

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

**ISIL TEPKİ VEREBİLEN YAN GRUPLU  
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, FİZİKOKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**PERİHAN YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AĞUSTOS - 2017**

## ONAY SAYFASI

**Tezin Başlığı** : Isıl Tepki Verebilen Yan Gruplu Kopolimerlerin Sentezi,  
Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

**Tezi Hazırlayan** : Perihan YILMAZ

**Sınav Tarihi** : 02.08.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri** (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK .....

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN.....

Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN .....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Isıl Tepki Verebilen Yan Gruplu Kopolimerlerin Sentezi, Fizikokimyasal Özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Perihan YILMAZ

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ISIL TEPKİ VEREBİLEN YAN GRUPLU KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Perihan Yılmaz

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

54 + xiii sayfa

Ağustos 2017

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu tezin amacı suda çözünen ve hidrojen bağı (H-bağı) yapabilen ısıl tepki veren polimerlerin ((poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ve poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX)) ve biyobozunabilir yan grup içeren kopolimerlerin sentezlenmesidir.

Tezin nihai hedefi, ısıl tepki veren PNIPAM ve PEOX polimerlerinin di karboksilik asit (DKA) ile kontrollü yapılanması sonucu pH-duyarlı nano-yapılı polimerler elde edebilmek; oluşan polimerlerin anorganik malzeme sentezinde şablon olarak kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktır. Bu nihai hedefe ulaşmak için pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığın polimer/DKA yapılanmasına etkisi belirlenecek, oluşan yapıların mikroskopik (AFM, SEM) ve ışık mikroskobu

yöntemleriyle tanımlanacak, elde edilecek nano-yapılı polimerler içi boş silika polimerlerin sentezinde şablon olarak kullanılabilceği gösterilecektir. Bu projenin amacı suda çözünen ve hidrojen bağı (H-bağı) yapabilen ısı tepki veren polimerin ((poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) sentezlenmesi ve iki ucunda karboksilik asit fonksiyonel grupları olan küçük moleküller (di-karboksilik asitler, DKA) ile sulu çözelti içinde değişik pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklıklarda H-bağları ile yapılanmalarını anlamak; bu yapıları tanımlamak; kontrol edebilmek; kendiliğinden organize olabilen nano-yapılı pH-duyarlı polimerler elde etmek; bu polimerlerin içi boş silika polimer sentezinde şablon olarak kullanılabilceğini göstermektir.

Bu nihai hedefe ulaşmak için aşılacak ara hedefler şunlardır:

1. Her bir polimer (PNIPAM ve PEOX) için, düşük polimer konsantrasyonlarında farklı DKA'ler ile etkileşmelerinin incelenmesi sonucunda H-bağları aracılığıyla kendinden yapılanma ve nano-yapılı fiber oluşumunu sağlayan DKA'nın belirlenmesi,
2. pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığın polimer/DKA yapılanmasına etkisinin belirlenmesi,
3. Oluşan nano-yapıların mikroskopik (AFM, SEM) ve ışık mikroskobu yöntemleriyle tanımlanması,
4. pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığın optimize edilmesi ile her bir polimer için nano-yapıların kontrollü şekilde elde edilmesi,
5. Oluşan yapıların pH-duyarlılığının gösterilmesidir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Kendinden yapılanma, pH-duyarlılık, şablonlama.

## ABSTRACT

Ms. C. Thesis

### SYNTHESIS OF THERMALLY RESPONSIVE COPOLYMERS BEARING SIDE GROUPS AND INVESTIATION OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Perihan Yılmaz

54 + xiii pages

Inonu University  
Graduate School of Science and Engineering  
Department of Chemistry

August 2017

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

The aim of this thesis was to synthesize copolymers containing thermally responsive polymers ((poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly (2-ethyl-2-oxazoline) (PEOX)) and biodegradable side groups which are water soluble and capable of hydrogen bonding.

The ultimate goal of the assay is to obtain heat-responsive PNIPAM and PEOX polymers with di-carboxylic acids (DCA) controlled structuring of the resulting pH-sensitive nano-structured polymers; Is to be used as a template in the synthesis of inorganic materials. The structured polymers to be obtained will be identified by structured microscopic (AFM, SEM) and X-ray scattering methods in which the effect of pH, salt concentration and temperature on the polymer /DCA will be shown. This Project deals with two functional groups which are carboxylic acid functional groups at the two ends of the thermally responsive polymers ((poly (N-

isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly (2-ethyl-2-oxazoline) (PEOX)) which are water soluble and capable of hydrogen bonding (H- Recognizing their structure with small molecules (di-carboxylic acids, DCA) in aqueous solution at different pH, salt concentration and temperature with H-bonds; Define these structure Control; Obtaining nano-structured pH-sensitive polymers which are self-organizing; These polymers can be used as templates in hollow silica polymer synthesis.

The interim goals to achieve this ultimate goal are:

1. Investigation of interactions with different DCA's at low polymer concentrations for each polymer (PNIPAM and PEOX), self-assembly via H-bonds and determination of DCA providing nano-structured fiber formation,
2. Determination of the effect of pH, salt concentration and temperature on polymer /DCA
3. Identification of the resulting nanostructures by microscopic (AFM, SEM) and light microscope views methods,
4. Optimization of pH, salt concentration and temperature to obtain nano-structures for each polymer in a controlled manner,
5. Indication of pH-sensitivity of the resulting nanostructures.

**KEYWORDS:** Self-organization, pH-sensitivity, nano-structured material, template.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın tüm aşamalarında danışmanlığını, yol göstericiliğini esirgemeyen, edindiği engin bilgi ve tecrübeyi benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve tez çalışmamın başından sonuna kadar benimle birlikte aynı heyecanı yaşayan, danışmanım Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca; karşılaştığım tüm zorluklarda bilgisini ve tecrübesini esirgemeyerek bana destek olan Sayın Arş. Grv. Dr. Fatma Bilge EMRE'ye gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince, her konuda desteğini, ilgisini ve sabrını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, bana yön gösteren sayın hocam Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Melike KANTARCIOĞLU, Büşra AKSOY ve İmren ÖZCAN'a ve her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen AİLEM'e ve Ömer ERDOĞAN'a derin saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

2016/13'nolu projeyi maddi olarak destekeyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Perihan YILMAZ

## İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI .....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	7
2.1. Polimer .....	7
2.2. Uyarı Cevap Polimerleri .....	7
2.2.1. Sıcaklık duyarlı polimerler .....	8
2.2.2. pH Duyarlı Polimerler .....	9
2.2.3. Çözücü Duyarlı Polimerler .....	9
2.2.4 Elektrik Alana Duyarlı Polimerler .....	10
2.2.5. Manyetik Alana Duyarlı Polimerler .....	10
2.3. <i>N</i> -İzopropilakrilamid (NIPAM) Monomeri ile Yapılan Çalışmalar .....	10
2.4. Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (AKÇS) Mekanizması .....	13
2.4.1. AKÇS Davranışlarının Mekanizması .....	14
2.4.2. AKÇS Ölçüm Yöntemleri .....	16
2.5. Akıllı Polimerlerin Kullanım Alanları .....	16
2.6. PNIPAM ve PEOX'in Analiz Yöntemleri .....	17
2.6.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR ) .....	17

2.6.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	19
2.6.2. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi .....	20
2.6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler .....	23
3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	23
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler.....	24
3.2. Poli ( N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) Sentezi .....	24
3.3. PNIPAM Dikarboksilik Asit (DKA) Yapılanması.....	25
3.4. Poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX) Dikarboksilik Asit (DKA) Yapılanması.....	27
3.5. PEOX ve PNIPAM Karışımının DKA İle Yapılanması.....	27
3.6. PNIPAM ve PEOX'NİN Alt Kritik Çözelti Sıcaklığının Belirlenmesi .....	29
3.7. Tuz Çözeltilerinin AKÇS Etkisi.....	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	32
4.1. Poli (N-izopropilakrilamid) (PNIPAM)'in Karakterizasyonu .....	32
4.2. AKÇS Tuz Çözeltisinin Etkisi .....	44
4.2.1. Poli(N-izopropilakrilamid)'in AKÇS'a Tuz Çözeltisinin Etkisi .....	44
4.2.2. PEOX'un AKÇS'sine Tuz Çözeltisinin Etkisi .....	45
4.2.3. PEOX-PNIPAM Karışımının AKÇS'a Tuz Çözeltisinin Etkisi.....	46
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	48
6. KAYNAKÇA .....	49
7. ÖZGEÇMİŞ.....	53

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Isıl tepki veren polimerlerin kimyasal yapıları: a) PNIPAM, b) PEOX. ....	2
Şekil 1.2. Maleik asitin $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ aralığında ısıl tepki veren polimerlerle yapacağı H-bağları: a) PNIPAM, b) PEOX. ....	3
Şekil 2.1. Polimer çözeltinin faz diyagramlarının şematik gösterimi. A) Alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) B) Üst kritik çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) [26].....	9
Şekil 2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) cihazı .....	18
Şekil 2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre DSC cihazı.....	19
Şekil 2.4. Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi UV-VIS cihazı .....	20
Şekil 2.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı.....	21
Şekil 3.1. pH:2’de PNIPAM maleik asit yapılanması .....	25
Şekil 3.2. pH:4’te PNIPAM maleik asit yapılanması .....	26
Şekil 3.3. pH:6’da PNIPAM maleik asit yapılanması .....	26
Şekil 3.4. pH:8’de PNIPAM maleik asit yapılanması .....	26
Şekil 3.5. pH:10’da PNIPAM maleik asit yapılanması .....	27
Şekil 3.6. Poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX) maleik asit yapılanması.....	27
Şekil 3.7. PEOX ve PNIPAM karışımının maleik asit yapılanması.....	28
Şekil 3.8. PEOX ve PNIPAM karışımının maleik asit yapılanması.....	29
Şekil 3.9. Sıcaklık ile PNIPAM’ın AKÇS Davranışı .....	29
Şekil 3.10. Sıcaklık ile PEOX’un AKÇS Davranışı.....	30
Şekil 3.11. Sıcaklık ile PEOX- PNIPAM karışımının AKÇS Davranışı.....	30
Şekil 4.1. PNIPAM için FT-IR spektrumu .....	32
Şekil 4.2. PNIPAM-DKA’in FT-IR spektrumu .....	33
Şekil 4.3. PNIPAM için UV-VİS grafiği.....	34
Şekil 4.4. PNIPAM için DSC sonuçları.....	34
Şekil 4.5. PNIPAM-DKA için AFM görüntüleri .....	36
Şekil 4.6. PNIPAM-DKA için SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.7. PNIPAM-DKA için ışık mikroskop görüntüleri.....	37
Şekil 4.8. PEOX için FT-IR spektrumu .....	38
Şekil 4.9. PEOX-DKA’in FT-IR spektrumu.....	38

<b>Şekil 4.10.</b> PEOX için DSC sonuçları .....	39
<b>Şekil 4.11.</b> PEOX-DKA için AFM görüntüleri.....	39
<b>Şekil 4.12.</b> PEOX-DKA için ışık mikroskobu görüntüleri .....	40
<b>Şekil 4.13.</b> PEOX- PNIPAM karışımı için FT-IR spektrumu.....	41
<b>Şekil 4.14.</b> PEOX – PNIPAM karışımının DKA yapılanması için FT-IR spektrumu .....	42
<b>Şekil 4.15.</b> PEOX – PNIPAM karışımının DKA yapılanması için AFM görüntüleri.....	43
<b>Şekil 4.16.</b> PNIPAM’ın AKÇS’na tuz çözeltisinin etkisinin UV-VIS grafiği .....	44
<b>Şekil 4.17.</b> PNIPAM’ın AKÇS’na farklı tuz çözeltilerinin etkisinin UV-VIS grafiği.....	45
<b>Şekil 4.18.</b> PEOX’un AKÇS’sine NaCl çözeltisinin etkisinin DCS’si .....	45
<b>Şekil 4.19.</b> PEOX’un AKÇS’sine Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisinin etkisinin DSC’si .....	46
<b>Şekil 4.20.</b> PEOX – PNIPAM karışımının AKÇS’na farklı tuz çözeltilerinin etkisinin UV-VIS grafiği.....	46
<b>Şekil 4.21.</b> PEOX – PNIPAM karışımının AKÇS’na farklı tuz çözeltilerinin etkisinin UV-VIS grafiği .....	47

## TABLÖLAR LİSTESİ

<b>Tablo 2.1.</b> PNIPAM ve PEOX'in analizinde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....	17
<b>Tablo 3.1.</b> Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....	23
<b>Tablo 3.2.</b> PEOX ve PNIPAM karışım oranları tablosu .....	28

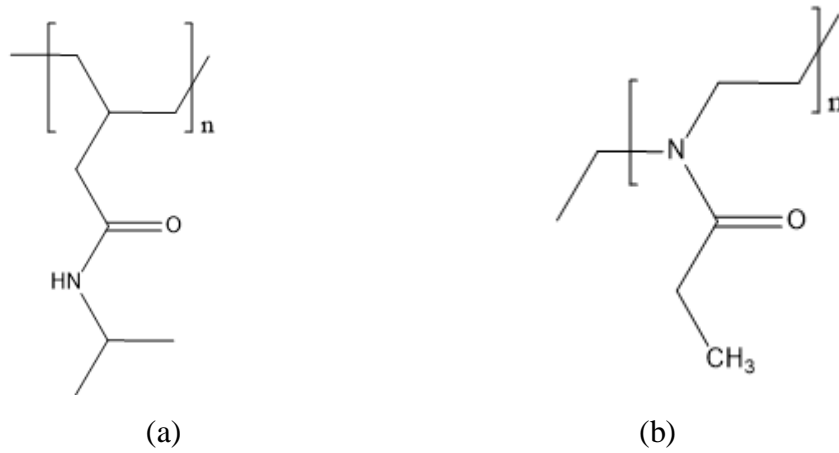
## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>AFM</b>	: Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic force microscope)
<b>AKÇS</b>	: Alt kritik çözelti sıcaklığı
<b>BIS</b>	: N,N''-metilen bisakrilamid
<b>DKA</b>	: Di karboksilik asit
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
<b>HLB</b>	: Hidrofilik-lipofilik denge
<b>KÇS</b>	: Kritik çözelti sıcaklığı
<b>LbL</b>	: Tabaka-tabaka (layer-by-layer)
<b>PAA</b>	: Poliakrilik asit
<b>PEO</b>	: Poli(etilen oksit)
<b>PEOX</b>	: Poli(2-etil-2-oksazolin)
<b>PNIPAM</b>	: Poli(N-izopropilakrilamid)
<b>PPropOx</b>	: Poli(2-propil-2-oksazolin)
<b>PVPON</b>	: Poli(vinilpirolidon)
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>UV-VIS</b>	: Ultraviyole ve Görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)
<b>ÜKÇS</b>	: Üst kritik çözelti sıcaklığı

## 1. GİRİŞ

Son zamanlarda bilimsel ilgi ve potansiyel teknolojik uygulamalarından ötürü "akıllı" polimerik malzemeler oldukça dikkat çekmektedir [1,2]. Bu sistemlerin dikkate değer özelliği sıcaklık, pH, iyonik güç, elektrik potansiyeli ve ışık gibi çevresindeki hafif değişikliklere çarpıcı bir şekilde (çözünürlük, şekil, hacim, yüzey özellikleri, vb.) yanıt verdikleri yönündedir. Malzemelerin bu ayırt etme özelliği yalnızca yapılarda ve fiziksel özelliklerdeki hızlı ve sert değişikliklerle değil, tersine çevrilmesinde de yatar. Bazı uygulamalar için, sıcaklık gibi fiziksel bir uyarı, tersine çevrilme sayısını arttırmak için tercih edilir. Termo-tepki veren blok kopolimerler, sıcaklık sensörleri, termo tepki veren jeller, aktuatörler ve dağıtım sistemleri için süspansiyona alma maddeleri gibi yüksek potansiyelli uygulamalar sunar. Bu materyallerin ısıl duyarlılığı genellikle çözünürlük açısından keskin bir değişime dayanır. Isıtma veya soğutma üzerine; yani, daha alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) veya üst kritik çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) faz davranışı sergiler. (poli (*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ve poli (2-etil-2-oksazolin) (PEOX), sulu ortamdaki alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) davranışları nedeniyle iyi bilinen iki polimerdir. Amid gruplarına sahip polimerlerin karboksil gruplarına sahip polimerlerle sulu çözelti içinde H-bağlı kompleksler, düzensiz topaklar oluşturduğu bilinmektedir [3]. Tabaka-tabaka (layer-by-layer (LbL)) film hazırlama yöntemi amid gruplarına sahip polimerin sulu çözeltisini, karboksil gruplarına sahip polimerin sulu çözeltisinden ayırmak ve dönüşümlü olarak katı yüzey üzerine adsorbe edilmesini sağlamak suretiyle, katı yüzeyler üzerinde göreceli daha düzenli taba-tabaka film oluşumunu sağlamaktadır. Ancak bu filmlerde kendiliğinden yapılanmış düzenli (ordered) nano-yapılar oluşmaz. Çünkü yüzeyler üzerine adsorbe olan polimerler kinetik olarak tuzaklanmış durumdadırlar ve hareketlilikleri sınırlıdır [4]. Ama, suda çözünen polimerler seyreltik çözeltiler içinde zayıf fiziksel etkileşmelerle yapılanabilmektedirler [5]. Sulu çözeltilerde amid gruplarının karboksil grupları ile H-bağı yapabildiği bilinmektedir. Bu etkileşmenin tabaka-tabaka pH-duyarlı film oluşumunda başarıyla kullanılabildiği ve suda çözünen polimerlerin seyreltik çözeltiler içinde zayıf fiziksel etkileşmelerle yapılanabildiği bilgileri ışığında, bu tezde, şunu öngörüyoruz: Amid gruplarına sahip polimerlerin dikarboksilik asitler ile seyreltik sulu çözeltilerde H-bağları aracılığıyla kendinden yapılanması sağlanabilir ve kontrol edilebilir. Model sistem olarak ısıl tepki veren poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ve poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX) polimerleri seçildi (Şekil 1). PNIPAM ve PEOX alt kritik çözelti davranışı gösteren, ısıl-tepki veren polimerlerdir. Sulu çözeltide PNIPAM'ın alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) ~32°C, PEOX'un ise ~61°C'dir. AKÇS altında her iki polimer de suda tamamiyle çözünmekle birlikte, polimer zincir konformasyonları sıcaklık ile açılmış (expanded) ve

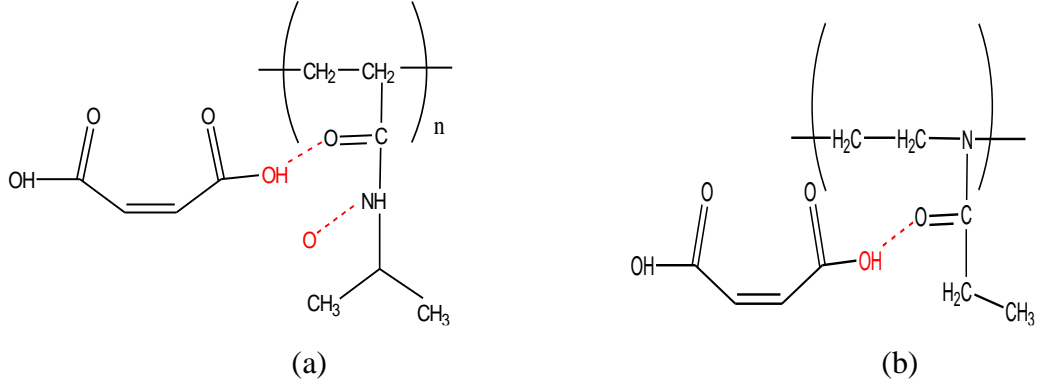
kapanmış (contracted) iki uç nokta arasında kontrol edilebilir [5]. AKÇS üzerinde ise polimer zincirleri globül halindedir. AKÇS’de su ile oluşan H-bağlarının kopması sonucu faz ayrışımı görülür ve çözelti bulutumsu hale gelir. Poli(2-alkil-2-oksazolin)’ler AKÇS üzerinde, faz ayrışmış çözelti içinde kendiliğinden yapılanarak kopolimer oluşturmaktadır [6]. PEOX’un sulu çözeltilerindeki yapılanmaya bakıldığında, AKÇS üzerinde kristal yapıda PEOX polimerlerin oluştuğu gösterilmiştir. Bu kristal polimerlerin oluşmasında temel mekanizma kuvvetli dipolar etkileşmeler sonucu PEOX zincirlerindeki amiddipollerinin yönelmesidir. PNIPAM ise sulu çözeltide AKÇS üstünde ve altında kararlıdır ve yapılanmamaktadır [7].



