetre	viskozite
P(NIPA-ko-AMPS20)	75.2	74	75
P(NIPA-ko-AMPS10)	36.2	35	37
P(NIPA-ko-AMPS5)	28.5	28	29

P(NIPA-ko-AMPS)’ nin LCST’ sine tuz konsantrasyonunun etkisi incelendi. Bu amaçla farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisinde LCST tayin edildi. Artan tuz konsantrasyonuyla LCST lineer olarak düşüş gösterdi. Tuzun faz geçiş sıcaklığına etkisi şu şekilde açıklanabilir; Tuz varlığında amit grubunun ve karbonil oksijenin suyla etkileşimi azalır, su molekülleri ve hidrofilik gruplardaki hidrojen bağı kırılmak için daha az enerji

gerekir, bu etki LCST' nin düşmesine sebep olur. Tuz konsantrasyonunun artışıyla etki daha baskın hale gelir ve LCST daha düşük sıcaklıklarda gözlenir [59].



Şekil 4.2. Tuzun LCST' ye etkisi

P(NIPA-ko-AMPS) kopolimeri sıcaklık ve pH duyarlı polimerdir. Kopolimerin LCST' si farklı konsantrasyonlardaki baz çözeltisinde farklı sıcaklıklarda ölçüldü. Baz konsantrasyonunun artışıyla LCST değeri daha düşük sıcaklıklarda belirlendi.

P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.7' de verilmiştir. Kopolimerin bileşimindeki AMPS biriminin artışıyla kopolimerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının arttığı gözlemlendi. Bunun sebebi NH ve OH gruplarının polarizasyondaki güçlü etkisiyle açıklanabilir. Polimerlerin dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı belirlendi. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde artan sıcaklıkla dielektrik sabitinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 4.7. P(NIPA-ko-AMPS) kopolimerlerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(NIPA-ko-AMPS20)	5.92	1.96
P(NIPA-ko-AMPS10)	5.64	0.71
P(NIPA-ko-AMPS5)	5.48	0.43

Farklı oranlarda vinilbenziltrimetilamonyum klorür içeren P(NIPA-ko-VBC) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu metodu ile sentezlendi. P(NIPA-ko-VBC)' nin FT-IR spektrumunda; 1548 cm^{-1} ' de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1590 cm^{-1} ' de

aromatik halka C=C gerilmesi, 1645 cm⁻¹' de amit karbonili (Amit I bandı) karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda; 1.01 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH₃ protonlarını, 1.4-2.0 ppm' deki sinyaller ana zincirdeki -CH₂ protonlarını, 2.5 ppm' deki sinyal ana zincirdeki -CH protonlarını, 3.04 ppm' deki sinyal VBC birimindeki N-CH₃ protonlarını, 3.8 ppm' deki sinyal NIPA birimindeki -CH protonunu, 4.57 ppm' deki sinyal VBC birimindeki N-CH₂ protonlarını ve 7.3 ppm' deki sinyal aromatik halka protonlarını karakterize eder. ¹³C-NMR spekturumunda 22 ppm' de NIPA birimindeki -CH₃ karbonu, 32-37 ppm' de ana zincirdeki CH₂, CH karbonları, 43 ppm' de NIPA birimindeki -CH karbonu, 51.63 ppm' de VBC birimindeki -N-CH₃ karbonu, 67.23 ppm'de VBC birimindeki CH₂-N- karbonu, 128.27 ppm' de VBC birimindeki aromatik halka karbonları, 174 ppm' de amit karbonil karbonu yapıyı karakterize eder. Kopolimer bileşimleri (molce %) ¹H-NMR spektrumlarından 1.01 ppm' deki -CH₃ protonları ile 3.04 ppm' deki N-CH₃ protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanması ile hesaplandı. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerindeki VBC bileşimi % 22, 15 ve 7 olarak bulundu.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC eğrileri alınarak belirlendi P(NIPA-ko-VBC5), P(NIPA-ko-VBC10) ve P(NIPA-ko-VBC20) kopolimerlerinin Tg değerleri sırasıyla 160, 106 ve 107 °C olarak bulunmuştur. Kopolimer bileşimindeki VBC yüzdesi artınca Tg değeri düşmüştür. Camsı geçiş sıcaklığındaki bu düşüş, VBC biriminin kopolimer zincirlerinin birbirlerine yaklaşmalarını engelleyerek hidrojen bağına zayıflatması ve serbest hacmi artırıcı yönde etki yapmasıyla açıklanabilir.