**Şekil 1.1.** Isıl tepki veren polimerlerin kimyasal yapıları: a) PNIPAM, b) PEOX.

Her iki polimerde de amid ( $=N-C=O$ ) fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Amid gruplarının karboksilik asit ( $-COOH$ ) grupları ile H-bağı yaptığı iyi bilinmektedir ve yaygın çalışılmıştır [8]. Amid grubunda hem karbonil ( $-C=O$ ) hem de azot (N) grupları H-kabul ederek (H-akseptör) H-bağı yapabilirler. PNIPAM’da ikincil amin  $-NH$  grupları aynı zamanda H-donördür. PEOX’da ise üçüncül amin  $-N=$  grupları vardır, H-donör bulunmamaktadır ( $-CH_3$  ve  $=CH_2$  sulu çözeltide H-donör olarak davranmamaktadır). H-akseptör ve H-donör gruplarının PNIPAM’da birlikte bulunması nedeniyle moleküller arası (inter-moleküler) ve molekül içi (intra-moleküler) H-bağları oluşur. PNIPAM sulu çözeltilerinde AKÇS civarında, ısıl tepki geçişinde gözlenen histerizin (hysteresis) sebebi bu H-bağlarıdır [9]. PEOX’da sadece H-akseptör grupları olduğundan moleküller arası (inter-moleküler) ve molekül içi (intra-moleküler) H-bağları mümkün değildir ve ısıl tepki geçişinde

gözlenen histeriz aralığı çok daha küçüktür [5]. PNIPAM'da  $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$  grupları karboksilik asit ( $-\text{COOH}$ ) grupları ile iki tane H-bağı yapabilirler ( $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}=\text{O}$ ), ancak PEOX'da aynı konumda sadece bir H-bağı mümkündür (Şekil 2).



**Şekil1.2.** Maleik asitin  $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  aralığında ısıl tepki veren polimerlerle yapacağı H-bağları: a) PNIPAM, b) PEOX.

PNIPAM ve PEOX'un DKA'lar ile kendinden yapılanmasının birlikte çalışılması ve sonuçların birbiriyle karşılaştırılması farklı polimer kimyasal yapılarının ve sulu çözeltilerde farklı ısıl tepki verme davranışının (farklı AKÇS'leri olması) kendinden yapılanma üzerindeki etkilerini anlamamızı sağlayacaktır. PNIPAM ve PEOX polimerlerinin sulu çözeltide DKA'lar ile H-bağları aracılığıyla yapılanması ve bu yapının pH'ya duyarlı olması şu temel prensibe dayanmaktadır: DKA'ların iki  $\text{pK}_a$ 'sı ( $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$ ) vardır. Çözelti pH'sı  $\text{pK}_{a2}$ 'den büyük olduğunda her iki  $-\text{COOH}$  grubu da iyonize (deprotone, yani  $-\text{COO}^-$ ) halde bulunacağından H-bağı yapamazlar, polimerlerle H- bağı etkileşmeleri aracılığıyla yapılanmaları mümkün olamayacaktır.  $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  durumunda (Şekil 2), di-karboksilik asitin bir ucu protone ( $-\text{COOH}$ ) diğer ucu ise deprotone ( $-\text{COO}^-$ ) olacağından asit bir ucundan polimer zincirine H- bağı ile bağlanabilecek, diğer ucun yüklü olması ise elektrostatik etkileşmelerden dolayı polimer zincirinin daha gergin durmasını sağlayacaktır. Çözeltinin pH'sı  $\text{pK}_{a1}$ 'den küçük olduğu durumda her iki  $-\text{COOH}$  de protone olacağından, ikinci uç da polimer zinciri ile H-bağı yapabilecektir. İkinci ucun H- bağını aynı polimer zinciri ile yapması olasıdır. Ancak küçük DKA molekülleri kullanacağımızdan ikinci H- bağının başka bir zincir ile oluşma

olasılığının daha yüksek olacağını, böylelikle DKA'ların polimer zincirlerini bir araya getirerek yapılandırmasını öngörmekteyiz. Çözeltinin pH değeri düşürülerek gerçekleştirilecek olan bir yapılandırmada DKA'ların bir uçlarının  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$  aralığında polimer zincirine bağlanmış ve elektrostatik etkileşmelerin zinciri germiş olması kullanacağımız küçük DKA moleküllerinin aynı zincir üzerinde ikinci bir H-bağı yapmasını zorlaştıracaktır.

Asidik çözeltide  $pH < pK_{a1}$  koşulunda H-bağları ile oluşması beklenen kendinden yapılanma yukarıda belirtilen sebeplerden pH'ya duyarlı olacaktır. Çözelti pH'sının artırılması ile  $pH = pK_{a1}$ 'de DKA'nın bir ucunun yaptığı H- bağının,  $pH = pK_{a2}$ 'de ise diğer H- bağının kopması suretiyle oluşmuş olan nano-yapılar parçalanacak, pH-duyarlı tersinir bir kendinden yapılanma sağlanacaktır. Oluşacak nano-yapılı polimerlerin çaplarının 0.1-10  $\mu m$  aralığında olmasını bekliyoruz. Uzunlukları ise milimetre mertebesine kadar çıkabilir. Polimer çaplarının bu kadar geniş aralıkta olma sebebi kendinden yapılanmanın dinamik bir süreç olmasıdır. Yapılanma kısa sürede durdurulduğu takdirde  $\sim 0.1 \mu m$  çapında polimerler gözlenebilir. Zaman içinde hem çekirdeklenmiş polimer büyüdüğünden, hem de polimerlerin birbirine kaynayabildiğinden (bir araya gelerek daha büyük polimerler oluşturduğundan) çapları artar. Polimer oluşum kinetiğinin belirlenmesi ile istenilen çapta polimerlerin hangi zaman aralığında elde edilebileceğini de kestirmiş olacağız. H-akseptör grupları olan polimerlerin karboksilik asitlerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve çok farklı sistemler rapor edilmiştir [10]. Ancak şu ana kadar literatürde sulu çözeltiler içinde elde edilmiş olan kompleksler düzensiz topaklardır. Bu tez kapsamında düzenli nano-yapıların oluştuğu kendinden yapılanmayı sağlamaya çalışacağız. Bir sürecin sonucunda oluşan yapının düzenli veya düzensiz olacağını belirleyen en önemli faktör sürecin hızıdır. Bunun en tipik örneği kristalleşmedir. Yüksek kristalleşme hızlarında birçok küçük kristal çekirdeğinin bir araya geldiği düzensiz yapılar elde edilirken, düşük kristalleşme hızlarında tek bir çekirdek düzenli şekilde büyüyerek tek kristal (single crystal) oluşturabilir. Benzer şekilde, biz de yapılanma hızını derişik polimer çözeltiler kullanarak aşağı çekeceğiz, polimer ve DKA konsantrasyonunu kontrol ederek düzenli yapılanma sağlayan koşulları belirleyeceğiz. Hem poliakrilamidlerin, hem de poli(2-alkil-2-oksazolin)ler'in TA (tannik asit) ile H-bağlı LbL-film oluşturabildiği gösterilmiştir [11,12]. PNIPAM/TA ve PIPOX/TA LbL filmlerinin büyümesinde ve pH-duyarlı parçalanmasında gözlenen farklılıklar bu ısıl tepki veren polimerlerin sulu çözelti

içindeki konformasyon farklılıkları ile açıklanmıştır. Farklı çözelti sıcaklıklarında hazırlanmış PNIPAM/PAA (poliakrilik asit) LbL filmlerinin büyüme profilleri ve yüzey morfolojilerindeki farklılıkların da PNIPAM'ın sulu çözeltideki konformasyonu ve davranışı ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Poli(2-propil-2-oksazolin) (PPropOx)/TA LbL filmleri hem PPropOx sulu çözeltisinin AKÇS'si altında, hem de AKÇS'si üzerinde büyütülmüş, çok farklı büyüme profilleri gözlenmiştir. Büyüme profillerindeki farklılık polimerlerin sulu çözelti içinde AKÇS altında yumak, AKÇS üzerinde ise globül konformasyonlarına sahip olması ile ilişkilendirmiştir. Bütün bu çalışmalar, ısıl tepki veren polimerlerin H-bağlı LbL filmlerinin oluşumunda sıcaklığın önemli bir kontrol parametresi olduğunu göstermektedir. Isıl tepki veren polimerler AKÇS altında suda tamamıyla çözünmekte, ancak konformasyonları sıcaklıkla değişmektedir [13,14]. Polimer zinciri AKÇS'den çok düşük sıcaklıklarda açılmış (expanded) bir konformasyona sahiptir, AKÇS'ye yaklaştıkça ise giderek kapanan (contracted) bir konformasyon gösterir. DKA'larla yapılanmalarını anlamak için ısıl tepki veren polimerleri seçmiş olmamızın önemli bir nedeni bu yapılanmayı sıcaklık parametresini de kullanarak optimize edebilmektir. Sulu çözeltilerde kendinden yapılanmada önemli bir faktör de çözeltinin iyonik gücüdür [15]. Çözeltinin iyonik gücü tuz çeşidi ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. İyonik gücün artması (aynı tuz için tuz konsantrasyonunun artması) moleküller arası elektrostatik ve dipolar etkileşmeleri zayıflatır (shielding), etkileşmelerin tuz konsantrasyonu ile kontrol edilebilmelerini sağlar. Isıl tepki veren polimerlerde tuz çeşidi ve konsantrasyonunun önemli bir etkisi de AKÇS'yi değiştirmesidir [16]. Kozmotropik iyonlar/tuzlar (-2 yüklü tuzlar) polimerin çözünürlüğünü ve AKÇS'yi azaltırken, kaotropik iyonlar (-1 yüklü iyonlar) polimerin çözünürlüğünü ve AKÇS'yi artırır. PNIPAM ve PEOX sulu çözeltilerinde, sodyum tuzları için AKÇS'nin kozmotropik anyon konsantrasyonu ile doğrusal olarak azaldığı, kaotropik anyon konsantrasyonu ile ise doğrusal olmayan şekilde arttığı ve doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir [17]. Yapılan çalışmada çözeltilerin iyonik gücü NaCl, NaI, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuzları ile kontrol edilmiştir. Cl<sup>-</sup> kaotropik bir anyondur ve 1 M NaCl çözeltisi içinde PEOX ve PNIPAM'ın AKÇS'sini artırmaktadır [18,19]. Tuz etkisinin PNIPAM'da PEOX'a göre daha zayıf olma sebebi PNIPAM'ın hem H-akseptör, hem de H-donör gruplarına sahip olması; bundan dolayı su ile daha çok H-bağı yapabilmesi ve dehidrasyon için daha fazla anyona ihtiyaç duymasıdır. Suda iyi çözüldüğü bilinen polimerlerin başka bir bileşen

olmadan kendinden yapılanması beklenmemekle birlikte gözlenmektedir [20,21]. Poli(etilen oksit) (PEO) sulu çözeltilerinin AKÇS altında zaman içinde topaklandığı uzun zamandır bilinmekte, ancak sebepleri hala tartışılmaktadır [22]. Oda sıcaklığında bekletilen PVPON sulu çözeltileri içinde çok yavaş yapılanma sonucu (2 hafta içinde) içi boş polimer fiberlerinin oluştuğu rapor edilmiş, bu yapılanma H-bağları ve hidrofobik etkileşmelerle açıklanmış, ancak yapılanma mekanizması detayı ile çalışılmamıştır [23]. Suda çözünen polimerle H-bağı yapabilecek DKA gibi ikinci bir bileşenin ilave edilmesi sulu çözeltilerdeki yapılanmayı kontrol edebilmek, pH-duyarlı hale getirebilmek açısından önemlidir ve literatür incelendiği bu tarz çalışmanın olmadığı görülmüştür.

Amfifilik blok kopolimerlerin sulu çözeltilerde kendiliğinden yapılanması ve bu yapılanma sonucu oluşan misellerin kontrollü salım uygulamaları yaygın olarak çalışılmaktadır [24]. Homopolimerlerin sulu çözeltilerde yapılanması nadir olarak gözlenmiştir ve bu nano-yapıların uygulama potansiyelleri sınırlı olarak çalışılmıştır. PVPON'un beklenmedik yapılanması sonucu oluşan içi boş fiberler, içi boş silika fiberlerin ve altın fiberlerin elde edilmesinde şablon olarak kullanılmıştır. İçi boş anorganik polimer fiberler ve gözenekli malzemeler katalizör ve mikro akışkanlık gibi teknolojik uygulamalarda giderek önem kazanmaktadır. Önerdiğimiz, H-bağları aracılığıyla kendinden yapılanan pH-duyarlı nano-yapılı fiberlerin şablon olarak kullanılması sol-jel yöntemiyle içi boş anorganik polimerlerin elde edilmesini kolaylaştıracak, içi boş polimer şablonlara duyulan ihtiyacı ortadan kaldıracaktır. İçi dolu polimer fiberler üzerinde yoğunlaştırılacak anorganik başlangıç maddesinin (precursor) çekirdeklenmesi sonrasında, polimer fiberler yüksek pH'da çözülebilir veya ısı ile yüksek sıcaklıkta yakılabilir. Düşük sıcaklıklarda çekirdeklenmesi sağlanacak bir metal oksit sisteminde (örneğin silika) polimer fiber şablonun pH-yükseltilecek alınması, yüksek sıcaklıkta bozundurulmasına göre daha temiz ve tercih edilen bir yöntemdir.

Gerek nano-yapılı polimerik fiberler, gerekse daha yüksek polimer konsantrasyonlarında polimerlerin birbiriyle etkileşmesi sonucu oluşan supramoleküler jeller nano-yapılı anorganik malzeme sentezinde şablon olarak kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında ısı tepki veren polimerlerin DKA'lar ile H-bağları aracılığıyla kendinden yapılanması sonucu elde edeceğimiz polimerlerin de içi boş silika polimer sentezinde şablon olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu gösterilecektir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Polimer**

Polimer molekülleri yüksek molar kütlelere sahip ve çok sayıda birbirini tekrarlayan birimlerden meydana gelen moleküllerdir. Bu malzemeler hem doğal oluşumlu hem de suni olabilmektedir. Doğal oluşumlu polimerlere proteinler, selülozlar, nişastalar ve kauçuklar örnek verilebilir. Sentetik polimerlere ise poliester, poliamit, poliüretan örnek verilebilir. Yapay polimerizasyonu için kullanılan polimerizasyon tepkimeleri kondenzasyon (basamak) ve katılma (zincir) polimerizasyonu olarak iki gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, basit organik tepkimelerdir ve bu tepkimeleri verebilecek birden çok fonksiyonel gruba sahip küçük moleküllerin birbirleriyle tepkime vermesi sonucu oluşur ticari olarak yüksek üretim kapasiteleriyle üretilmektedirler ve yaşamımızda çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Tüm sentetik polimerler çoğunlukla plastik olarak bilinmektedirler. Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tekbir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Eğer polimer molekülü en az iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler ve blok kopolimer olmak üzere üç kısma ayrılırlar. Farklı türdeki birden fazla monomerin polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde sıralandığında polimerlere rastgele kopolimer denir. İki ayrı cins monomerin zincir boyunca birbiri ardına sırayla tekrarlanarak oluşturdukları polimerlere ardışık kopolimer denir. Farklı cins monomerlerin oluşturduğu segmentlerin değişik şekillerde birbirine bağlanarak oluşturdukları polimerlere blok kopolimer denir. Blok sayısına göre diblok, triblok veya tetrablok kopolimerler biçiminde özel olarak adlandırılabilir. Polimerler genellikle düşük ve yüksek sıcaklıklara karşı direnç gösterememektedirler, oda sıcaklıklarında kullanılmaktadırlar.

### **2.2. Uyarı Cevap Polimerleri**

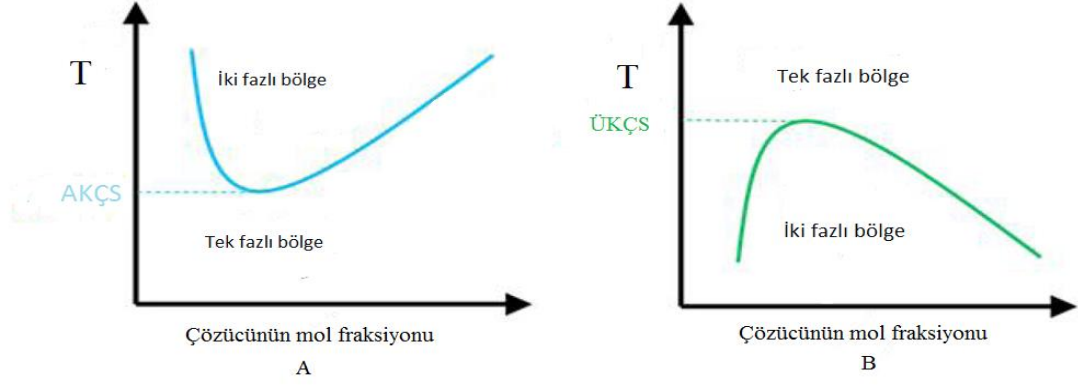
Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı

sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere uyarı-cevap polimerleri ya da akıllı polimerler adı verilmektedir [25]. 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. Akıllı jeller biyoseperasyonda, ilaç salınımında ve hidrofobik-hidrofilik yüzeylerde kullanılabilir. Uyarıya cevap şekil, yüzey karakteristik özelliği, çözünürlük, akışkanlık gibi özelliklerde değişim şeklinde ortaya çıkabilir. Uyarıya cevap verebilen polimerler cevap verdikleri uyarı türlerine göre sınıflandırılabilir.

- Sıcaklık duyarlı polimerler
- pH duyarlı polimerler
- Çözücü duyarlı polimerler
- Elektrik alana duyarlı polimerler
- Manyetik alana duyarlı polimerler

### **2.2.1. Sıcaklık duyarlı polimerler**

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin yapılarındaki hidrofilik-lipofilik dengeye (HLB) bağlı olarak, kritik çözelti sıcaklığına (KÇS) yakın küçük sıcaklık değişiminde zincirler katlanmakta veya genişlemektedir. Kritik çözelti sıcaklığı, polimer çözeltisinin bir fazdan iki faza ayrıldığı sıcaklıktır. Böylece, sıcaklığa duyarlı hidrojeller kritik çözelti sıcaklığının altında veya üstünde hacimsel olarak ani değişiklik göstermektedir. Bu özellik, kontrollü ilaç salımı ve deri mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır [25]. Polimer çözeltilerin sıcaklığa karşı faz diyagramları Şekil 2.1’de görülmektedir.



**Şekil 2.1.** Polimer çözeltinin faz diyagramlarının şematik gösterimi. A) Alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) B) Üst kritik çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) [26].

### 2.2.2. pH Duyarlı Polimerler

İyonize olabilen fonksiyonel gruplar içeren ve pH değişikliklerine tepki veren polimerlere pH duyarlı polimerler denir. Akıllı polimerler; ortam pH'sı değiştirilerek bir uyarı yapıldığında buna çözünür halden çözünmez hale geçerek (çökerek) cevap veren "pH-duyarlı polimerler", sıcaklığın değiştirilmesiyle çözünür halden çözünmez hale geçen polimerler, ışığın dalga boyuna göre "cis" ya da "trans" formlarını alan ışık duyarlı akıllı polimerler olarak örneklendirilebilir. En çok vücuttaki pH değişiklikleri nedeniyle uyarana duyarlı sistemler üzerinde çalışılmıştır [26].

### 2.2.3. Çözücü Duyarlı Polimerler

Günümüzde yaygın kullanılmamakla birlikte; çözücü bileşiminin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan polimerler sentezlenmektedir. Polimerin çözücüye olan duyarlılığı, polimerin yapısındaki gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe dayanmaktadır. Örnek olarak NIPAM ve akrilamid jellerinin dimetilsülfoksit-su karışımı içerisindeki şişme davranışları verilebilir. Dimetilsülfoksit konsantrasyonu %33' ün altında olduğunda NIPAM-akrilamid jel az miktarda şişmekte, konsantrasyon %33'ün üzerine çıktığında ise yapıda aniden büzülme görülmektedir [27].

#### **2.2.4. Elektrik Alana Duyarlı Polimerler**

Günümüzde elektriksel uyarı ile renk değiştiren polimerler oldukça ilgi görmektedir. Bu polimerler, elektrik akımına karşı Şekil ve boyutlarını değiştiren materyallerdir. Bu polimerler elektrik akımına kasılma ile cevap verirler ve hareket üreten yapay kas olarak kullanılırlar. Stanford Araştırma Enstitüsü'nde bu tip yeni materyallerin geliştirilmesi ve biyomedikal alanda uygulamaları konusunda araştırmalar devam etmektedir [28].

#### **2.2.5. Manyetik Alana Duyarlı Polimerler**

Bu tür polimerler oluşturulan manyetik alanın etkisiyle Şekil değiştirebilen polimerlerdir. Polimer manyetik alana girdiğinde ısınırken, manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıç haline gelir. Böylesi polimerler, özellikle kontrollü ilaç salımı sağlamak için tasarlanmışlardır. İlaç salımı için, manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılır. Hastanın vücudundaki jel cihazın üzerine geldiğinde, cihazın düğmesine basılarak manyetik alan harekete geçirilir. Böylece ısınmanın etkisiyle Őiřen jel içinden ilaç salıverilir [29].

#### **2.3. *N*-İzopropilakrilamid (NIPAM) Monomeri ile Yapılan Çalışmalar**

Bokias ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, hem alt kritik çözeltili sıcaklığı hem de üst kritik çözeltili sıcaklık özelliği gösteren p(NIPAM-AA) rastgele kopolimeri hazırlamışlardır. Hem AKÇS hem de ÜKÇS göstermesinin nedenini de zincirler arası hidrojen bağları, hidrofobik karakter, polimer hidrasyonu ve elektrostatik etkiler arasındaki bir denge sonucu oluştuğunu ifade etmişlerdir [30]. Zhang ve Zhuo yapmış oldukları çalışmada ise poli (*N*-izopropilakrilamid) PNIPAM hidrojelinin, çapraz bağlayıcı *N,N'*-metilen bisakrilamid (BIS) varlığında, gözenekleştirici madde polietilenglikol 400 (PEG 400) kullanarak sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak amonyum persülfat (APS)-tetrametiletildiamin (TEMED) ve çözücü olarak saf su kullanmışlardır. Sentezlenen jellerin sıcaklığa duyarlılığını ve büzülme hızlarını incelemişlerdir. Başka bir çalışmada 48°C'de çözeltili polimerizasyonu metodu ile hızlı cevap verebilen p(NIPAM-MMA) makroporöz bir hidrojel sentezlemişlerdir. Polimerizasyon sıcaklığını AKÇS'nin üzerinde tutularak, reaksiyon esnasında oluşan polimer zincirleri fazla büyümeden büzülerek reaksiyon ortamından ayrılmış ve makroporöz yapılar elde etmişlerdir.

Hidrojellerde büzülme sonrası jel içinde kalan su miktarı, MMA miktarı arttııa artış göstermiştir. Diğer bir çalışmada ise polimerizasyon ortamı olarak eşit oranda su-aseton karışımında çalışarak hızlı cevap verebilen PNIPAM hidrojelleri elde etmişlerdir [31]. Champ ve arkadaşlarının yapmış olduğu sentez çalışmasında poli (*N*-izopropilakrilamid-akrilik asit) jelini saf su içinde sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED kullanmışlardır. Akriklik asidin yanı sıra komonomer olarak akrilamid (AAm), 2-metil-2-akrilamidopropan sülfonik asit (AMPS), metakrilik asit (MAA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanmışlardır. Sentezlenen bu hidrojellerin; dekstran mavisini ve poli(etilenoksit) (PEO) sulu zelteleri içinde denge şişme değerlerini 25 °C olarak bulmuşlardır. Hidrojellerin bu zelteler içerisindeki absorpsiyon kapasitelerini UV-VIS spektroskopi cihazıyla incelemişlerdir [32]. Akıllı polimerlerin sentezine yönelik yapılan Pelton'un çalışmasında, sıcaklığa duyarlı monomer olan *N*-izopropilmetakrilamid (NIPMAm) ile çalışmıştır. Bu monomerin polimerizasyon süresi NIPAM'a göre 5 kat daha uzundur. Sebebi de; NIPMAm'ın NIPAM'dan bir metil grubu fazla içermesidir. Bu yüzden NIPMAm'ın AKS değerinin NIPAM'inkinden daha düşük olması beklenirken, literatürde belirtildiği gibi NIPMAm'ın AKS değeri yaklaşık 45 °C'dir [33]. Başka bir çalışmada ise sıcaklığa duyarlılığını kaybetmeden, tuzlu ortamlarda tersinir iyi bir şişme özelliği sağlayabilmek için NIPAM, zwitter iyonik bir monomer olan 1-(3-slfopropil)-2-vinilpiridinyumbetain (SPV) ile çapraz bağlı bir polimer oluşturmak için reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen hidrojinin KCl ve KSCN tuzları varlığında iyi bir şişme özelliği gösterdiğini belirtilmiştir [34]. Yıldız ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada polietilenglikol 4000 (PEG 4000) kullanarak *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) ve *N*-hidroksimetilakrilamid (NHMAAm) monomerlerini kullanarak poli (NIPAM-NHMAAm) hidrojelini sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak (potasyum persülfat) KPS-TEMED ve çözücü olarak da destile su kullanmışlardır. Sentezlenen hidrojellerin belirlenmiş sıcaklıklardaki (4 °C-70 °C) şişme ve büzülme davranışlarını incelemişlerdir. NIPAM/NHMAAm oranı, PEG 4000 miktarı ve çapraz bağlayıcı miktarının şişme özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Jel içinde NHMAAm miktarı arttııa, jelin şişme miktarlarında ve büzülme hızında azalma olduğunu tespit etmişlerdir. PEG 4000 konsantrasyonunun artmasının jelin şişme kapasitesini azalttığı grlmştir. Ayrıca PEG 4000'in şişme üzerine etkisinin jeldeki diğer monomerlerin mol

yüzdelerine bağlı olduğu da gözlenmiştir. [35]. Xue ve Arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise poli [*N*-izopropilakrilamid (NIPAM) - akrilik asit (AA)] hidrojelini, N,N''-metilen bisakrilamid (BIS) ve tetra (alliloksietan) (GLY) çapraz bağlayıcılar varlığında deiyonize su-dioksan karışımı içinde sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED kullanmışlardır. Bu çalışmada her iki çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin şişme özellikleri kıyaslanmıştır. GLY ile sentezlenen jelin, BIS ile sentezlenen jelden daha yüksek şişme değerlerine sahip olduğunu bulmuşlardır. GLY kullanıldığında şişme oranının BIS kullanıldığına göre 33 kat daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. Kullanılan diğer monomerlerin sabit miktarlarına karşı, GLY ve BIS miktarlarının değişiminin şişme oranında etkili olduğunu bulmuşlardır. Sentezlenen tüm jellerin sıcaklığa duyarlı olduklarını tespit etmişlerdir [36]. Alvarez- Lorenzo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, NIPAM ve MAA monomerlerinden Ca<sup>++</sup> iyonu varlığında ve yokluğunda hazırladıkları, sırasıyla baskılı ve baskısız sıcaklığa duyarlı jellerin, çok değerlikli metal iyonlarını adsorplama ve bırakma özelliklerini karşılaştırmışlar. Birden fazla değerlikli metal iyonları ile fiziksel çapraz bağ oluşturulmasının, iyon tutulması/ bırakılması için uygun olduğunu bulmuşlardır [37]. Lee ve Chiu yaptığı bir çalışmada ise, *N*-izopropilakrilamid, trimetil (akrilamidopropil) amonyum iyodür (TMAAI), akrilik asit, N,N''-dimetil (akrilamidopropil) amonyum propansülfonat (DMAAPS), poli(etilenglikol)metileterakrilat (PEGMEA) ve farklı molekül ağırlığına sahip polietilenglikol (PEG) kullanarak çeşitli kopolimer hidrojel sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED, çapraz bağlayıcı olarak BIS, çözücü olarak da saf su kullanmışlardır. Sentezlenen bu jellerin 25 °C' deki denge şişme değerlerini bulmuşlardır. Nötrleştirilmiş AA ve TMAAI kullanıldıklarında yüksek şişme değerlerine ulaşmışlardır. Kullanılan PEG miktarının artmasıyla birlikte kopolimer hidrojellerin denge şişme değerlerinde artış görmüşlerdir. En yüksek şişme değerlerinin p(NIPAM-TMAAI) ve p(NIPAM-AA) jellerinde olduğunu tespit etmişlerdir [38]. Xue ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada, *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) ve di-n-propilakrilamid (DPAAM) monomerlerini kullanarak p(NIPAM-DPAAM) hidrojelini sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED, çözücü olarak da su-dioksan karışımını kullanmışlardır. Sentezi iki basamakta yapmışlardır. İlk basamakta ortam sıcaklığı 20 °C, ikinci basamakta 28 °C'dir. Aynı jeli, ayrıca 30 °C' de sentezlemişlerdir. Her iki yöntemle sentezlenen hidrojellerin şişme özelliklerini

kıyaslamışlardır. Deneilerin iki veya tek basamakta yapılmasının şişme oranlarına etkisi çok fazla olmamasına rağmen, büzülme deneylerine etkisinin oldukça fazla olduğunu bulmuşlardır. Tek kademedede (30 °C) yapılan deneylerde büzülme 1600 dk' da tamamlanırken, iki basamakta yapılan deneylerde büzülme dört dk gibi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Sentezlenen jellerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. İki basamakta yapılan jellerin gözenekli yapılar içerdiği görülürken, tek basamakta yapılan jellerin daha düz yüzeylere sahip olduğu görülmüştür. Gözenekli yapıların şişme ve büzülmenin hızını artırdığı tespit edilmiştir [39]. Xue ve Hamley yapmış olduğu çalışmada, NIPAM ile birlikte di-n-propilakrilamid (DPAAm), di-n-oktilakrilamid (DOAAm) ve di-n-dodesilakrilamid (DDAAm) monomerlerini kullanarak sıcaklık duyarlı jeller sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak BIS ve GLY, başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak APS-TEMED ve çözücü sistemi olarak da sudioksan karışımı kullanılmıştır. Yapıdaki hidrofobik monomerlerin; jellerin alt kritik çözelti sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Sentezlenen jellerin su ve sodyumdodesil sülfat (SDS) çözeltilerindeki şişme davranışları incelenmiştir [40].

#### **2.4. Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (AKÇS) Mekanizması**

“AKÇS” (Lower Critical Solution Temperature-Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı) değeri, sıcaklığa duyarlı lineer polimerler için çözünme-çökme ve sıcaklığa duyarlı çapraz bağlı polimerler (hidrojeller ve mikrojeller) için şişme-büzülme geçişinin gerçekleştiği sıcaklıktır. Ya da başka bir ifadeyle, uyarının sıcaklık olduğu durumda, hacimsel faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklıktır [41].

Bir polimerin sulu çözelti içindeki çözünürlüğü, molekül ağırlığı, sıcaklık veya bir yardımcı çözücünün veya katkı maddesinin eklenmesi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bir polimer / çözücü karışımı sıcaklığına karşı faz diyagramı, hem bir faz hem de iki fazlı bir bölgeyi gösteriyorsa, kritik çözelti sıcaklığını belirleyebilir: ÜKÇS veya AKÇS. Poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ve poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX), sulu ortamdaki alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) davranışları nedeniyle iyi bilinen iki polimer türünü temsil eder.

Bu polimerler, çözünürlükleri temelinde sınıflandırılabilir. Sıcaklığın yükselmesiyle polimer çözünürlüğünün artması, üst kritik bir çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) gösterdiği bilinen termo-tepki veren polimerlerin bir özelliğidir [42].

Tersine, yükselen sıcaklıkla çözünürlükte azalma gösteren polimerler, alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) olarak bilinen iyi bilinen bir davranış sergilemektedir [43].

Genellikle, AKÇS, bulut noktası (T<sub>cp</sub>) veya faz ayırım sıcaklığı, yani çözeltinin aniden sarımsı olduğu sıcaklık olarak ele alınır. T<sub>cp</sub>'den herhangi bir sıcaklık düşüşü, tek fazın oluşması nedeniyle çözeltiyi açık hale getirme eğilimindedir. Bu tür polimerler ilaç verme, biyo-mühendislik, sensör, termalafinite ayırımı vb. gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahip olduklarından son yıllarda büyük önem kazanmıştır [44]. En iyi termo-tepki veren polimerlerden biri olan, poli-(*N*-izopropilakrilamid) PNIPAM dir. Yinelenen birim hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlara sahiptir ve bu nedenle sulu polimer çözeltisi, farklı sıcaklıklarda düzen derecesine bağlı olarak suda çözünür durum ve çözünmez durum arasında geçişlere uğrar. PNIPAM, 31 °C ile 33 °C arasında polimer konsantrasyonuna bakılmaksızın suda keskin bir buluta sahip olduğu için yoğun bir şekilde araştırılmıştır [45].

AKÇS'nin altında PNIPAM zincirleri, amid gruplarının suyla hidrojen bağından dolayı bobinler halinde bulunur. Ancak AKÇS' nin üstünde, moleküllerin kinetik enerjileri su ve moleküller arasındaki hidrojen bağının enerjisinden daha büyük hale geldiğinden, hidrojen bağının zayıfladığı akla yatkındır. Polimer-su ve polimer-polimer arasında oluşan etkileşimler, AKÇS davranışının belirlenmesinde baskın faktörlerdir. Polimer-su etkileşimlerini arttıran yapısal faktörler AKÇS'de artışa neden olur. Aksine, polimer-polimer etkileşimlerindeki artış, AKÇS değerini düşürür.

#### **2.4.1. AKÇS Davranışlarının Mekanizması**

AKÇS tayini için farklı teknikler uygulanmıştır. Bu teknikler çeşitli kaynaklarda şu şekilde önerilmiştir.

1. 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 su içerisinde çözünmesini sağlar. Sıcaklığın artırılması ile birlikte hidrofobik yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler artarken hidrojen bağları zayıflar. AKÇS' nin üzerindeki sıcaklıklarda, hidrofobik gruplar arasındaki etkileşmeler baskın gelir

ve polimer zincirlerinde entropiden kaynaklanan göçme (collapse) 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 [46].

2. Sıcaklık duyarlı faz ayrılma davranışının temel mekanizmasını anlatan modelde polimerin hidrofobik grupları etrafında yer alan su moleküllerine sıcaklığın etkisi ile incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile hidrofobik gruplar etrafında yapılanmış su moleküllerinin sayısının azalması ve faz ayrılması ile mekanizma açıklanmıştır [47].

3. Hidrofobik grupların su molekülleri ile yapılanması sonucu, oluşan istenmeyen serbest enerji, bu grupları çevreleyen su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının artması ile karşılanır.

4. Su moleküllerinin, hidrofobik gruplar etrafında yapılanması, bu grupların su içinde istikrarını sağlar. Böylece sıcaklığın artması ile suyun hidrofobik gruplar çevresinde yapılanmasındaki azalma, hidrofobik grupların kararlı yapısını bozarak polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimleri artırır ve faz ayrılmasına neden olur. Bu mekanizma, sıcaklık duyarlı çözünür bir polimerin, belirli bir sıcaklığın üzerinde çökmesinin veya katı bir yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonun altında yatan mekanizmadır. Eğer sıcaklık duyarlı polimerin hidrofilik içeriği artırılır veya azaltılırsa, polimer çözeltisinin AKÇS değeri, sırasıyla artar veya azalır. Hidrofobik komonomerlerin katılmasıyla AKÇS'nin düştüğü, hidrofilik monomerlerin katılmasıyla da AKÇS'nin arttığı izlenmiştir [48].

5. Sıcaklık duyarlı *N*-izopropilakrilamidin, akrilamid, bütülmetakrilat, dietilaminoetilmetakrilat ve akrilik asit komonomerleriyle lineer ve çapraz bağlı polimerleri üretilmiş ve komonomer hidrofilitesi ve yükünün AKÇS üzerindeki etkileri tartışılmıştır [49]. Bu çalışmada komonomer hidrofilitesinin ve yükünün, AKÇS üzerindeki etkisi şu şekilde açıklanmıştır; hidrofilik ve yüklü komonomerlerin katılmasıyla, kopolimerdeki hidrofobik grup oranı azalır ve kopolimer üzerindeki hidrofilik veya yüklü grupların su molekülleri ile kuvvetli etkileşimleri nedeniyle kopolimer hidrofilitesi artar. Bu durum, sıcaklığın artışı ile artan hidrofobik etkileşimlerin, belirli bir sıcaklığa kadar, artan polimer-su etkileşimleri ile karşılanması nedeniyle, AKÇS'de artışa sebep olur. Daha yüksek bir AKÇS, yüksek

sıcaklıklarda hidrofobik gruplar çevresinde düzenli bir şekilde yapılanmış su miktarında azalma nedeniyle faz ayrılma entalpisinde düşüşe yol açar. Hidrofobik gruplar etrafında yapılanmış suyun miktarı sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olup faz ayrılma sıcaklığı, kopolimerlerin göreceli hidrofilitesi tarafından belirlenir [50].

#### 2.4.2. AKÇS Ölçüm Yöntemleri

**Heskins ve Guillet (1968)**; Zincirsel polimerler için bulutlanma noktası metodu geliştirilmiş olup, standart bir UV-VIS spektrofotometresi ile 500 veya 600 nm dalga boylarında çalışmışlardır. Bu yöntemde dalga boylarından yararlanarak çöken partiküllerin minimum boyutları belirlenir. Isıtma hızları genelde 1 °C/ dk'dır. Sonuçlar çözeltinin çok seyreltik olmadığı durumda konsantrasyona bağlı değildir [51].

**Heskins ve Guillet (1992)**'de AKÇS noktalarını bulmak için geliştirdiği bir diğer yöntem de Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'yi kullandığı yöntemdir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre yönteminde polimerin ısıtılması ile AKÇS noktasına gelindiğinde endotermik bir pik görülmüştür. Bu çalışmada polimerin ortalama molekül ağırlığının artmasıyla birlikte AKÇS değerinin düştüğü de görülmüştür [51].