Polimerlerin termal kararlılığı TGA ile belirlendi. Kopolimerlerin iki basamakta bozunduğu görüldü. Kopolimerdeki VBC yüzdesinin artmasıyla bozunmaya başlama sıcaklığı düşüş gösterdi.

Sentezlenen polimerlerin LCST değeri UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin su ortamında artan sıcaklıkla bulanıklığı değişmedi, bu sebeple LCST 0.17 M tuz çözeltisinde incelendi. VBC hidrofilik özelliğindedir, kopolimer bileşimindeki VBC yüzdesi daha fazla olan P(NIPA-ko-VBC20) kopolimerinin LCST değeri daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 4.8. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin LCST değerleri

Polimer	LCST (°C)		
	UV	Türbidimetre	viskozite
P(NIPA-ko-VBC20)	66	65	66
P(NIPA-ko-VBC10)	60	59	60
P(NIPA-ko-VBC5)	48	47	47

P(NIPA-ko-VBC) kopolimerlerinin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.9’ da verilmiştir. Polimerlerin öz iletkenlik değeri;

$$\sigma = Gp \times \frac{d}{A}$$

Formülüyle hesaplandı (Gp: iletkenlik değeri d:kalınlık, A:etki alanı)

Kopolimerin bileşimindeki AMPS biriminin artışıyla kopolimerin dielektrik sabitinin, dielektrik kaybının ve iletkenlik değerinin arttığı gözlemlendi. Bunun sebebi VBC’ nin yapısındaki N⁺ ve Cl⁻ iyonlarının polarizasyondaki güçlü etkisiyle açıklanabilir. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin frekans ve sıcaklıkla arttığı gözlemlendi.

Tablo 4.9. P(NIPA-ko-VBC) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(NIPA-ko- VBC20)	235.75	357.66
P(NIPA-ko- VBC10)	40.46	153.83
P(NIPA-ko- VBC5)	4.53	0.31
PNIPA	4.33	0.05

P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. 1548 cm⁻¹, de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1548 cm⁻¹, de N-H eğilmesi (Amit II bandı), 1645 cm⁻¹, de amit karbonili (Amit I bandı), 3300 cm⁻¹, de -NH gerilmesi karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda; 1.15 ppm’de çıkan NIPA birimindeki -CH₃ protonları, 1.56 ppm’de çıkan ana zincirdeki -CH₂ protonları, 1.82 ppm’ de çıkan ana zincirdeki -CH protonları, 2.5 ppm’ de çıkan DMAPMA birimindeki N-CH₃ protonları, 3.3 ppm’de çıkan

DMAPMA birimindeki NH-CH₂ protonları, 4.0 ppm' de çıkan NIPA birimindeki -CH protonları ve 6.6 ppm' deki -NH protonları kopolimer yapısını karakterize eder. ¹³C-NMR spektrumunda 22 ppm' de NIPA birimindeki -CH₃ karbonu, 25.4 ppm' de DMAPMA birimindeki -CH₃ karbonu, 40.05 ppm' de polimer ana zincirindeki -C- karbonu, 41.25 ppm' de DMAPMA birimindeki -CH₂ karbonu, 45.57 ppm' de NIPA birimindeki -CH karbonu, 59 ppm' de -N-CH₂ karbonu, 174 ppm' de NIPA birimindeki amit karbonil karbonu, 177 ppm' de DMAPMA birimindeki amit karbonil karbonu kopolimerin oluştuğunu gösterir. Kopolimer bileşimleri (molce %) ¹H-NMR spektrumlarından 1.15 ppm' deki N-CH₃ protonları ile 3.3 ppm' deki -CH₂-NH protonlarının integral yüksekliklerinin oranlanması ile hesaplandı. PNIPA-ko-DMAPMA kopolimerindeki DMAPMA bileşimi % 20, 9 ve 7 olarak bulundu.

Sentezlenen polimerlerin LCST değeri UV-görünür bölge spektrofotometresi, türbidimetre ve viskozimetre ile belirlendi. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin su ortamında artan sıcaklıkla bulanıklığı değişmedi, bu sebeple LCST 0.17 M tuz çözeltisinde incelendi. DMAPMA hidrofilik özelliktedir, kopolimerdeki DMAPMA bileşenin oranı arttığında LCST değerinin arttığı gözlemlendi. P(NIPA-ko-DMAPMA) sıcaklık ve pH duyarlı polimerlerdir. Bu özelliği incelemek amacıyla pH 4, pH 7 ve pH 10 tampon çözeltisinde farklı sıcaklıklarda LCST incelendi. pH 4' de LCST 49 °C, pH 7' de 36 °C ve pH 10' da 33 °C bulundu. Düşük pH' da DMAPMA' daki bazik olan amin grubu protonlandığından sudaki çözünürlük artar ve LCST yükselir [42].

Tablo 4.10. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin LCST değerleri

Polimer	LCST (°C)		
	UV	Türbidimetre	viskozite
P(NIPA-ko-DMAPMA20)	64	64	64
P(NIPA-ko-DMAPMA10)	57	57	57
P(NIPA-ko-DMAPMA5)	43	43	43

PNIPA-ko-DMAPMA kopolimerlerinin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.11' de verilmiştir. Kopolimer bileşimindeki DMAPMA yüzdesi artışıyla dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı artış göstermiştir. Bunun sebebi DMAPMA birimindeki amin grubunun polarizasyondaki güçlü etkisine yorumlanabilir.

Tablo 4.11. P(NIPA-ko-DMAPMA) kopolimerinin 1 KHz Frekansta Ölçülen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörleri

Polimer	ϵ'	ϵ''
P(NIPA-ko-DMAPMA20)	4.71	0.07
P(NIPA-ko-DMAPMA10)	3.59	0.06
P(NIPA-ko-DMAPMA5)	3.42	0.04

Bu çalışmada PNIPA' nın termal duyarlı özelliğine uç grupların ve kopolimerlerin etkisi incelendi. Hidrofilik uç grupların LCST değerini yükselttiği belirlendi. PNIPA esaslı kopolimerlerin sentezinde hidrofobik monomerler kullanıldığında LCST' nin düştüğü, hidrofilik monomerler kullanıldığında ise LCST' nin yükseldiği sonucuna varıldı. LCST hidrofilik ve hidrofobik grupların etkisiyle istenilen değere getirilebilir, bu sonuç kontrollü ilaç salınımı ve akıllı polimerlerin diğer kullanım alanları için önemlidir.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Saçak M.**, Polimer Kimyası 2002, Gazi Kitapevi , Ankara, 525 s.
- [2] **Matyjaszewski, K.**, 1999, Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Eur. J., **5**, 3095–3102
- [3] **Matyjaszewski, K.**, 1998. Controlled radical polymerization, American Chemical Society, **685**, 316-331
- [4] **Matyjaszewski, K.**, Ed.; 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT; American Chemical Society: Washington, DC, **768**. 234-247
- [5] **Wayland, B. B., Poszmik, G., Mukerjee, S.L.**, 1994. Living radical polymerization of acrylates by organokobalt porphyrin complexes, J. Am. Chem. Soc., **116**(17), 7943-7944
- [6] **Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Grezsta, D.**, 1995. Synthesis of well-defined Polymers by controlled radical polymerization, Macromol. Symp., **98**, 73-89
- [7] **Patten, T. E., Matyjaszewski, K.**, 1998. Adv. Mater., **10**, 901.
- [8] **Matyjaszewski, K.**, 1999. Chem. Eur. J., **5**, 3095.
- [9] **Matyjaszewski, K. And Xia J.**, 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Rev. **101**, 2921-2990
- [10] **Matyjaszewski, K., Koca, S., Gaynor, Nakagawa, Y., J.S.M.** WO Pat. 9801480. us pat. 5, 789,487.
- [11] **Patten, T. E., Matyjaszewski, K.**, 1999. Acc. Chem. Res., **32**, 895.
- [12] **Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., McDermott, N. E.**, 1999. Macromolecules, **30**, 8161.
- [13] **Kamigaito M., Audo T., Sawamoto M.**, 2001. Metal catalyzed living radical polymerization, Chem. Rev. , **101**, 3689-3745.
- [14] **Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M.**, 1997. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene, Tetrahedron, **53**, 15321.
- [15] **Matyjaszewski, K.** 1998. Advances in catalytic chain transfer polymerization mediated by kobaloximes Macromol. Symp. **134**, 105-118
- [16] **Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda.**, 1996. Metal-catalyzed “Living” radical polymerization of styrene initiated with arene sulfonyl chlorides. from heterogeneous to homogeneous catalysis , macromolecules, **29**, 3665.
- [17] **Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M., Sawamoto, M.**, 1997. Nickel-Mediated living radical polymerization of methyl methacrylate, Macromolecules, **30**, 2249.
- [18] **Davis, K., Paik., Matyjaszewski, K.**, 1999, Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, **32**, 1767
- [19] **İyibakanlar, G. Ve Oktay A.**, 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, **3**, 1, 11-19.
- [20] **Birgersson, E., Li, H., Wu, S.**, 2007. Transient analysis of temperature-sensitive hydrogels, Journal of the Mechanics and Physics of solids, **49**, 1-22.
- [21] **Taylor, L.D., Cerankowski, L.D.**, 1975. Preparation of films exhibiting a balanced Temperature dependence to permeation by aqueous solutions- a study of lower konsolute behavior, J. Polymer Sci. Polymer Chem., **13**, 2551-2570.