#### 2.5. Akıllı Polimerlerin Kullanım Alanları

Akıllı polimerler, yaygın olarak bilinen diğer bir adı ile hidrojeller, çift bağlı polimerlerden oluşan üç boyutlu elastik bir ağ yapısıdır ve nüfuz edebilme özelliğine sahiptir. Suda çözünebilme özelliği olan hidrojeller, %90-99 w/w su içeren interstitial boşluklara sahip elastik ağlardan oluşmaktadır ve insan vücudu için tasarlanan ilk biyomalzeme olma özelliğine sahiptir [52-54]. Akıllı polimerler, biyolojik algılamalarda, ilaç salınımında ve doku dejenerasyonunda kullanılmaktadır. Çünkü:

- Akıllı polimerler, moleküler düzeyde biyolojik etkileşimler için uygun ortamı sağlamaktadırlar.
- Bir çok hidrojel proteinlerin spesifik olmayan adsorbsiyonlarını önleyen (antifouling özelliği) inert yüzey oluşturmaktadır.

- Biyolojik moleküller, hidrojenlerin yapısına kovalent olarak katılabilmektedirler.

- Hidrojeller, yüksek mekanik dayanıma sahiptirler.

- Hidrojeller, hedefe yapılan dış uygulamalar ile örneğin sıcaklık, elektrik/manyetik alan, ışık ya da küçük (biyo) moleküller gibi uyarıcılara karşı şişme/büzüşme ya da çözelti-jel dönüşümü gibi cevap verebilen tasarımların uygulanmasına olanak sağlamaktadır [55].

Bu alanların dışında yapay kaslarda, mikro vanalar ve mikro akışkanlık denetleyiciler gibi mikro - elektro – mekanik - sistem (MEMS) aletlerinde kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak günlük hayatta da çocuk bezleri, sulama, akıllı pencereler örnek olarak verilebilmektedir [56]. Ayrıca kanser, kronik hastalıklar ve bulaşıcı hastalıklar gibi kontrolünün zayıf, güç olduğu hastalıkların tedavisinde kullanılmak üzere geliştirilmeye başlanmıştır.

## 2.6. PNIPAM ve PEOX'in Analiz Yöntemleri

Bilinen pek çok enstrümental analiz tekniği, bu polimerlerin yapı analizlerinde ve fiziksel özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadır. Bu polimerlerin analizinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.1.** PNIPAM ve PEOX'in analizinde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	DSC
Yapısal analiz	FT-IR
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, AFM
Isısal Özellikler	DSC, UV-VIS

### 2.6.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Moleküller üzerlerine belirli dalga boyunda bir ışın gönderildiği zaman molekülde dönme, titreşim veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi inceler. Dönme ve titreşim geçişlerinin enerjisi

elektronik geçişlerin enerjisinden çok daha dūşūktūr. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2,5-25 μm aralığını kapsar ve 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bōlgesi denir ve bu bōlgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır. Bunlar: 12500-4000 cm<sup>-1</sup> bōlgesine yakın IR, 4000-400 cm<sup>-1</sup> bōlgesine orta IR ve 400-40 cm<sup>-1</sup> bōlgesine de uzak IR denilir. Bunlardan yakın ve uzak IR bōlgeleri yapı analizi için pek fazla kullanılmaz, genellikle orta IR kullanılır. Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür molekül titreşim hareketi gözlenir. Bu titreşimler gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesidir. Gerilme titreşimi molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu titreşimdir. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burkulmadır.



**şekil 2.2.** Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) cihazı

Infrared absorpsiyon spektroskopisi yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin

incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır

### 2.6.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC (Differential Scanning Calorimetry) örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. Diğer tekniklerde maddelerdeki farklılıklar kolaylıkla görülemezken kalorimetri, güç fark edilebilen farklılıkları tanımlayabilir. Buna ek olarak, kalorimetri meydana gelen değişimin oranını, ne kadar olduğunu ve olasılığını ölçebilir. Bu yöntemde örnek ile referans maddesi birbirlerinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın konulmuştur. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferansiyel termogramın y eksenini milivat/s ya da milikalori/s birimleri ile verir.



Şekil 2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı

## 2.6.2. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-VIS) Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-VIS spektroskopisi genellikle çözüldükteki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya VIS dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorpsiyon bantlarından oluşmaktadır.



**Şekil 2.4.** Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi UV-VIS cihazı

UV-VIS Spektroskopisinin Uygulama Alanları:

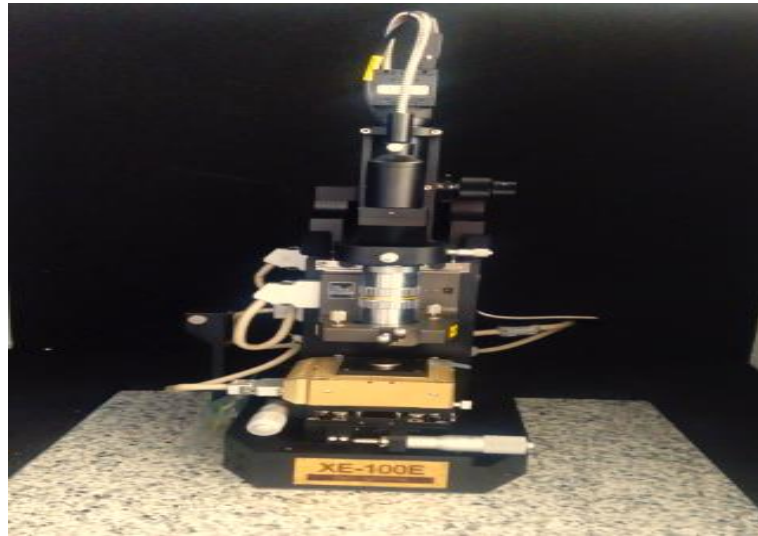
Yapı Bulunması: Elektronik spektrum, özellikle bir kromofor grubunun olup olmadığını anlamak için kullanılır. Bir kromofor için bilinen bir yerde, bir absorpsiyon pikinin varlığı, örnekte böyle bir grup bulunduğuna dair bir kanıttır. Ama diğer grupların da aynı yerde absorpsiyon yapabileceği düşünülürse yalnız UV spektrumu ile yapı hakkında karar verilemeyeceği anlaşılır. Fakat olasılıkların sayısı azaltılırsa çok faydalı bilgi elde edilebilir. Örneğin, asetonun kendi kondenzasyon ürünü iki izomerdir. UV spektrumu ile maddenin hangi izomer olduğu kolayca bilinebilir çünkü biri konjügedir.

Kalitatif Analiz: Bilinmeyen bir madde, spektrumu bilinen ve o olduğu sanılan bir maddenin spektrumu ile karşılaştırılarak veya literatürdeki spektrumlardan yararlanılarak bulunabilir.

Kantitatif Analiz: Bir karışımındaki bir bileşiğin yüzdesi, karışımın ve saf bileşiğin spektrumlarındaki pik yüksekliklerinin ölçülmesiyle bulunabilir.

### 2.6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı tünelleme mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Elektronik kumanda üzerinde bulunan, küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. Atomik kuvvet "mikroskobu" ile bir cismin ya da yüzeyin nasıl olduğunu öğrenebileceğiniz bir resim görülebilir. Yani gerçek manada bir atom görülmez, ama atomların nasıl dizildiği anlaşılır. Çalışma prensibi, tipik olarak numune, "z" yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, "x" ve "y" yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak X, Y doğrultusunda taranır.



Şekil 2.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı

AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” (temas) ya da “dinamik” (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreşitilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır.

AFM'nin uygulama alanları aşağıda birkaç başlık altında sıralanmıştır.

- Görüntüleme - Yüzeylerin topografik görüntüleri oluşturulur.
- Hissetme - Bazı malzemelerin ortamda olup olmadığını anlamaya yardımcı olur.
- Atom yer değiştirmesi - Yüzeydeki atomların yerleri ile oynanabilir.
- lme - Malzemenin karakteristik bir özelliğini hakkında bilgi toplama.

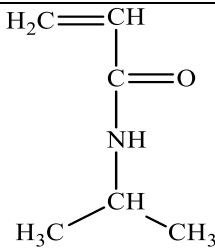
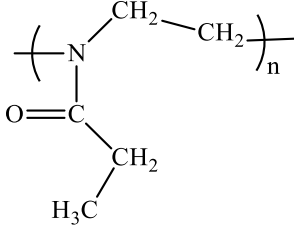
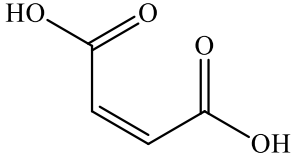
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

##### 3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Denyde kullanılan kimyasalların isimleri, kullanım amaçları ve temin edildiği firma bilgileri Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü	Kullanım amacı	Alındığı yer
NIPAM (N-izopropilakrilamid)		Tepken	Sigma Aldrich
PEOX (poli (2-etil-2-oksazolin)) Molar kütle: 200.000		Tepken	Sigma Aldrich
Maleik asit Molar Kütle: 116,072 g/mol Yoğunluk: 1,59 g/cm <sup>3</sup>		Dikarboksilik asit	Sigma Aldrich
Potasyum persülfat Molar kütle : 270.3 g/mol Bozunma sıcaklığı: 100 ° C Yoğunluk : 2,48 g/cm <sup>3</sup>	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Başlatıcı	Sigma Aldrich

**Tablo 3.1.** Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri'nin devam

Sodyum iyodür Molar Kütle : 149,89 g/mol Yoğunluk : 3,67 g/cm <sup>3</sup> Erime noktası : 661 °C Kaynama noktası : 1304 °C	NaI	Kaotropik anyon	Sigma Aldrich
Sodyum klorür Molar kütle : 58,44 g/mol Erime noktası: 801 °C Kaynama noktası: 1465 °C	NaCl	Kaotropik anyon	Sigma Aldrich
Sodyum sülfat Molar kütle : 126,04 g/mol Yoğunluk: 1,4-1,5 g/cm <sup>3</sup> Erime noktası: Kaynama noktası:	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kosmotropik anyon	Sigma Aldrich
Sodyum karbonat Yoğunluk: 2,54 g/cm <sup>3</sup> Molar kütle : 105,98 g/mol Erime noktası : 851 °C Kaynama noktası : 1633 °C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kosmotropik anyon	Sigma Aldrich

### 3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler

Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer model FT-IR, Görüntünün büyütülmesi amacı ile de ışık mikroskobu ve yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Bu analizler sırasında FT-IR ölçümleri 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında ve ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlerin yüzey topografisini belirlemek için ise Park Systems XE-100E marka AFM kullanıldı. Polimerlerin alt kritik çözelti sıcaklığını belirlemek için Shimadzu UV-1601 marka UV-VIS spektrofotometresi ve Shimadzu DSC-60 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanıldı.

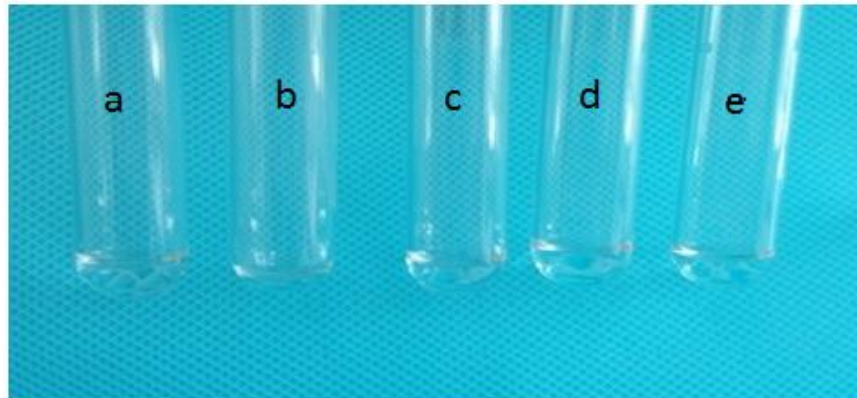
### 3.2. PNIPAM (poli ( N-izopropilakrilamid) Sentezi

2.5 g NIPAM bir tüpün içerisine konulup üzerine 31.25 mL saf su ilave edilmektedir. NIPAM tamamen çözünene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Daha sonra 0.125 g Potasyum persülfat başlatıcısı eklenerek daha önceden sıcaklığını 70 °C'ye ayarladığımız yağ banyosunun içerisinde

yerleştirilir ve polimerizasyonun gerçekleşmesi için yağ banyosunda sabit sıcaklıkta (70 °C) 2 saat bekletilir. Elde edilen PNIPAM'ın yapısal karakterizasyonu yapıldı, yüzey analizleri ve termal özellikleri belirlendi.

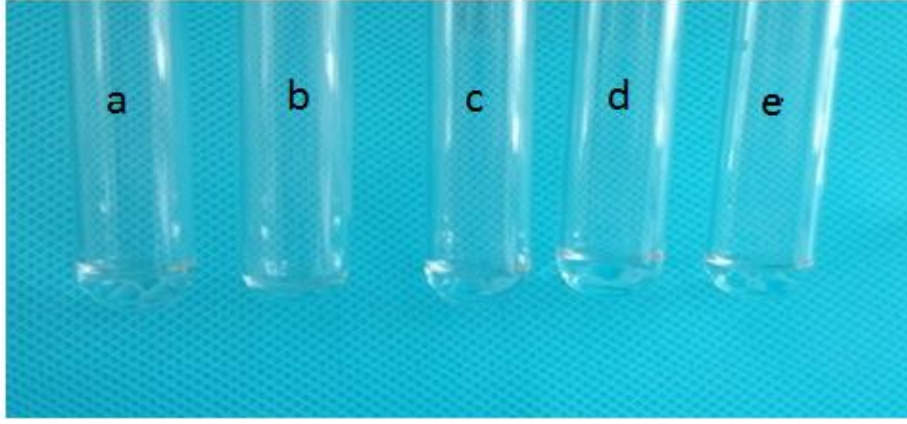
### 3.3. PNIPAM-Dikarboksilik Asit (DKA) Yapılanması

PNIPAM ve PEOX polimerlerinin sulu çözeltide DKA'lar ile H-bağları aracılığıyla yapılanması gerçekleştirilmiştir. Bunun için ise daha öncede anlatıldığı gibi ya  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$  aralığında polimer zincirine bağlanmış ve elektrostatik etkileşmelerin zinciri germiş olmasını kullanacağız yada pH'nın  $pK_{a1}$ 'den küçük olduğu ve bir tane karboksilik asitin protone olduğu pH değerini yani uygun pH değerini bulmamız gerekmektedir. Bunun için ise farklı derişimlerde maleik asit, fumarik asit ve süksinik asit gibi farklı DKA çözeltileri kullanıldı. Fakat süksinik asit ve fumarik asitin suda ki çözünürlükleri düşük olduğundan dolayı bu çalışmada maleik asit tercih edilmektedir. İlk olarak 0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, ve 0.8 M Maleik asit çözeltileri hazırlandı ve her derişim için farklı pH ( 2, 4, 6, 8, 10) değerlerinde maleik asit'in hazırlandı. Daha sonra farklı miktarlarda PNIPAM'ın (2-10 mg) yapılanması incelendi. pH 2 (Şekil 3.1) ve pH 4'te (Şekil 3.2) herhangi bir yapılanma olmazken pH 6, pH 8 (Şekil 3.4) ve pH 10 (Şekil 3.5)'da kendiliğinden yapılanma gerçekleşmektedir. Polimer derişimi artıka polimer ile DKA arasında yapılanma daha da artıyor. Şekil. 3.3'de görüldüğü gibi PNIPAM'ın yapılanması için en uygun maleik asit derişim ve pH sırasıyla 0.80 M ve pH 6 olarak belirlenir. AFM, FT-IR ve ışık mikroskobu analizleri yapılır.



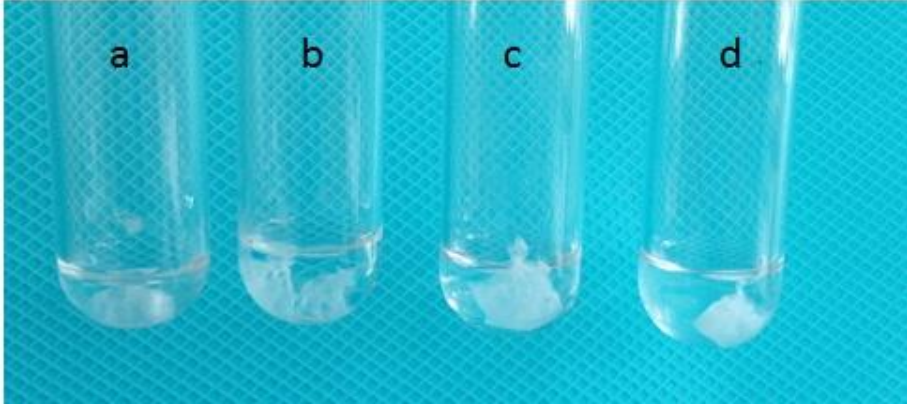
**Şekil 3.1.** pH 2'de PNIPAM maleik asit yapılanması

- a) 2 mg PNIPAM, b) 4 mg PNIPAM, c) 6 mg PNPAM,  
d) 8 mg PNIPAM, e) 10 mg PNIPAM



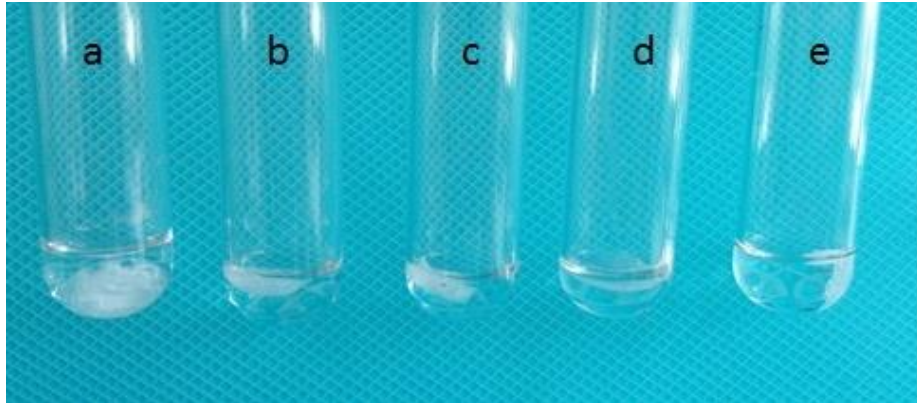
**Şekil 3.2.** pH:4'te PNIPAM maleik asit yapılanması

a) 2 mg PNIPAM, b) 4 mg PNIPAM, c) 6 mg PNPAM,  
d) 8 mg PNIPAM, e) 10 mg PNIPAM



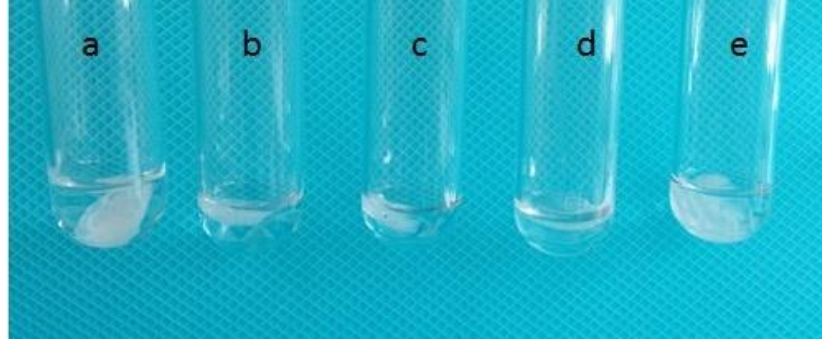
**Şekil 3.3.** pH:6'da PNIPAM maleik asit yapılanması

a) 2 mg PNIPAM, b) 4 mg PNIPAM, c) 6 mg PNPAM,  
d) 8 mg PNIPAM, e) 10 mg PNIPAM



**Şekil 3.4.** pH:8'de PNIPAM maleik asit yapılanması

a) 2 mg PNIPAM, b) 4 mg PNIPAM, c) 6 mg PNPAM,  
d) 8 mg PNIPAM, e) 10 mg PNIPAM



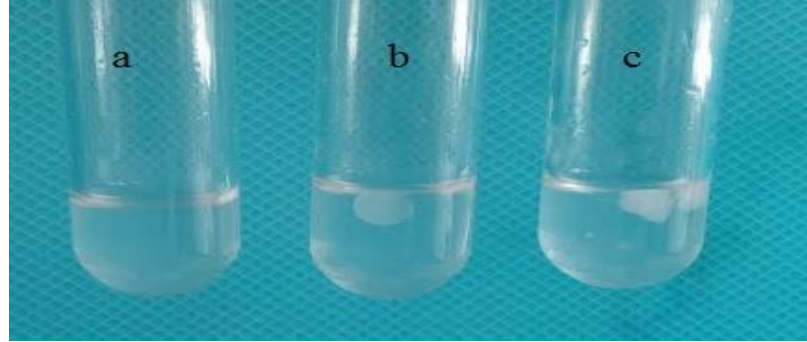
**Şekil 3.5.** pH:10'da PNIPAM maleik asit yapılanması

- a) 2 mg PNIPAM, b) 4 mg PNIPAM, c) 6 mg PNPAM,  
d) 8 mg PNIPAM, e) 10 mg PNIPAM

### **3.4. PEOX (poli(2-etil-2-oksazolin) Dikarboksilik Asit (DKA)**

#### **Yapılanması**

PNIPAM da olduğu gibi PEOX'da da DKA'lerle polimer zincirlerini bir araya getirerek yapılandırmasını öngörmekteyiz. Aynı şekilde PEOX içinde, 0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, 0.8 M, 1M'lık maleik asit çözeltileri hazırlanır. Her bir derişim için farklı pH (6, 8, 10) değerlerinde yapılanması Şekil 3.6'da göstermiştir. Yapılan denemeler sonucunda PEOX için uygun pH 8 ve maleik asitin derişimi 1M olarak belirlenmektedir.



**Şekil 3.6.** PEOX (poli(2-etil-2-oksazolin)-maleik asit yapılanması,

- a) pH:6'da 1M maleik asit PEOX yapılanması,  
b) pH:8'de 1M maleik asit PEOX yapılanması,  
c) pH:10'da 1M maleik asit PEOX yapılanması

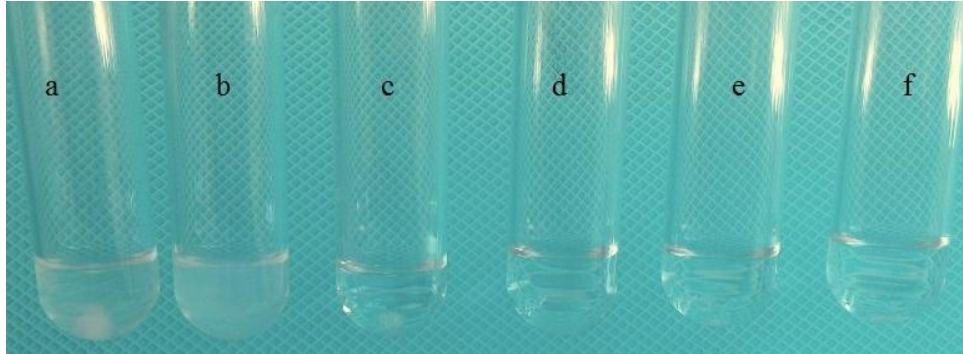
### **3.5. PEOX ve PNIPAM Karışımının DKA ile Yapılanması**

Tablo 2'de gösterildiği gibi belirli oranlarda PNIPAM - PEOX karışımları hazırlanır. PNIPAM ve PEOX'un DKA ile yapılanmasında olduğu gibi farklı

derişimlerde (0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, 0.8 M, 1M ) ve pH'larda (1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 5.3, 5.6, 5.8, 6, 8, 10) maleik asit çözeltisi hazırlanır ve AKÇS'ı 37-38 °C olan PNIPAM - PEOX karışımının maleik asit ile yapılanması incelenir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de bu deneye ait sonuçlar gösterilmiştir. pH 1 ve 1.5'te kendiliğinden yapılanma gerçekleşmektedir. pH 2, 2.5, 3, 4, 5, 5.3' a kadar hiçbir yapılanma olmazken pH 5.6, 5.8, 6, 8, 10 tekrardan kendiliğinde yapılanma olmaktadır.

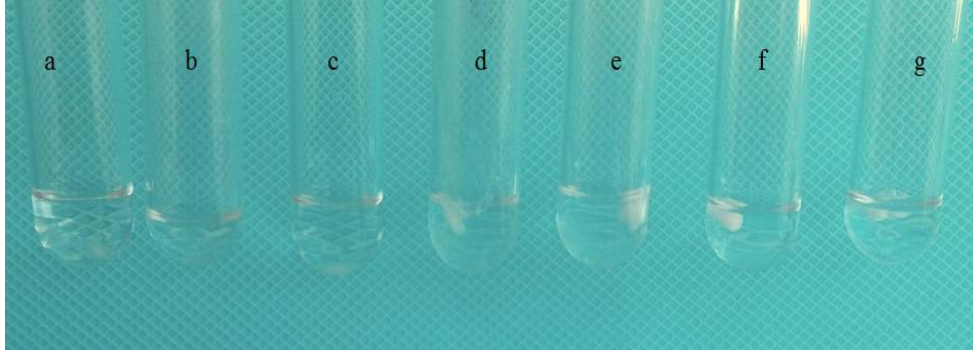
**Tablo 3.2.** PEOX ve PNIPAM karışım oranları tablosu

ÖRNEK (karışım)	% (V/V)	AKÇS (°C)
1. PEOX-PNIPAM	90-10	32
2. PEOX-PNIPAM	80-20	32
3. PEOX-PNIPAM	70-30	34
4. PEOX-PNIPAM	60-40	35
5. PEOX-PNIPAM	50-50	35
6. PEOX-PNIPAM	40-60	36
7. PEOX-PNIPAM	30-70	36
8. PEOX-PNIPAM	20-80	37
9. PEOX-PNIPAM	10-90	40



**Şekil 3.7.** PEOX ve PNIPAM karışımının maleik asit yapılanması,

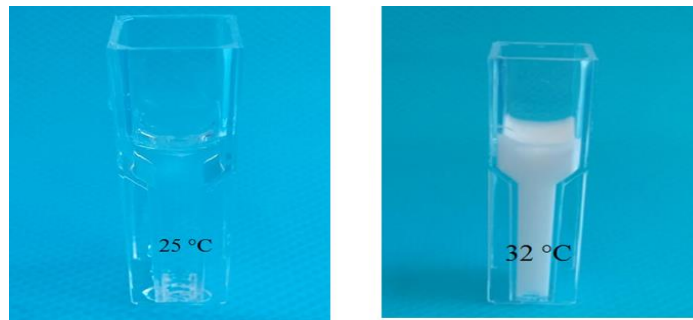
- a) pH:1'de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması,
- b) pH:1.5'de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması,
- c) pH:2'de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması,
- d) pH:2.5'de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması,
- e) pH:3'te 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması,
- f) pH:4'te 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması.



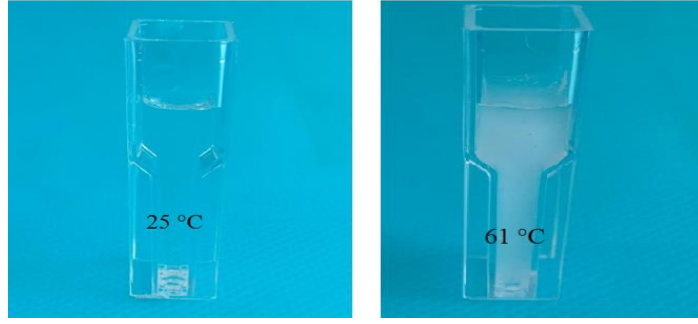
**Şekil 3.8.** PEOX ve PNIPAM karışımının maleik asit yapılanması, a) pH:5’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, b) pH:5.3’te 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, c) pH:5.6’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, d) pH:5.8’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, e) pH:6’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, f) pH:8’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması, g) pH:10’de 1M maleik asit ile PEOX ve PNIPAM karışımının yapılanması.

### 3.6. PNIPAM ve PEOX’NİN Alt Kritik Çözelti Sıcaklığının Belirlenmesi

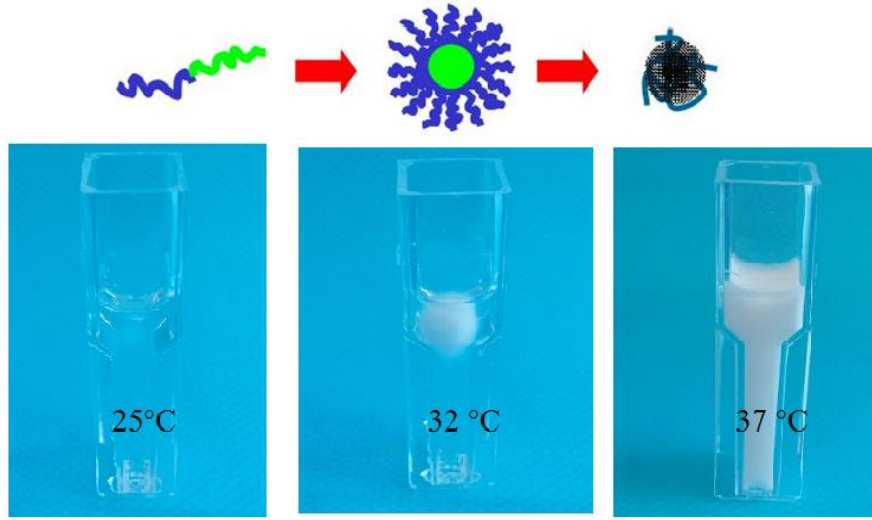
"Akıllı" malzemeler, diğer bir deyişle, uyarılara tepki verme kabiliyetine sahip olan malzemeler, en karanlık materyal sınıflarından birini temsil eder. Termo-tepki veren polimerlerin iki temel tipi vardır; birincisi alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) sunarken ikincisi üst kritik çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) sunar. Örneğin, AKÇS'nin altında bir polimer çözeltisi berrak, homojen bir çözüldür; AKÇS'nin üstünde bir polimer çözeltisi bulutlu görünüyor (AKÇS'in bulut noktası olarak da bilinir). PNIPAM'in 32 °C'lik bir AKÇS'si (Şekil 3.9) vücut sıcaklığı olan 37 °C yakındır. Bu yakınlık biyomedikal uygulamalar için çok kullanışlı bir sıcaklıktır. PEOX için ise AKÇS'si 60 °C (Şekil 3.10) olarak belirlenir. Şekil 3.11’de ise PNIPAM-PEOX karışıma ait AKÇS’si verilmiştir



**Şekil 3.9.** Sıcaklık ile PNIPAM’ın AKÇS Davranışı



Şekil 3.10. Sıcaklık ile PEOX'in AKÇS davranışı



Şekil 3.11. Sıcaklık ile PEOX- PNIPAM karışımının AKÇS davranışı

### 3.7. Tuz Çözeltilerinin AKÇS Etkisi

PNIPAM, poli(*N*-izopropilakrilamid), 32 °C'de sulu çözeltilerde alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) sahip olan ve yaygın olarak kullanılan bir sıcaklık duyarlı polimerdir. PNIPAM'ın AKÇS'sinin daha geniş bir sıcaklık aralığına hassas ayarlanması, özellikle biyo teknoloji ve nano teknoloji alanlarında daha geniş bir uygulama penceresi sunar. AKÇS'nin altında PNIPAM zincirleri, amid gruplarının suyla hidrojen bağından dolayı bobinler halinde bulunur. Ancak AKÇS'nin üstünde, moleküllerin kinetik enerjileri su ve moleküller arasındaki hidrojen bağının enerjisinden daha büyük hale geldiğinden, hidrojen bağının zayıfladığı akla yatkındır. Polimerlerin AKÇS olgusu, çeşitli tekniklerle modüle edilebilir. En ilginç yöntemlerden biri, hidrofobik ve hidrofobik komonomerler ile kopolimerleştirme yoluyla termo-tepki veren polimerlerin hazırlanmasıdır. PNIPAM'nin AKÇS'sinin ayarlanması sırasıyla polimerin genel hidrofiliğini daha yüksek veya daha düşük

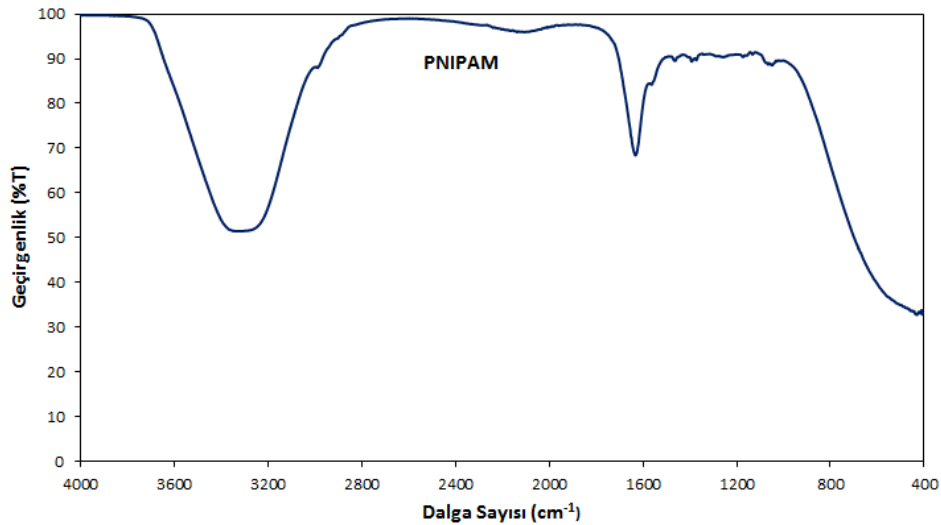
hale getiren hidrofilik veya hidrofobik polimerlerle karıştırmak suretiyle gerçekleştirildi [57]. Tuz etkisinin AKÇS'a etkisi çalışmasında 0,2 M'lık NaCl, NaI, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuz çözeltileri hazırlanmaktadır. Bir tüp içerisine 1 mL 0,2 M'lık NaCl çözeltisinden konulmaktadır ve üzerlerine sentezlenen PNIPAM'dan 100 µL ilave edilmektedir. Aynı işlemler PEOX ve PEOX-PNIPAM karışımına da uygulanmaktadır. Daha sonra AKÇS etkisi UV-VIS ve DSC sonuçlarına göre belirlenmektedir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma kapsam olarak poli(*N*-izopropilakrilamid) sentezi, bu polimerin sıcaklık ve pH duyarlılığının belirlenmesi, DKA ile yapılanmasının incelenmesi ve hidrofilik polimerler olan PEOX ile karıştırmak suretiyle AKÇS'daki değişimi belirlemesidir. Bu polimerler, sıcaklıktaki değişikliklerle ani geçişler gösterme becerisine sahiptirler. PNIPAM'ın yinelenen birim hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlara sahiptir ve bu nedenle sulu polimer çözeltisi, farklı sıcaklıklarda düzen derecesine bağlı olarak suda çözünür durum ve çözünmez durum arasında geçişlere uğrar. PNIPAM, 31 °C ile 33 °C arasında suda keskin bir alt kritik çözelti sıcaklığına sahip olduğu için yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Yapılan çalışmada AKÇS'nın daha geniş bir sıcaklık aralığına hassas ayarlanması için PEOX ile belirli oranlarda karıştırılır ve vücut sıcaklığına yakın olan sıcaklıklarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PNIPAM'ın AKÇS'ı vücut sıcaklığı olan 37 °C yakını olduğundan özellikle biyoteknoloji ve nanoteknoloji alanlarında daha geniş bir uygulama penceresi sunar.

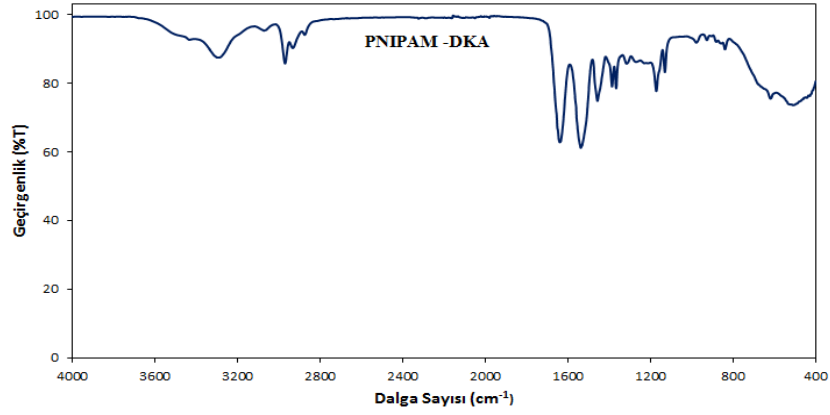
##### 4.1. Poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM)'in Karakterizasyonu

Şekil 4'de PNIPAM'ın FT-IR spektrumu verilmektedir. 3292 cm<sup>-1</sup> (ikincil amid NH gerilmesi), 2970 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> asimetrik gerdirme), 1650 cm<sup>-1</sup> (ikincil amid C = O gerilmesi, amid I bağı) ve 1550 cm<sup>-1</sup> O gerilmesi, amid II bağı).



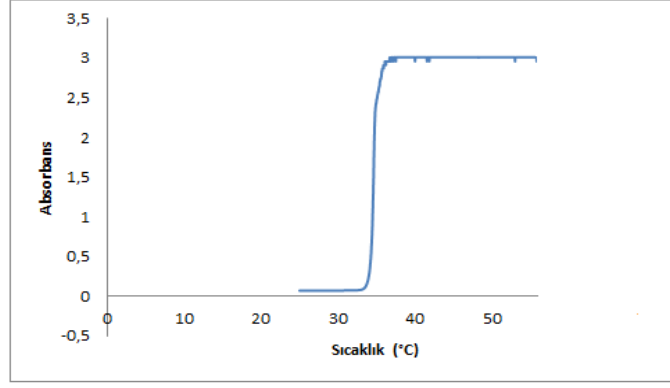
Şekil 4.1. PNIPAM için FT-IR spektrumu

Şekil 4.2’de PNIPAM-DKA yapılanması için FT-IR spektrumu verilmektedir. DKA ile yapılan polimerik yapılar göz önüne alındığında meydana gelen pik değişimleri  $-C=O$  pikleri  $1660-1735\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.  $3292\text{ cm}^{-1}$  de N-H piki,  $2850-2950\text{ cm}^{-1}$  de alifatik C-H gerilme piki görülmektedir. Belirgin olarak hidrojen bağı ile yapılan bu polimerler için olası pikler beklenildiği yerlerde görülmektedir. Yapısal değişimin gözlemlendiği bu yapılarda hidrojen bağlanmasından dolayı meydana gelen yapılanmalar  $2300\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmektedir. Hidrojen bağlarının farklı şekillerdeki pikleri, yapılanmanın polimerik zincir içerisinde farklı şekillerde ve bazı bölgelerde olduğunu belirtmektedir.