- [22] **Urry, D.W.**, 1992. Free-energy transduction in polypeptides and proteins based on Inverse temperature transitions, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **57**, 23-25.
- [23] **Chen, G.H., Hoffman, A.S.**, 1995. Temperature-induced phase transition behaviors of random vs. graft kopolymers of *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid, *Macromolecular Rapid Kommun*, **16**, 175-182.
- [24] **Schild, H.G.**, 1992. Poly(*N*-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163-249.
- [25] **Chen, W.Q., Wei, Hua., Li, S.L., Feng, J., Nie, Jun, Zhang, X.Z. and Zhua R.X.**, 2008. Fabrication of star shaped thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide-cholic acid poly(ϵ -caprolactone) kopolymers and their Self assembled micelles as drug carriers, *Polymer*, **49**, 3965-3972
- [26] **Chung, J.E., Yokoyama, M., Yamato, M., Aoyagi, T., Sakurai, Y., Okano, T.**, 1999, Thermo-responsive drug delivery from polymeric micelles constructed using block kopolymers of poly(*N*-isopropylacrylamide) and poly(butylmethacrylate), *Journal of Kontrolled Release*, **62**, 115–127.
- [27] **Scarpa, J.S., Mueller, D.D., Klotz, I.M.**, 1967. Slow hydrogen-deuterium exchange in a nonalpha- helical polyamide, *Journal of American Chemical Society*, **89**, 6024.
- [28] **Rzaev Z., Dincer S., Pişkin E.**, 2007. Functional kopolymers of *N*-isopropylacrylamide for bioengineering applications, *Progress in Polymer Science*, **32**, 534–595.
- [29] **Yan, Xia., Burke, N.A.D. and Stöver D.H.**, 2006. End group effect on the thermal response of narrow-disperse Poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **39**, 2275-2283.
- [30] **Duan, Q., Miura, Y., Shen, X., Sato, S., Satoh, T. and Kakuchi, T.**, 2006. Thermoresponsive property controlled by end-functionalization of poly(*N*-isopropylacrylamide) with phenyl, bis phenyl and triphenyl groups, *PolymerJournal*, **38**, 306-310.
- [31] **Duan, Q., Miura, Y., Shen, X., Sato, S., Satoh, T. and Kakuchi, T.**, 2006. Synthesis and thermoresponsive property of end-functionalized poly(*N*-isopropylacrylamide), *Journal of Polymer Science*, **44**, 1177-1124.
- [32] **Ye, J. and Narain R.**, 2009. Water-assisted atom transfer radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide: Nature of solvent and temperature, *The Journal Of Physical Chemistry*, **113**, 676-681.
- [33] **Teodorescu, M. and Matjaszewski.**, 2000. Kontrolled polymerization of (meth)acrylamides by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Kommun.*, **21**, 190-194.
- [34] **He, X., Wu, X., Gao, C., Wang, K., Lin, S., Huang, W., Xie, M. and Yan, D.**, 2011. Synthesis and self-assembly of a hydrophilic, thermo-responsive poly (ethyleneoxide) monomethylether-block-poly(acrylic acid)-block-poly-(*N*-isopropylacrylamide) kopolymer to form micelles for drug delivery, *Reaktive Functional Polymers*, **71**, 544-552.
- [35] **Ni, C., Wang, W., Zhu, C., Huang, Bo. and Yao, Bolong.**, 2010. Grafting polymerization of *N*-isopropylacrylamide on the surfaces of silica by ATRP and its application in HPLC, *Soft Materials*, **8**, 14-28.
- [36] **Lu, Xiaojun, Zhang, L., Meng, L. and Liu, Y.**, 2007. Synthesis of poly (*N*-isopropylacrylamide) by ATRP using a fluorescein-based initiator, *Polymer Bulletin*, **59**, 195-206.