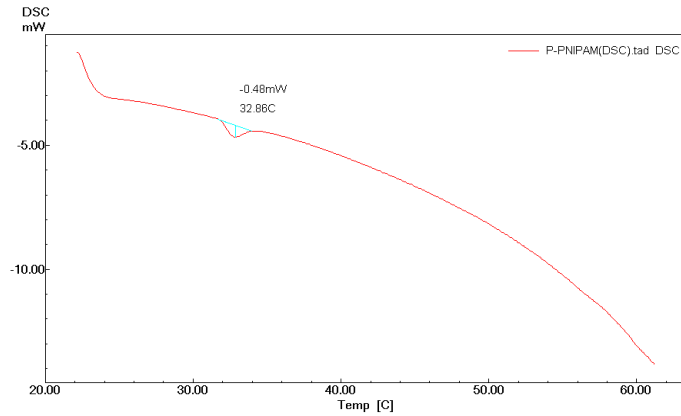
Şekil 4.2. PNIPAM-DKA yapılanması için FT-IR spektrumu

Şekil 4.3’te PNIPAM için UV-VIS grafiği verilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda PNIPAM için AKÇS değeri UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak UV-VIS ölçüm tekniği ile belirlenmektedir. PNIPAM için AKÇS  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak bulunmaktadır.



**Şekil 4.3.** PNIPAM için UV-VIS grafiği

Şekil 4.4'te PNIPAM için DSC sonuçları verilmektedir. PNIPAM için AKÇS bu defa DSC tekniği ile ölçülmektedir. PNIPAM için AKÇS değeri literatürde belirtilen ve UV-VIS spektrofotometresinden elde edilen sonuçları desteklemektedir ve DSC tekniği ile de 32 °C olarak belirlenmektedir.



**Şekil 4.4.** PNIPAM için DSC sonuçları

Şekil 4.5'te PNIPAM-DKA yapılanması için farklı büyütme (80 nm ve 200 nm) AFM görüntüleri verilmektedir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen katı partiküllerin AFM görüntüleri incelendiğinde olası yapılanmaların aşağıdaki etkilerden kaynaklandığı gösterilebilir.

- i. Elektrostatik etkileşimler: Kolloidal parçacıklar elektriksel yük içerirler ve bu nedenle tanecikler ya birbirlerini çeker veya iterler. Dağıtıcı ve dağıtılan fazların yükleri ve hareketlilikleri etkileşim açısından önemlidir.
- ii. Van der Waals kuvvetleri: Dipolden kaynaklanan etkileşim türüdür. Dipol kalıcı veya geçici olabilir. Parçacıklar kalıcı dipol momentine sahip olmasa da

elektron yoğunluğu parçacıktan geçici yük oluşumuna neden olur. Geçici dipol yani uyarılmış dipol daha sonra etkileşim kuvvetlerinin ortaya çıkmasına neden olur.

iii. Entropik kuvvetler: Termodinamiğin ikinci yasasına göre, sistem entropi artış yönüne doğru eğilimlidir. Dağıtılan ortamlarda entropi artışı vardır.

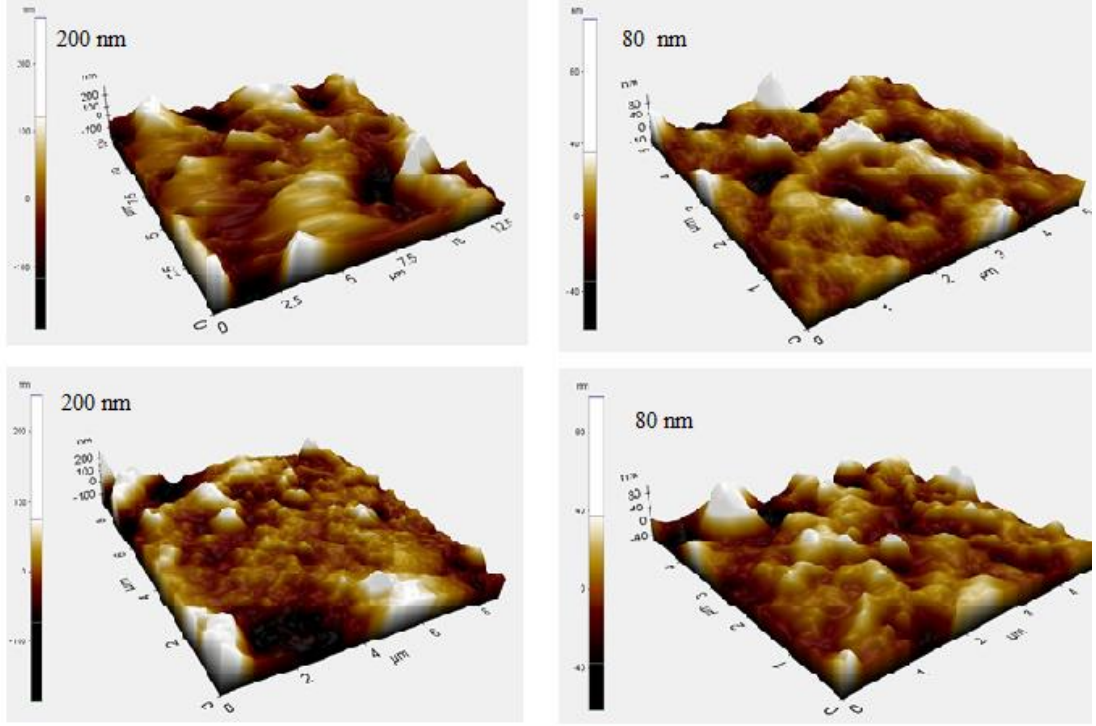
iv. Sterik kuvvetler: Polimer ile kaplı yüzeyler veya çözelti içerisinde adsorbe olmayan polimerler arasında parçacıklar arası etkileşim kuvvetleri vardır. Bu kuvvetlerden birisi de sterik itme kuvvetleridir ve entropi temellidir. Çekim kuvvetleri ise parçacıklar arasında vardır.

v. Dış hacim itmesi: Parçacıkların birbirleri ile örtüşmesinin imkânsız olmasından ortaya çıkan etkileşimdir.

Kolloidal sistemin kararlılığı çözelti içerisinde parçacıkların süspanse halde yani askıda bulunması anlamında kullanılır. Kararlılık topaklanma (aggregation) ve çökme olgusu ile azalır. Bu olguların açığa çıkması yüzey enerjinin azaltılması eğilimden dolayıdır. Azalan yüzey gerilimi koloidal parçacıkların kararlı olmasını sağlar.

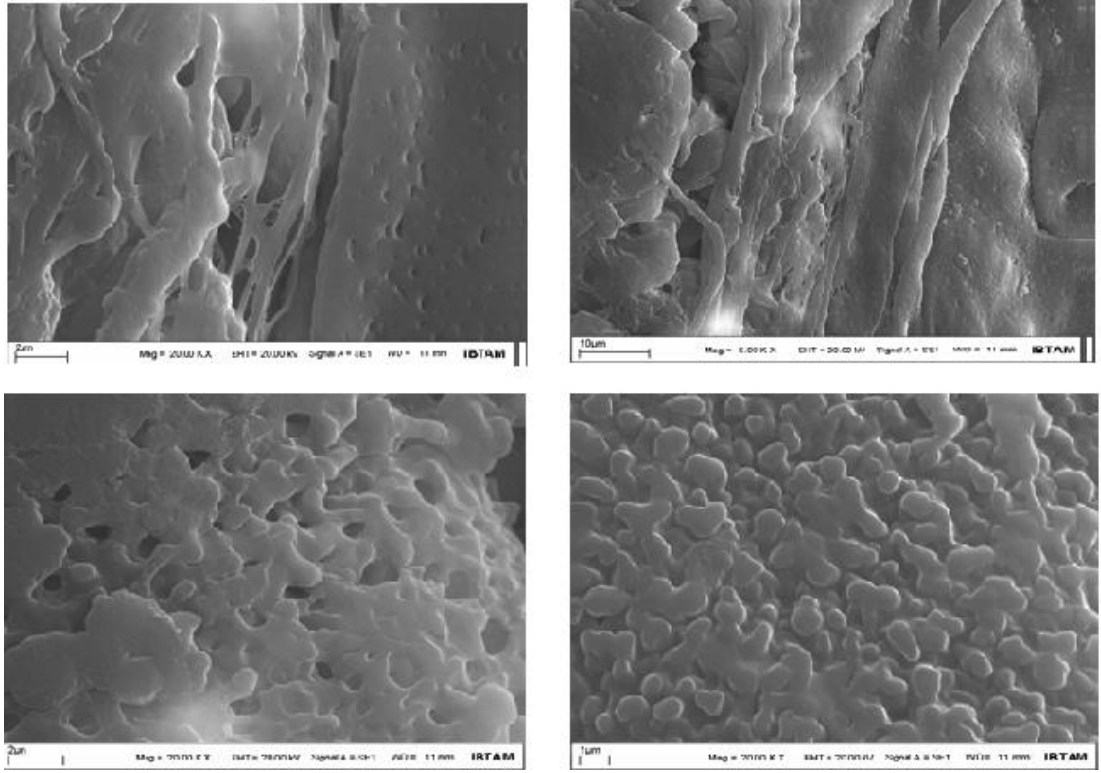
Topaklanma aslında parçacıklar arasındaki çekim kuvvetlerinin toplamıdır. Eğer çekim kuvvetleri örneğin van der Waals kuvvetleri itme kuvvetlerinden daha büyükse parçacıklar bir araya gelerek topaklanır. Elektrostatik ve sterik kararlaştırma parçacığın topaklanması ve çökmesini engeller. Bu nedenle olası etkileşimlerin bu kuvvetlerden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

AFM görüntüleri bunu destekleyecek niteliktedir. Başlangıçta var olan yapılanmanın ve olası gözenek çaplarının etkileşim işleminden sonra değişmesi ve nano yapıların oluşması AFM görüntülerinde verilmektedir.



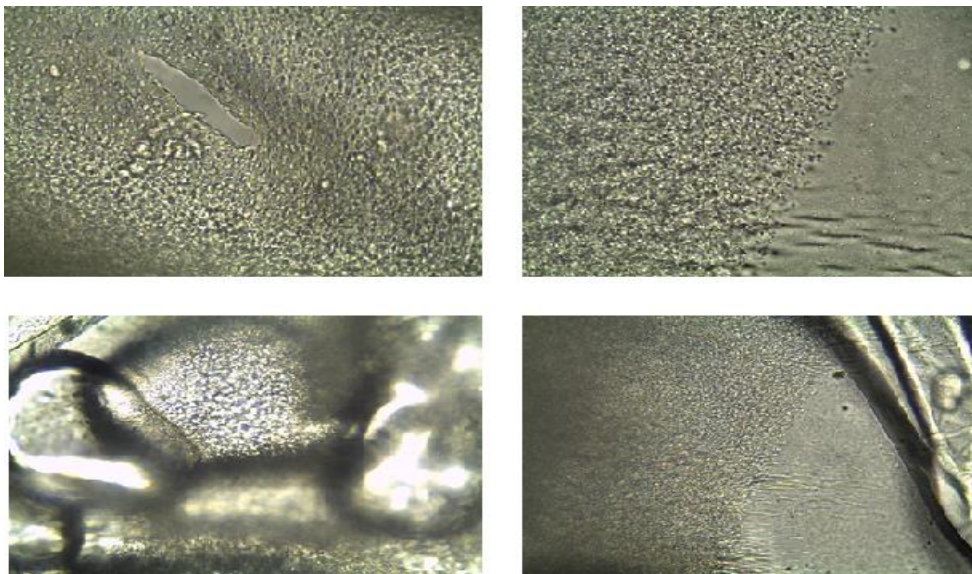
**Şekil 4.5.** PNIPAM-DKA yapılanması için AFM görüntüleri

Şekil 4.6'da PNIPAM-DKA yapılanması için aynı örneğin farklı büyütmelerde ve farklı bölgelerinden elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde DKA işlevselli PNIPAM yapılarının çubuk şeklinde yapılandığı ve ara segmenlerde boşluklar olduğu görülmektedir. SEM yapısal analiz sonuçları AFM görüntüleri ile eşdeğer yorumlandığında meydana gelen yapılaşmaların morfoloji üzerine etkisi anlaşılmaktadır. Polimerik yapılanmalar içerisinde bölgesel hidrojen bağı yapının üstü üste çakışık ve yumak etkileşiminde olduğunu göstermektedir. Globül oluşumları ise ortam değişkenleri değiştirilerek tekrar eski yığın haline dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşümün en önemli kanıtı yapısal çözülme olayının ve berraklaşmanın ve çökmenin yani kendiliğinden yapılanmanın tersinir olmasından dolayıdır. Yapının yüksek büyütmelerine çıkıldığında yüzeylerinin belirgin boşluğa sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Tüm bu özellikler sentezi gerçekleştirilen yapıların gözenekli morfolojiye sahip olduğunu ispatlamaktadır.



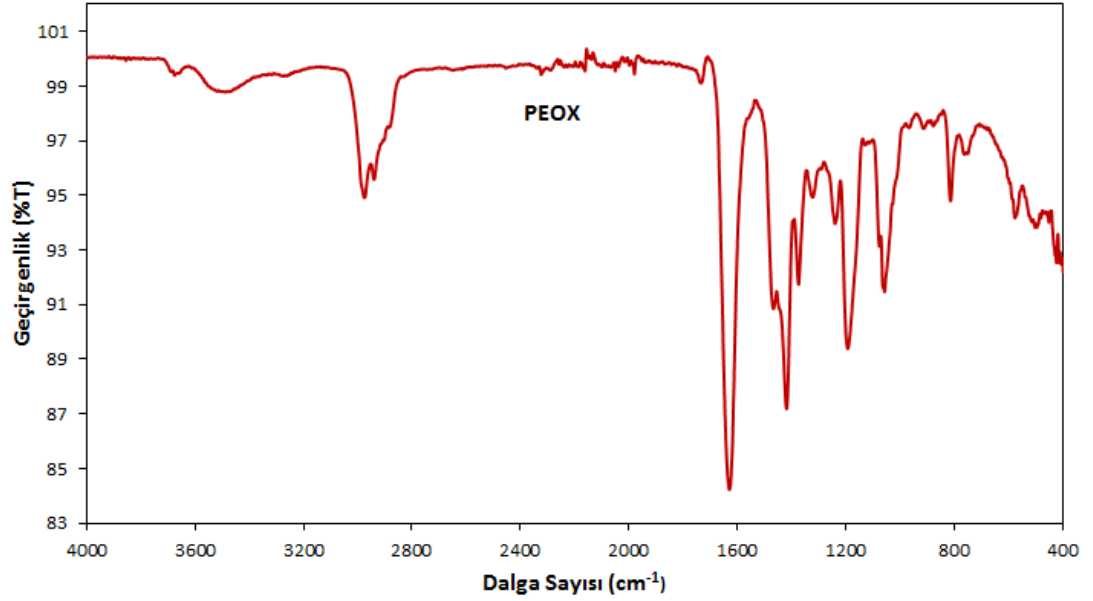
**Şekil 4.6.** PNIPAM-DKA yapılanması için SEM görüntüleri

Şekil 4.7’de PNIPAM-DKA yapılanması aynı örneğin farklı büyütmelerde ışık mikroskop görüntüleri verilmektedir. Işık mikroskop görüntüleri incelendiğinde yapıların SEM ve AFM ölçümleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



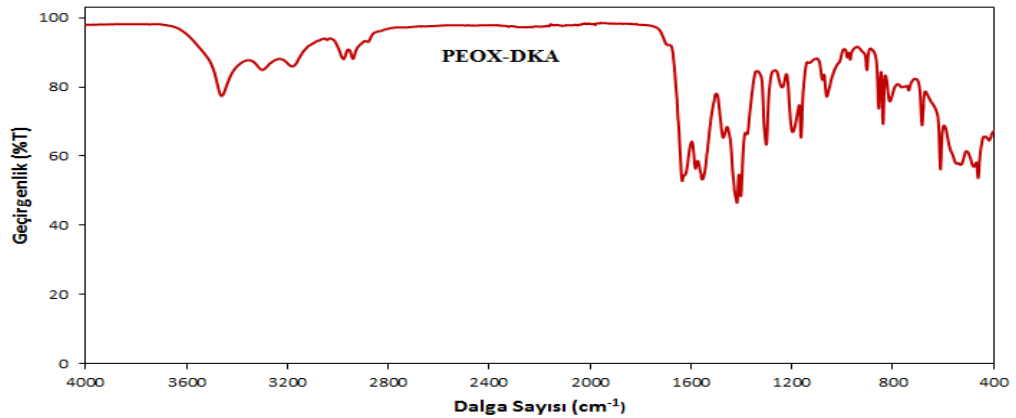
**Şekil 4.7.** PNIPAM-DKA yapılanması için ışık mikroskop görüntüleri

Şekil 4.8’de verilen spectrum PEOX yapısına ait FTIR spektrumudur. 2820-3100  $\text{cm}^{-1}$ ’de yapıdaki alifatik C-H gruplarından kaynaklanan piki görmekteyiz, 1620  $\text{cm}^{-1}$ ’de karbonil gerilme piki titreşimi görmekteyiz. Buna ek olarak, 1370  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-C gerilme piki ve 1180  $\text{cm}^{-1}$ ’de yine  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanan alifatik  $\text{CH}_2$  titreşimi piki görülmektedir. Tüm bu yapılar literatürle uyumludur ve istenilen PEOX yapısına ulaşılmıştır.



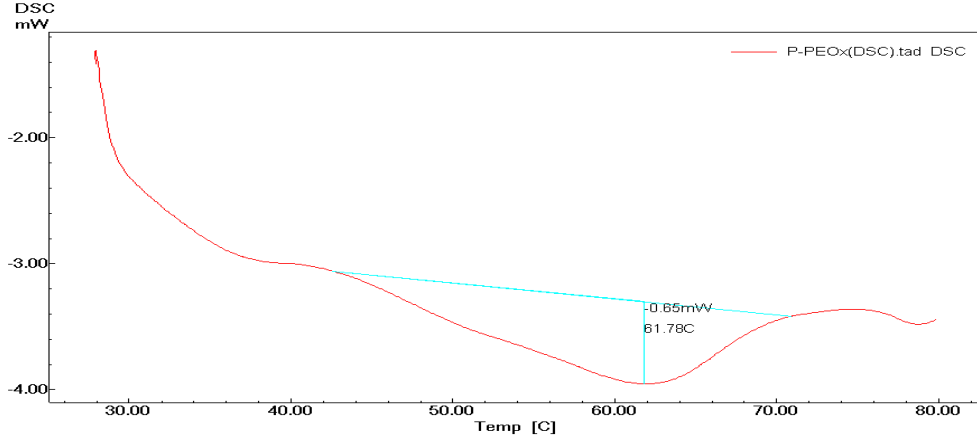
Şekil 4.8. PEOX için FT-IR spektrumu

Şekil 4.9’ da PEOX-DKA yapılanması için FT-IR spektrumu verilmektedir. Bu yapıda yapıya bağlanan DKA’dan kaynaklı karbonil gerilme titreşimlerini ayrıca görüyoruz. 1520  $\text{cm}^{-1}$ ’de ikincil karbonil piki spekturuma dahil olmuştur. Ayrıca yapıdaki C-H gerilme pikinin karakteristik yapısı değişmiş ve bu değişim yapıya DKA’nın bağlandığını ispatlamaktadır.