- [37] **Xu, F., Kang, E. and Neoh, K.**, 2006. pH and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerization, *Biomaterials*, **27**, 2787-2797.
- [38] **Shen, Z., Terao, K., Maki, Y., Dobashi, T., Ma, G. And Y, T.**, 2006. Synthesis and phase behavior of aqueous poly(N-isopropylacrylamide-ko-acrylamide), poly(N-isopropylacrylamide-ko-N,N-dimethylacrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide-ko-2-hydroxyethylmethacrylate), *Kolloid Polym. Sci.*, **284**, 1001-1007.
- [39] **Vaidya, A.A., Lele, B.S., Kulkarni, M.G. and Mashelkar, R.A.**, 2000. Thermoprecipitation of lysozyme from egg white using copolymers of N-isopropylacrylamide and acidic monomers, *Journal of Biotechnology*, **87**, 95-107.
- [40] **Perez, M.P., Silva, M.P., Pashkuleva Iva., Parra, F., Reis, Rui. and Roman J.**, 2010. Hydrophobic-Electrostatic balance driving the LCST off set aggregation redissolution behavior of N-Alkylacrylamide based ionic terpolymers, *Langmuir*, **26**, 5934-5941.
- [41] **Benrebouh, A., Avoce, D. and Zhu, X.X.**, 2001. Thermo and pH sensitive polymers containing cholic acid derivatives, *Polymer*, **42**, 4031-4038.
- [42] **Tuncel, A., Demirgöz, D., Patır, S. and Pişkin, E.**, 2001. A novel approach for albumin determination in aqueous media by using temperature and pH sensitive N-isopropylacrylamide-ko-N[3(dimethylamino)propyl]methacrylamide random copolymers, *Journal of Applied Polymers Science*, **84**, 2060-2071.
- [43] **Altay, A. ve Okudan A.**, 2011. NIPAAm/MMA/X hidrojellerinin faz geçiş sıcaklığı (LCST) ve termal özelliklerine NTBA ve AA monomerlerinin etkisinin incelenmesi, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, **4**, 31-34.
- [44] **Zhu, J.L., Zhang, X.Z., Cheng, H., Li, Y.Y., Cheng S.X. and Zhuo R.X.**, 2007. Synthesis and characterization of well defined, amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide)-b-[2-hydroxyethyl methacrylate-poly(ϵ -caprolactone)]_n graft copolymers by raft polymerization and macromonomer method, *Journal of polymer Science Part: A polymer Chemistry*, **45**, 5354-5364.
- [45] **Milewska, A., Szdlowski, J. And Rebelo, L.P.N.**, 2003. Viskosity and ultrasonic studies of poly(N-isopropylacrylamide) water solutions, *Polymer Physics*, **41**, 1219-1233.
- [46] **Cao, Yan., Zhang, C., Shen, W., Cheng, Z., Yu, L. and Ping, Qineng.**, 2007. Poly(N-isopropylacrylamide)-chitosan as thermosensitive in situ gel forming system for ocular drug delivery, *Journal of Controlled release*, **120**, 186-194.
- [47] **Li, P., Xu, R., Wang, W., Li, X., Xu, Z., Yeung K. And Chu, P.**, 2013. Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-ko-glycidylmethacrylate) micro gels for controlled drug release, *Kolloids and Surfaces B: Bionterfaces*, **101**, 251-255
- [48] **Yeh, J., Yang, H.H., Hsu, Y.T., Su, C.M., Lee, T.H. and Lou, S.L.**, 2013, Sythesis and characteristics of biodegradable and temperature responsive polymeric micelles based on poly(aspartic acid)-g-poly-N-isopropylacrylamide-ko-N,N-dimethylacrylamide), *Kolloids and Surfaces A: Physikochemical and Engineering Aspects*, **421**, 1-8.
- [49] **Chen, C., Liu, M., Gao, C., Lü, S., Chen, J., Yu, X., Ding, E., Yu, C., Guo, J. and Cui, G.**, 2013. A convenient way to synthesize comb-shaped chitosan-

- graft-(poly-N-isopropylacrylamide) kopolymer, *Carbohydrate Polymers*, **92**, 621-628.
- [50] **Galvan, G., Cenicerros, T. and Uribe, M.**, 2012. Device for simultaneous measurements of optical and dielectric properties of hydrogels, *Measurement science and technology*, **23**, 025602, 6 pp.
- [51] **Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B .**, 2007, Synthesis and characterization of a antimicrobial kopolymer and terpolymers, *Drugs of the Future*, **32** (Suppl.A), 99-100.
- [52] **Fares M., Othman A.**, 2008, Lower critical solution temperature determination of Smart thermosensitive N-isopropylacrylamide-alt-2-hydroxyethyl methacrylate kopolymers: kinetics and physical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2815-2825.
- [53] **Zhang Y., Yang W., Wang C., Wu W., Fu S.**, 2006, Thermosensitive (Hydroxymethyl)Acrylamide)-g-Poly(Lactide), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 1-6.
- [54] **Musial, W., Vincent, B., Szumny, A., Voncina, B.**, 2010, Morphological characteristics of modified freeze-dried poly(N-isopropylacrylamide) microspheres studied by optical microscopy, SEM, and DLS, *Chemical Papers*, **64** (5), 602–612.
- [55] **Feng, L., Hu, J., Liu, Z., Zhao, F., Liu, G.**, 2007, Preparation and properties of optically active poly(N-methacryloyl L-leucine methyl ester), *Polymer*, **48**, 3616-3623.
- [56] **Janne, V., Tenhu, H.**, 2000, Thermal properties of poly(N-isopropylacrylamide)-g-poly(ethyleneoxide) in aqueous solutions: influence of the number and distribution of the grafts, **33**, 5970-5975.
- [57] **Çavuş, M.S.**, 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, Doktora Tezi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana
- [58] **Gosselet, N.M., Naranjo, H., Renard, E., Amiel, C., Sebille, B.**, 2002, Association of poly-N-[tris(hydroxymethyl)methyl] acrylamide with a water soluble b-cyclodextrin polymer, *European Polymer Journal*, **38**, 649–654.
- [59] **Zhang, Y., Furyk S., Bergbreiter, D.E. and S. Cremer P.**, 2005, Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14505-14510.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Elazığ' da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ' da tamamladım. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü bitirdim. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Fizikokimya alanında yüksek lisans eğitimimi tamamladım 2008 yılında doktora eğitimine başladım. 2009 yılında Tunceli Üniversitesi' ne öğretim görevlisi olarak atandım. 2012 yılında kurumlar arası geçişle Devlet Su İşleri 9. Bölge Müdürlüğü' ne kimyager olarak atandım. Halen Devlet Su İşleri' nde kimyager olarak görev yapmaktayım.

Serzen İLBOĞA
ELAZIĞ-2014