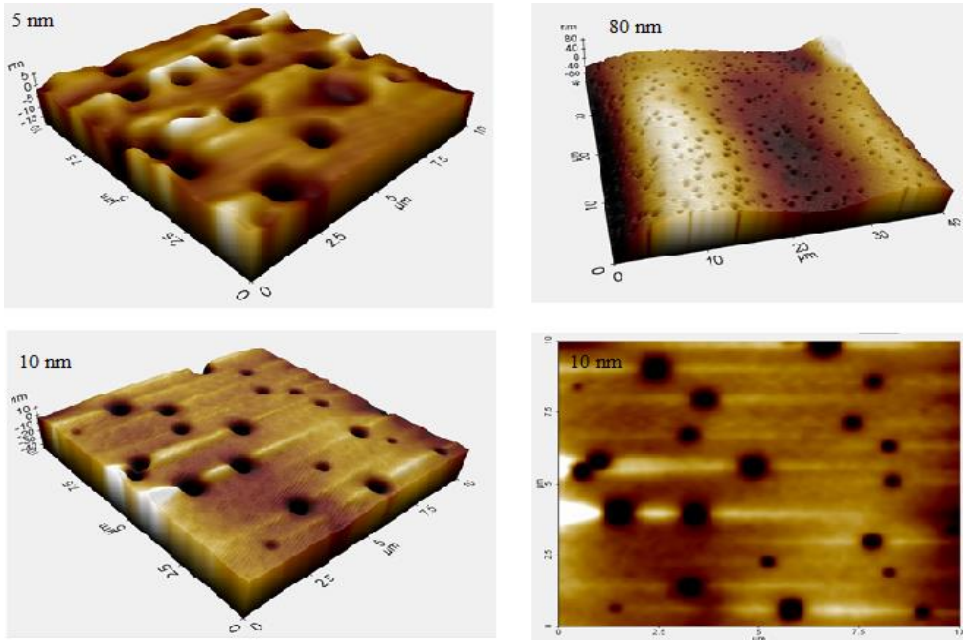
Şekil 4.9. PEOX-DKA yapılanması için FT-IR spektrumu

Şekil 4.10'da PEOX için DSC termogramı verilmektedir. PEOX yapısına ait AKÇS'si 61,78 °C olarak tespit edilmiş olup geri dönüşümlü olarak yapının sıcaklık karşısındaki davranışını görmekteyiz.



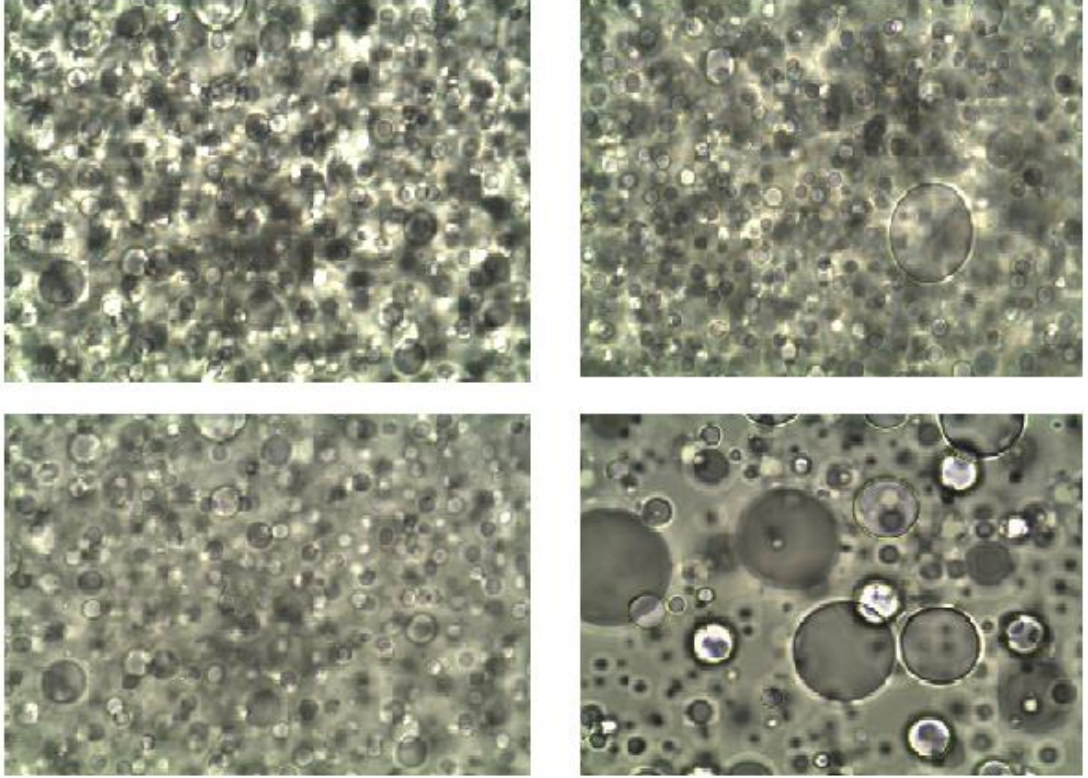
**Şekil 4.10.** PEOX için DSC sonuçları

Şekil 4.11'de PEOX yapısına DKA bağlanması sonucu elde edilen polimerlerin farklı büyütmedeki (5 nm, 10 nm ve 80 nm) AFM görüntüleri görülmektedir. Farklı büyütmede yapıda homojen ve düzgün gözeneklilik tespit edilmiştir. Bu gözenekli yapı Şekil 4.12'de verilen ışık mikroskobu görüntüleri ile uyum içerisinde.



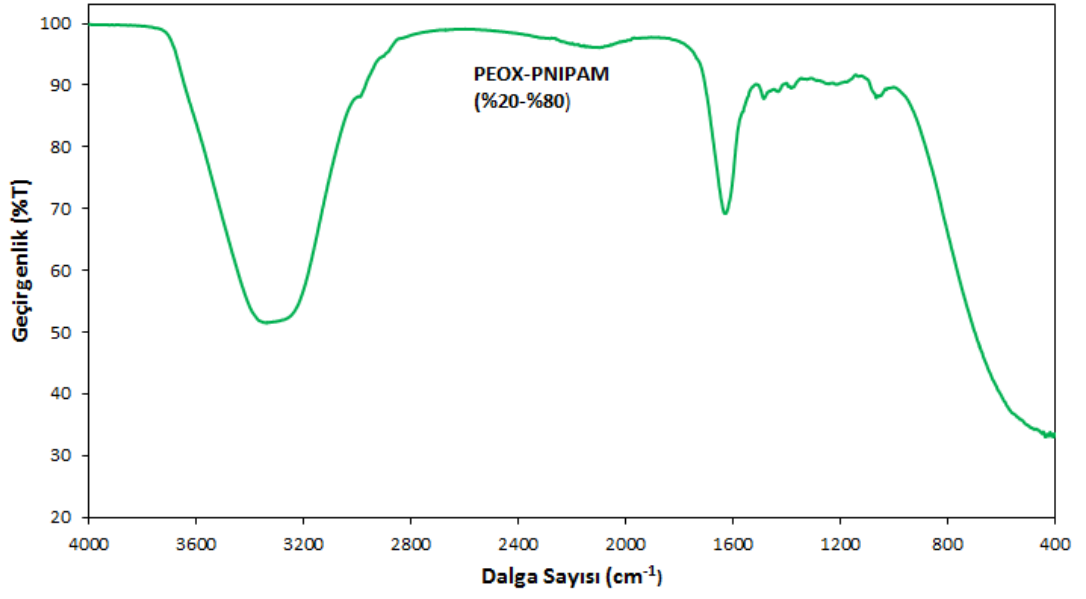
**Şekil 4.11.** PEOX-DKA yapılanması için AFM görüntüleri

Şekil 4.12’ de PEOX-DKA yapılanmasına ait ışık mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Farklı büyütmelerde gerçekleştirilen ışık mikroskobu görüntülerinde kümelenme sırasında oluşan yapılar net şekilde görülmektedir. Bu yapıların benzer özellikleri polimerler için karakteristik olup literatürle uyum içerisindedir. Şekil 4.9 ve 4.12’nin beraber yorumlanması ile istenilen PEOX –DKA yapısına ulaşıldığı net bir şekilde anlaşılmaktadır.



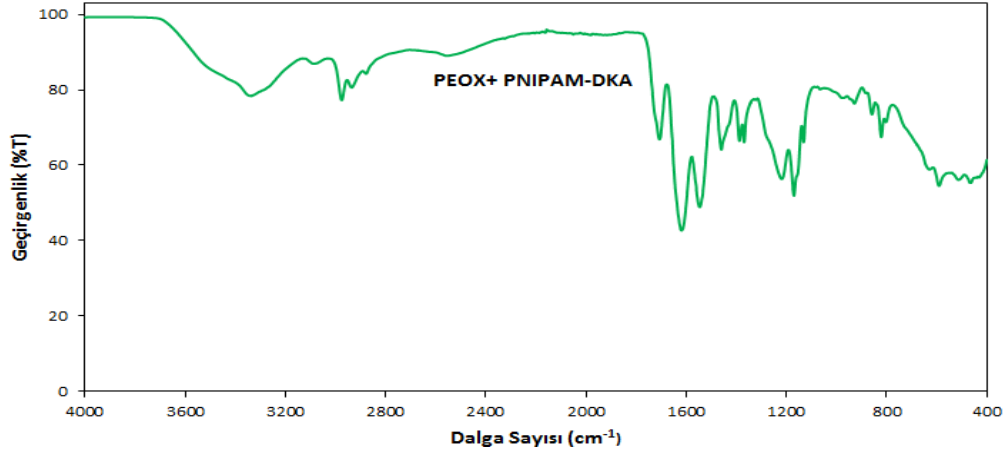
**Şekil 4.12.** PEOX-DKA yapılanması için ışık mikroskobu görüntüleri

Şekil 4.13’de (%20-%80) PEOX-PNIPAM için FT-IR spektrumu verilmiştir.



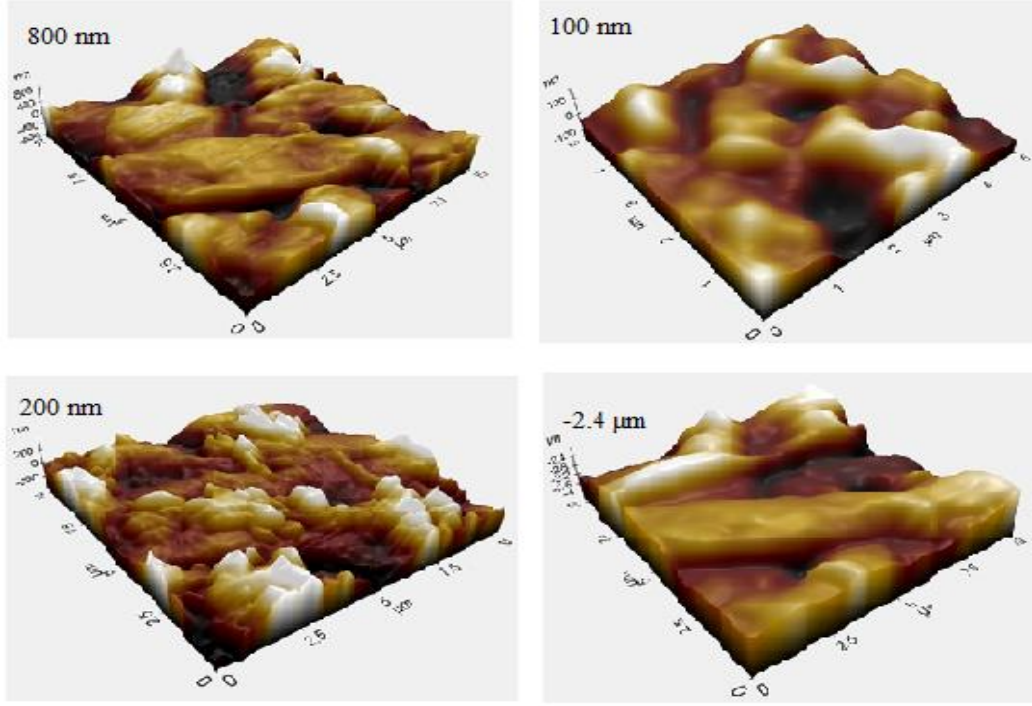
Şekil 4.13. PEOX-PNIPAM karışımı için FT-IR spektrumu

Şekil 4.14'te PEOX–PNIPAM karışımının DKA yapılanmasına ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda en belirgin değişim karbonil pikinin üç adet olmasıdır. Bunlardan 1520  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil gerilme titreşimi DKA yapısından, 1620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil gerilme titreşimi PNIPAM'dan ve 1630-1620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil gerilme titreşimi ise PEOX yapısından kaynaklanmaktadır. Her üç karbonil pikinin bir arada bulunması istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. PEOX–PNIPAM karışımının DKA yapılanması için FT-IR spektrumu

Şekil 4.15'te PEOX–PNIPAM karışımının DKA yapılanması için AFM görüntüleri verilmiştir. Aynı örneğin farklı büyütmelerinden (100 nm, 200 nm, 800 nm ve 2,4  $\mu\text{m}$ ) elde edilen AFM görüntülerinde belirgin olarak yüzeydeki kümeleşmeler görülmektedir. Pürüzlü yüzey görüntüsü literatürle uyumlu olarak PEOX-PNIPAM yapısına DKA'nın bağlandığını ispatlamaktadır.

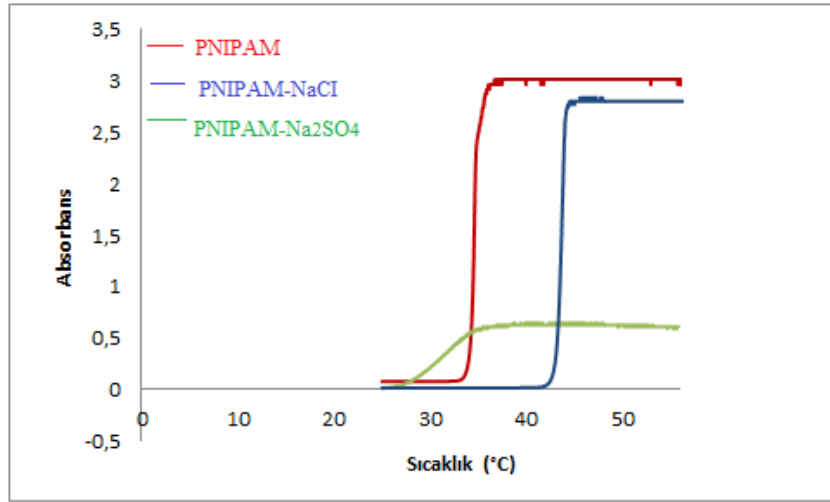


Şekil 4.15. PEOX–PNIPAM karışımının DKA yapılanması için AFM görüntüleri

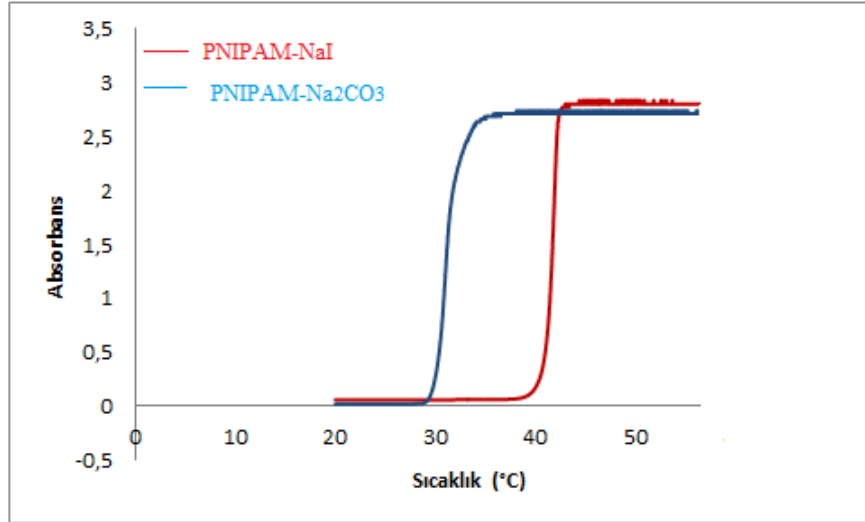
## 4.2. AKÇS Tuz Çözeltisinin Etkisi

### 4.2.1. Poli(*N*-izopropilakrilamid)'in AKÇS'a Tuz Çözeltisinin Etkisi

Isıl tepki veren polimerlerde tuz çeşidi ve konsantrasyonunun önemli bir etkisi de AKÇS'yi değiştirmesidir. Çözeltinin iyonik gücü tuz çeşidi ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. İyonik gücün artması (aynı tuz için tuz konsantrasyonunun artması) moleküller arası elektrostatik ve dipolar etkileşmeleri zayıflatır (shielding), etkileşmelerin tuz konsantrasyonu ile kontrol edilebilmelerini sağlar. Yapılan çalışmada çözeltilerin iyonik gücü 0,2 M NaCl, 0,2 M NaI, 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile kontrol edilmektedir. I<sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup> kosmotropik anyon, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kaotropik anyondur. Kosmotropik anyonlar AKÇS artırmakta, kaotropik anyonlar AKÇS'nı azaltmaktadır. PNIPAM'ın AKÇS değeri 32 °C'dir. NaCl ve NaI çözeltileri AKÇS değerini 40 °C'ye çıkarırken, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi 25 °C'ye, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ise 28 °C'ye düşürür.



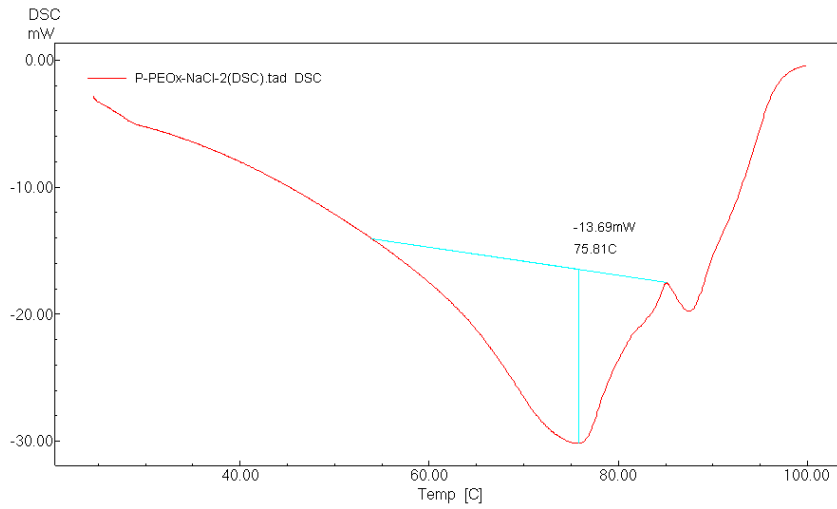
Şekil 4.16. PNIPAM'ın AKÇS'ine tuz çözeltisinin etkisinin UV-VIS grafiği



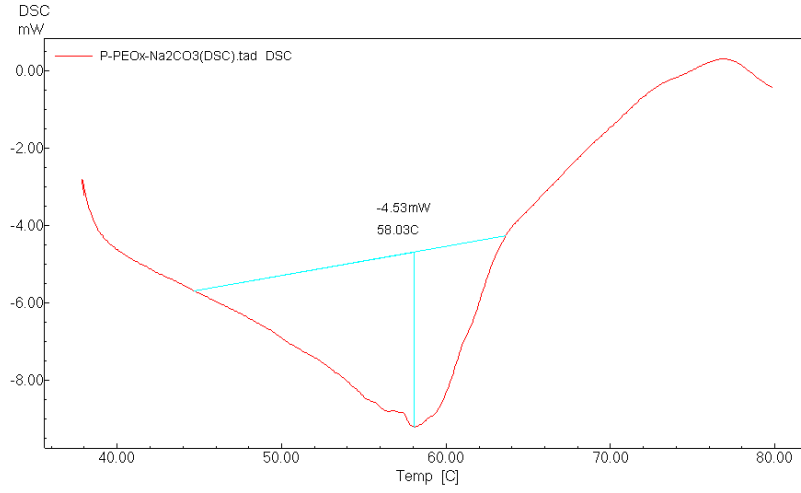
**Şekil 4.17.** PNIPAM'ın AKÇS'sına farklı tuz çözeltilerinin etkisinin UV-VIS grafiği

#### 4.2.2. PEOX'un AKÇS'sine Tuz Çözeltisinin Etkisi

PEOX'un AKÇS'si 61 °C olarak DSC ile belirlenmektedir. 0,2 M'lık NaCl PEOX'un AKÇS'sini 75 °C'ye yükseltirken, 0,2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ise 58.03 °C'ye düşürür.



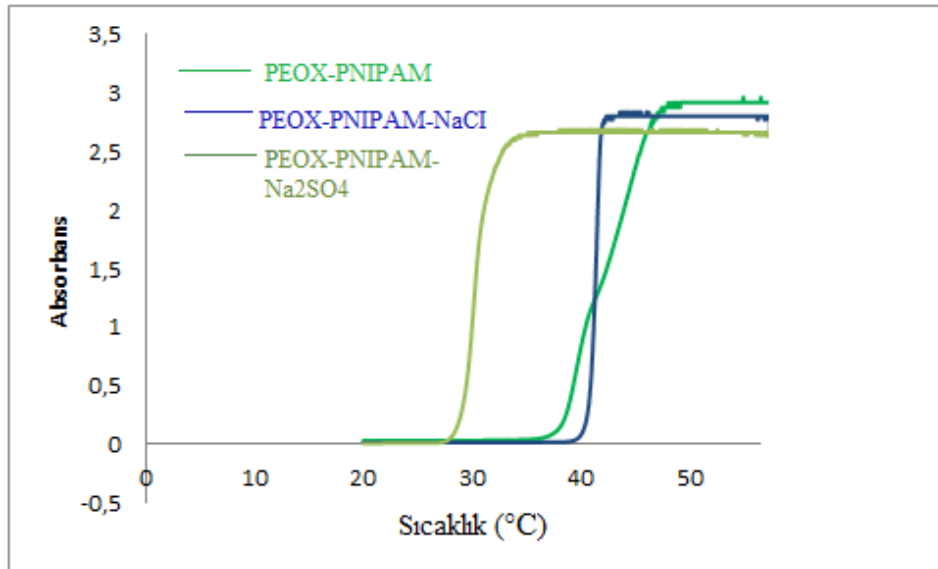
**Şekil 4.18.** PEOX 'un AKÇS'sine NaCl çözeltisinin etkisinin DSC'si



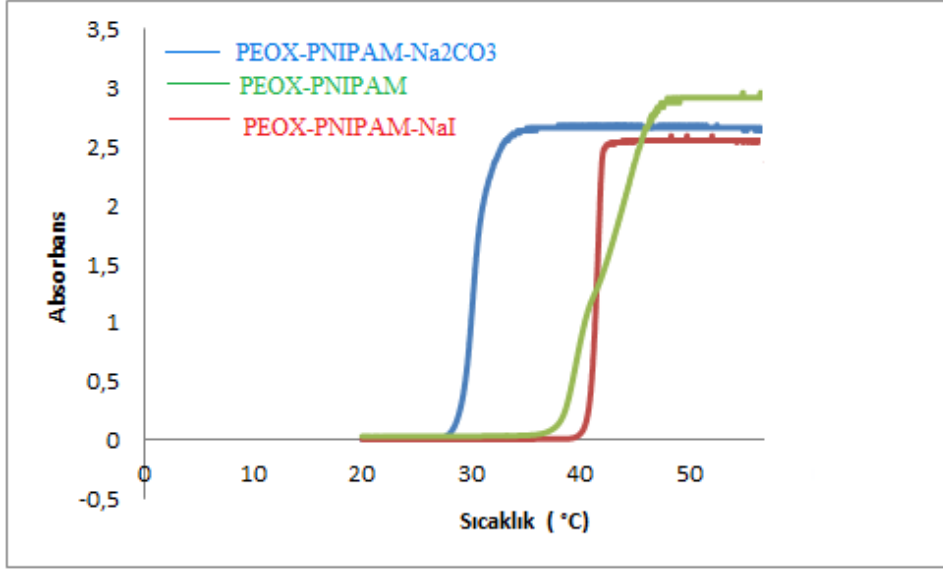
Şekil 4.19. PEOX 'un AKÇS'sine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinin etkisinin DSC'si

#### 4.2.3. PEOX-PNIPAM Karışımının AKÇS'na Tuz Çözeltisinin Etkisi

AKÇS'si 37 °C olarak belirlenen PEOX-PNIPAM (%20-%80) karışımına tuz çözeltisinin etkisi belirlenmektedir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde 0,2 M'lık NaCl (Şekil 4.20) ve 0,2 M'lık NaI (Şekil 4.21) çözeltileri AKÇS'mı 40 °C'ye çıkarırken, 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Şekil 4.20) çözeltisi 27 °C'ye, 0,2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Şekil 4.21) ise 28 °C'ye düşürdüğü açıkça görülmektedir.



Şekil 4.20. PEOX-PNIPAM karışımının AKÇS'na farklı tuz çözeltisinin etkisinin UV-VIS grafiği



**Şekil 4.21.** PEOX – PNIPAM karışımının AKÇS'na farklı tuz çözeltisinin etkisinin UV-VIS grafiği

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

PNIPAM sentezlendikten ve yapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra AKÇS değeri Şekil 4.3’de ve Şekil 4.4’te verildiği üzere DSC ve UV-VIS yöntemleri ile belirlenmektedir. Daha sonra DKA olan maleik asit ile yapılanması incelenmektedir. PNIPAM ve PEOX karıştırılmakta ve AKÇS davranışları sistematik olarak aydınlatılmaktadır. Elde edilen bu karışımdan AKÇS davranışının, hidrofobiklikleri açısından değişmesinden büyük ölçüde etkilendiğini bulunmaktadır. PNIPAM üzerine PEOX eklenildiğinde AKÇS artmaktadır. Bunun nedeni PNIPAM’ın yinelenen birimleri hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlara sahiptir ve 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 sağlamaktadır. Sıcaklığın artması ile birlikte hidrofobik yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler artarken hidrojen bağı zayıflamaktadır. AKÇS üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimler ağır basmaktadır. Ve polimer zincirlerinde entropinin neden olduğu göçme ve faz ayrımı gözlenir. Polimer zincirlerinin hareketlerinde azalma polimerin hidrofobik grupları etrafında yüksek bir düzen içinden ayrılması sonucu meydana gelen entropideki artış ile karşılanmaktadır. Bu nedenle PNIPAM’in hidrofilik içeriği artırılır veya azaltılırsa, AKÇS değeri sırasıyla artar veya azalır. AKÇS’in tuz konsantrasyonuna ve bu davranışın neden olduğu moleküler mekanizmalara bağlı olduğunun anlaşılması AKÇS’nin ayarlanması yapılması arzu edilen uygulamalar önemlidir. Bu çalışmada dört farklı tuz kullanılmaktadır. İki değerlikli kosmotropik anyonlar AKÇS’ni düşürürken, kaotropik anyonlar AKÇS’ni artırmaktadır. PNIPAM, PEOX ve PEOX-PNIPAM karışımının maleik asit ile yapılanmaları incelenmiş ve pH duyarlılıkları belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKÇA

- [1] R. Adhikari and G. H. Michler, *Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene Blockcopolymer systems*, **Prog. Polym. Sci.**, 29 (2004) 949–986.
- [2] C. Tsitsilianis, *Responsive reversible hydrogels from associative “smart” macromolecules*, **Roy. Soc. Chem.**, 6 (2010) 2372–2388
- [3] H. Schlaad, C. Diehl, A. Gress, M. Meyer, A. L. Demirel, Y. Nur and A. Bertin, *Macromol*, **Rapid. Commun.**, 31 (2010) 511.
- [4] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijs, B. M. Van Lankvelt and U. S. Schubert, *Thermal Properties of Methyl Ester-Containing Poly(2-oxazoline)s*, **Des. Monomers Polym.**, 8 (2005) 659.
- [5] T. Seçkin, *Polimer Kimyası*, Malatya, Türkiye, 2015, 250-270.
- [6] BL. Miao, CX. Song, GL.Ma, *Injectable thermosensitive hydrogels for intra articular delivery of methotrexate*, **J.Appl. Polym. Sci.**, 122 (2011) 2139–2145.
- [7] PE. Jagadeesh Babu, RS. Kumar, B. Maheswari, *Synthesis and characterization of temperature sensitive P-NIPAm macro/micro hydrogels*, **Colloids. Surf A.**, 384 (2011) 466–472.
- [8] N. Adams, U. S. Schubert, *Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts*, **Adv. Drug. Deliver. Rev.**, 59 ( 2007)1504.
- [9] F. C. Gaertner, R. Luxenhofer, B. Blechert, R. Jordan and M. Essler, *Synthesis, biodistribution and excretion of radiolabeled poly(2-alkyl-2-oxazoline)*, **J.Control. Release.**, 119 (2007) 291.
- [10] H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen and S. W. Kim, *Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels*, **Macromolecules**, 25 (1992) 5528–5530.
- [11] K. V. Durme, H. Rahier and B. V. Mele, *Influence of Additives on the Thermoresponsive Behavior of Polymers in Aqueous Solution*, **Macromolecules**, 38 (2005) 10155–10163.
- [12] S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda and Y. Shimano, *Synthesis of Acryl- and Methacryl-Type Macromonomers and Telechelics by Utilizing Living Polymerization of 2-Oxazolines*, **Macromolecules**, 22 (1989) 2878.
- [13] A. Maiti, S. Mc Grother, *Bead-bead interaction parameters in dissipative particle dynamics: relation to bead-size, solubility parameter, and surfacetension*, **J. Chem. Phys.**, 120 (2004) 1594–1601.

- [14] P. Espanol, P. Warren, *Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics*, **Europhys. Lett.**, 30 (1995) 191–196.
- [15] J.M.V.A. Koelman, P.J. Hoogerbrugge, *Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear*, **Europhys. Lett.** 21 (1993) 363–368.
- [16] P.J. Hoogerbrugge, J.M.V.A. Koelman, *Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics*, **Europhys. Lett.**, 19 (1992) 155–160.
- [17] Li, G. Y.; Song, S.; Guo, L.; Ma, S. M., *Self-assembly of thermo- and pH-Responsive poly(acrylic acid)-b-poly(N-isopropylacrylamide) micelles for drug deliver*, **J. Polym. Sci. Pol. Chem.**, 46 (2008) 5028-5035.
- [18] N. Oleszko, A. Utrata-Wesolek, W. Walach, M. Libera, A. Hercog, U. Szeluga, M. Domanski, B. Trzebicka, A. Dworak, *Crystallization of poly(2-isopropyl-2-oxazoline) in organic solutions*, **Macromolecules**, 48 (2015) 1852–1859.
- [19] J. Zhao, R. Hoogenboom, G. Van Assche, B. Van Mele, *Demixing and remixing kinetics of poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PIPOZ) aqueous solutions studied by modulated temperature differential scanning calorimetry*, **Macromolecules**, 43:16 (2010) 6853–6860.
- [20] C. Diehl, P. Cernoch, I. Zenke, H. Runge, R. Pitschke, J. Hartmann, B. Tiersch, H. Schlaad, *Mechanistic study of the phase separation/crystallization process of poly(2-isopropyl-2-oxazoline) in hot water*, **Roy. Soc. Chem.**, 6 :16 (2010) 3784–3788.
- [21] A. M. Rosales, H. K. Murnen, R. N. Zuckermann, R. A. Segalman, *Control of Crystallization and Melting Behavior in Sequence Specific Polypeptoids*, **Macromolecule**, 43:13 (2010) 5627–5636
- [22] G. M. Figliozzi, R. Goldsmith, S. C. Banville and R. N. Zuckermann, *Synthesis of N-substituted glycine peptoid libraries*, **Com. Chem.**, 267 (1996) 437-447.
- [23] S. C. Lin, C. Y. Chang and C. S. Hsu, *Hierarchical Superstructures with Helical Sense in Self-Assembled Achiral Banana-Shaped Liquid Crystalline Molecules*, **Adv. Funct. Mater.**, 18:21 (2008) 3386-3394.
- [24] Oğuzhan Çelebi. *Synthesis and Characterization of Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) Functional Prepolymers and Block Copolymers*" PhD Thesis, Macromolecular Science and Engineering, Blacksburg , 2013.
- [25] M. Meyer, M. Antonietti and H. Schlaad, *Unexpected thermal characteristics of aqueous solutions of poly(2-isopropyl-2-oxazoline)*, **Roy. Soc. Chem.**, 4 (2007) 430.

- [26] Aylin Altınışik. *Synthesis Characterization and applications of pH and Temperature Sensitive Hydrogels*'' Ms. C. Thesis, Dokuz Eylül University Turkey, 2001.
- [27] A. Arı. *Sıcaklık ve pH Duyarlı Poli(vinil-eter) Hidrojellerin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu* '' Ms. C. Thesis, Hacettepe University Turkey, 1998.
- [28] Nazlı Nadire Sözmen. *Biyomedikal uygulamalarında akıllı polimer kullanılması ve karakterizasyon yönteminin kuartz kristal mikro dengeleyici sistemler ile geliştirilmesi*'' Ms. C. Thesis, Başkent University Turkey, 2008.
- [29] G. Bokias and G. Staikos, *Solution Properties and Phase Behaviour of Copolymers of Acrylic Acid with N-Isopropylacrylamide: The Importance of The Intrachain Hydrogen Bonding*, **Polymer**, 41 (2000) 7399-7465.
- [30] İsmail Bayraktar. *Manyetik hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*'' Ms. C. Thesis, Adnan Menderes University Turkey, 2013.
- [31] X.Z. Zhang and R.X. Zhuo, *Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (Nisopropylacrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate*, **Eur. Polym. J.**, 36 (2000) 643-645.
- [32] S. Champ, W. XUE and M. Huglin, *Concentrating Aqueous Solutions of Water Soluble Polymers by Thermoreversible Swelling of Poly[(Nisopropylacrylamide)- co-(acrylic acid)] Hydrogels*, **Macromol. Chem. Physic.**, 201 (2000) 931-940.
- [33] R. Pelton, *Temperature-Sensitive Aqueous Microgels*, **Adv. Colloid. Interfac.**, 85 (2000) 1-33.
- [34] W. Xue, S. Champ and M. B Huglin, *New Superabsorbent Thermoreversible Hydrogels*, **Polymer**, 42 (2001) 2247-2250.
- [35] B. Yıldız and B. Işık, *Synthesis of Thermoresponsive N isopropylacrylamide-N-hydroxymethyl Acrylamide Hydrogels by Redox Polymerization*, **Polymer**, 42 (2001) 2521-2529.
- [36] W. Xue, S. Champ and M. B Huglin, *Network and Swelling Parameters of Chemically Crosslinked Thermoreversible Hydrogels*, **Polymer**, 42 (2001) 3665-3669.
- [37] C. Alvarez-Lorenzo, O. Guney and T. Oya, *Reversible Adsorption of Calcium Ions by Imprinted Temperature Sensitive Gels*, **J. Chem. Phys.**, 114 (2001) 2812.
- [38] W.F. Lee and R.J. Chiu, *Investigation of Charge Effects on Drug Release Behaviour for Ionic Thermosensitive Hydrogels*, **Mater. Sci. Eng.**, 20 (2002) 161-166.

- [39] W. Xue, and I.W. Hamley, *Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer*, **Polymer**, 43 (2002) 3069-3077.
- [40] W. Xue, I.W. Hamley and M. B Huglin, *Rapid Swelling and Deswelling of Thermoreversible Hydrophobically Modified Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels Prepared by Freezing Polymerisation*, **Polymer**, 43 (2002) 5181-5186.
- [41] Bengi Özkahraman, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [42] K.B. Doorty, T.A. Golubeva, A.V. Gorelov, Y.A. Rochev, L.T. Allen, K.A. Dawson, W.M. Gallagher and A.K. Keenan, *Poly(N-isopropylacrylamide) copolymer films as potential vehicles for delivery of an antimetabolic agent to vascular smooth muscle cells*. **Cardiovasc. Pathol.**, 12 (2003)105-110.
- [43] R.A. Stile and K.E. Healy, *Thermo-responsive peptide-modified hydrogels for tissue regeneration*, **Am. Chem. S.**, 2 (2001)185-194.
- [44] H. Feil, Y.H. Bae, J. Feijen and S.W. Kim, *Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers*, **Macromolecules**, 26 :10 (1993 ) 2496–2500.
- [45] B. Jeong and A. Gutawska, *Lessons from nature: stimuli responsive polymers and their biomedical applications*, **Trends. Biotechnol.**, 20:7 (2002) 305-311.
- [46] Y. Zhang, S. Furyk, L. B. Sagle, Y. Cho, D. E. Bergbreiter and P. S. Cremer, *Effects of Hofmeister Anions on the LCST of PNIPAM as a Function of Molecular Weight*, **J. Phys. Chem.**, 111(2007) 8916-8924.
- [47] K. Jain, R. Vedarajan, M. Watanabe, M. Ishikiriya and N. Matsumi, *Tunable LCST behavior of poly(N isopropylacrylamide /ionic liquid) copolymers*, **Polym. Chem.**, 6 (2015) 6819
- [48] E.A. Clark and J.E.G. Lipson, *LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends*, **Polymer**, 53:2 (2012) 536-545
- [49] Serkan Emik. *Uyariya Duyarlı Hidrojeller”* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Türkiye, 2003.
- [50] H.G. Schild, *Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application*, **Prog. Polym. Sci.**, 17 (1992) 150-180.
- [51] H.G. schild, *Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application*, **Prog. Polym. Sci.**, 17 (1992) 163-249.

- [52] J. Kopecek, *hydrogel Biomaterials: a Smart Future?*, **Biomaterials**, 12 (2007)1281-1286.
- [53] R.V. Ulijn, V. Jayawarna, P. Thronton, S.J. Todd, R.J. Mart, A.M. Smith and J.E.Gough, *Bioresponsive Hydrogels*, **Manchester.**, 10:4 (2007) 40- 48.
- [54] K.B. Doorty, T.A. Golubeva, A.V. Gorelov, Y.A. Rochev, L.T. Allen, , K.A. Dawson, W.M. Gallagher and A.K. Keenan, *Poly(N-isopropylacrylamide) copolymer films as potentialvehicles for delivery of an antimitotic agent to vascular smooth muscle cells*, **Cardiovasc. Pathol.**, 12 (2003) 105-110.
- [55] M.C. Hacker, L. Klouda, B.B. Ma, J.D. Kretlow and A.G. Mikos, *Synthesis and characterizationof injectable, thermally and chemically gelable, amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide)-basedmacromers*, **Am. Chem. S.**, 9 (2008) 1558-1570.
- [56] L. Doug et al., *Controlled release of amylase from a thermal and pH sensitive, macroporous hydrogel*, **J. Control. Release**, 19, (1992) 171–178.
- [57] X. Yin, A.S. Hoffman and P.S. Stayton, *Poly(N-isopropylacrylamide-copolyacrylic acid) copolymers that respond sharply to temperature and pH*, **Am. Chem. S.**, 7 (2006) 1381-1385.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Perihan YILMAZ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** K.Maraş ve 16.03.1991

**Adres** : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü /  
Malatya

**E-Posta** : yilmazperihan8@gmail.com

**Lisans** : İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü