

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-[2-(DİETİLAMİNO)ETİL]AKRİLAMİD BAZLI
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

SELİM DURANAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. İLKE ANAÇ ŞAKIR

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-
[2-(DIETHYLAMINO)-ETHYL] ACRYLAMIDE
BASED COPOLYMERS

SELİM DURANAY

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. İLKE ANAÇ ŞAKIR

GEBZE

2022



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/07/2022 tarih ve 2022/35 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/08/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selim DURANAY'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. İlke ANAÇ ŞAKIR

ÜYE

: Dr. Öğr. Üy. Merve MOCAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üy. Esra KASAPGİL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez kapsamında *N*-[2-(dietilamino)etil]akrilamid bazlı kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. İlk olarak akrilil klorür ve *N, N* dietilen diamin kullanılarak *N*-[2-(dietilenamino)etil]akrilamid monomeri ve sentezlerde kullanılacak RAFT ajanı sentezlenmiştir, monomer ve RAFT ajanının kimyasal yapıları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Ardından farklı oranlarda (molce %3, %5, %7, %10) akrilik asit ve metakrilik asit kullanılarak *N*-[2-(dietilamino)etil]akrilamid bazlı homopolimer ve kopolimerler Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT) (Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer) polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu polimerlerin kimyasal yapıları ise FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin molekül kütlesi ve molekül kütle dağılımı GPC ile karakterize edilmeye çalışılmış ancak GPC'den faydalı bir sonuç alınamamıştır. Ardından söz konusu polimerlerin sıcaklığa karşı gösterdiği tepkiler ve alt kritik çözelti sıcaklıkları (LCST) UV-Vis spektroskopisiyle belirlenmeye çalışılmıştır. Homopolimer için 36 °C'de LCST tespit edilmesine rağmen akrilik asit ve metakrilik asit içeren kopolimerlerin LCST'si tespit edilememiştir.

Anahtar Kelimeler: *N*-[2-(dietilamino)etil]akrilamid, DEAEAM, Poli *N*-[2-(dietilamino)etil]akrilamid, PDEAEAM, Sıcaklığa Duyarlı Polimer, Akıllı Polimer.

SUMMARY

In this thesis, the synthesis and characterization of *N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide-based copolymers were studied. Firstly, the synthesis of *N*-[2-(diethyleneamino)ethyl]acrylamide monomer using acryloyl chloride and *N,N* diethylene diamine and RAFT reagent were performed and their chemical structures were justified by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. Then, the synthesis of homopolymer and copolymers based on *N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide containing acrylic acid and methacrylic acid (%3, %5, %7, %10 in moles) were synthesized via Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) polymerization. Their chemical structures were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. Gel Permeation Chromatography (GPC) was used to determine the molecular mass and molecular mass distribution of these polymers but no useful information was obtained from GPC results. Afterwards, the effect of temperature and lowest critical solution temperature (LCST) of synthesized polymers were tried to be determined by UV-Vis spectroscopy. Although LCST at 36 °C were obtained for homopolymer, LCST were not determined for the copolymers containing acrylic acid and methacrylic acid.

Keywords: *N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide, DEAEAM, Poly*N*-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide, PDEAEAM, Temperature Sensitive Polymer, Smart Polymer.

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinin yazılmasında çok büyük desteği olan, rehberliği, teşviği, sabrı ve bu araştırmayı yapmam için bana harika bir ortam yaratan; ihtiyacım olduğu her an bilgi ve birikimiyle bana yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. İlke ANAÇ ŞAKIR'a

Bütün hayatım boyunca her gün çoğalan sevgileri, her şeyi daha kolay hale getirmek için gece gündüz çalışmaları ve beni maddi, manevi her konuda koşulsuz destekledikleri için çok sevgili ailem; annem Nimet DURANAY ve babam Hakan DURANAY'a

Çalışmalarım esnasında, özellikle RAFT ajanının sentezlenmesi sırasında; öncesinde ve sonrasında hiç bıkmadan usanmadan bana yardımcı olan Dr. Öğr. Üy. Merve MOCAN'a

UV ölçümleri sırasında bana çok yardımları dokunan Arş. Gör. Gizem GÜMÜŞÖZ ÇELİK'e

Laboratuvarı beraber paylaştığımız, çalışmalarım sırasında her zaman bana yardımcı olan Kürşat TOPÇUOĞLU'na çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. HİDROJELLER	4
2.1 Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller	7
2.2 Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (LCST)	8
2.2.1 LCST'nin Termodinamik Açından Açıklaması	9
2.2.2 LCST'yi Etkileyen Faktörler	12
2.3 pH'a Duyarlı Hidrojeller	12
2.4. N-izopropilakrilamid Bazlı Hidrojeller	13
3. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ	15
3.1 Serbest Radikalik Polimerizasyon Tekniği	15
3.2 Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT)	18
Polimerizasyonu	
4. MATERYAL VE METHOD	21
4.1 Kullanılan Kimyasallar	21
4.2 Kullanılan Cihazlar	22
4.3 N-[2-(dietilamino)etil]akrilamid Monomerinin Sentezi	23
4.4. S-1-Dodesil-S'-(R,R'-Dimetil-R''-Asetik Asit)Tritiokarbonat (RAFT Ajanı) Sentezi	25

4.5 Polidietilaminoetilakrilamid (PDEAEAM) Homopolimerinin Sentezi	27
4.6 Akrilik Asit ve Metakrilik Asit İçeren Kopolimerlerin Sentezlenmesi	28
4.7 Sentezlenen Monomer, Polimer ve Kopolimerlerin Karakterizasyonu	29
4.7.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	29
4.7.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	30
4.7.3 UV-Vis Spektroskopisi	30
4.7.4 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	31
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
5.1. N-[2-(dietilamino)etilakrilamid] Monomerinin Karakterizasyonu	32
5.2 S-1-Dodesil-S'-(R,R'-dimetil-R''-asetik asit)tritiokarbonat (RAFT Ajanının) karakterizasyonu	35
5.3 Poli(dietilaminoetilakrilamid) (PDEAEAM) Homopolimerinin karakterizasyonu	38
5.4 Kopolimerlerin Karakterizasyonu	41
5.5 Homopolimer ve Kopolimerlerin Sıcaklığa Karşı Davranışlarının UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi	46
5.6 Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Hesaplanması	50
6. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57
EKLER	58
A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar	58
B: Polimerin GPC Sonuçları	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Açıklamalar

Kısaltmalar

°	:Derece
°C	:Santigrat Derece
cm ⁻¹	:Dalga numarası
µl	:Mikrolitre
ml	:Mililitre
g	:Gram
CO ₂	:Karbondioksit
DEAEAM	: <i>N</i> -[2-(dietilenamino)etil]akrilamid
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	:Jel Geçirgenlik Kromatografisi
LCST	:Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı
NaCl	:Sodyum Klorür
NIPAAm	: <i>N</i> -izopropilakrilamid
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PDEAEAM	:Poli (<i>N</i> -[2-(dietilamino)etil]akrilamid)
RAFT	:Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi
PNIPAAm	:Poli (<i>N</i> -izopropilakrilamid)
UV-Vis	:Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi
UCST	:Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	PDEAEAM homopolimerinin kimyasal yapısı.	2
2.1	Su ile şişmiş hidrojelın şematik gösterimi.	5
2.2	Hidrojel Hazırlama Metodları: a) Monomerden Başlayarak b) Ön Polimerden Başlayarak c) Mevcut Hidrofilik Polimerden Başlayarak .	6
2.3	Hidrojellerin Sınıflandırılması.	7
2.4	LCST Noktasındaki Şişme-Büzüşme Davranışının Şematik Gösterimi.	8
2.5	Polimerlerin sudaki çözünürlüğünü ve çözelti özelliklerini gösteren bir termodinamik harita.	10
2.6	Polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) ve metakrilik asit (MAA) İçeren Bir Hidrojelın pH Değişimine Verdiği Tepki.	13
2.7	Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) polimerinin kimyasal mapısı.	14
2.8	Serbest Radikalik Polimerizasyonunun Başlama Basamağının şematik gösterimi.	16
2.9	Büyüme basamağının şematik gösterimi.	16
2.10	a) Birleşerek Sonlanma ve b) Ayrı Ayrı Sonlanma Adımlarının Şematik Gösterimi.	17
2.11	RAFT Polimerizasyon Mekanizması.	20
4.1	DEAEAM monomerinin sentez şeması.	23
4.2	DEAEAM monomerinin sentez sistemi.	23
4.3	Döner buharlaştırıcı ile kloroformun uzaklaştırılması.	24
4.4	Elde edilen monomer.	25
4.5	S-1-Dodesil- S'-(R,R'-Dimetil-R''-Asetik Asit)Tritiokarbonat (RAFT Ajanı) Sentez Şeması	25
4.6	Kristalize edilmiş RAFT ajanı.	26
4.7	PDEAEAM homopolimerinin sentez şeması.	27
4.8	Sentezlenen Homopolimer.	27

4.9	Kopolimerlerin sentez şeması.	28
4.10	Sentezlenen Kopolimerlerin Bazıları.	29
	a) %5 MAA, b) %3 MAA, c) %7 MAA d) 3% AAc, e) %5 AAc f) %7 AAc g) %10 AAc.	
5.1	DEAEAM monomerinin FT-IR spektrumu.	32
5.2	DEAEAM monomerinin ^1H NMR spektrumu (d- CDCl_3).	33
5.3	DEAEAM monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu (d- CDCl_3).	34
5.4	RAFT ajanının FT-IR spektrumu.	35
5.5	RAFT ajanının ^1H -NMR spektrumu (d-DMSO).	36
5.6	RAFT ajanının ^{13}C -NMR spektrumu (d-DMSO).	37
5.7	PDEAEAM homopolimerinin FT-IR Spektrumu.	38
5.8	PDEAEAM homopolimerinin ^1H NMR spektrumu (d- CDCl_3).	39
5.9	PDEAEAM polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (d- CDCl_3).	40
5.10	P(DEAEAM-co-AAC) polimerlerinin FT-IR spektrumları.	41
5.11	P(DEAEAM-co-AAc) polimerlerinin ^1H NMR (A) ve ^{13}C NMR spektrumları (B).	42
5.12	P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.	43
5.13	Şekil 5.13 P(DEAEAM-co-MAA) polimerlerinin ^1H NMR (a) ve ^{13}C NMR spektrumları (b).	44
5.14	PDEAEAM, P(DEAEAM-co-AAc) ve P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.	45
5.15	PDEAEAM homopolimer çözelsinin 400 nm'de sıcaklığa karşı geçirgenlik değişimi (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır).	46
5.16	a) %3 b) %5 c) %7 ve d) %10 Akrilik asit içeren kopolimerlerin 400 nm'de sıcaklığa karşı geçirgenlik değişimleri (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır).	47

5.17	a) %3 b) %5 c) %7 ve d) %10 metakrilik asit içeren kopolimerlerin 400 nm’de sıcaklığa karşı gerçirgenlik değışimleri (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır).	48
------	--	----

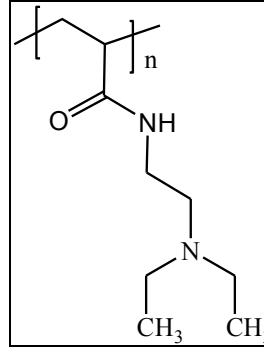


TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Bazı Polimerlerin LCST Değerleri.	9
2.2	Bir Polimer-Çözücü Karışımına Termodinamiğin Etkisi.	11
4.1	Kullanılan Kimyasallar.	21
4.2	Kullanılan Cihazlar.	22
4.3	Homopolimer ve kopolimerlerin sentezinde kullanılan monomer, RAFT ajanı, başlatıcı ve çözücü miktarları.	28
5.1	Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin teorik olarak hesaplanan sayıca ortalama molekül kütleleri (M_n).	50

1. GİRİŞ

Son yirmi yılda, uyaranlara duyarlı polimerler, polimer biliminde büyük ilgi görmektedir. Başka bir deyişle artık günümüz polimerleri birer akıllı malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. [Schattling et al., 2013] Genel olarak, bu akıllı malzemeleri gerektiren uygulamalarda sentetik uyaranlara duyarlı polimerler ya da modifiye edilmiş doğal makromoleküller oldukça yaygınlaşmıştır. Tüm bu duyarlı polimerlerde uyaranlar çok çeşitli bir aralığa sahiptir. Örnek verecek olursa bu uyaranlar sıcaklık, ışık, pH, şeker konsantrasyonu, enzim aktivitesi, antijen konsantrasyonu vb. olabilir. [Roy et al., 2013] Uyaranlara duyarlı bu polimerler arasında, alt kritik çözelti sıcaklığında (LCST) ya da üst kritik çözelti sıcaklığında (UCST) çözünür-çözünmez faz geçişini gösteren yani sıcaklığa tepki veren polimerler muhtemelen en çok ilgi çekenlerdir. [Wang et al., 2016] Sıcaklığa duyarlı polimerlerde LCST ya da UCST sıcaklığında sıcaklığında şöyle bir değişim olur: LCST altında polimerler sıvı içerisinde çözünür. LCST üzerine çıkıldığında ise jel oluşumuna yol açan, giderek çözünmez ve hidrofobik bir hale gelirler. Bununla beraber, eğer belirli bir sıcaklık üzerinde bir polimer sıvı içerisinde çözünürken belirli bir sıcaklığın altına geldiğinde çözünme olmuyor ve polimer hidrofobik hale geliyorsa bu polimerler, bir üst kritik çözelti sıcaklığına sahiptir. (UCST) [Klouta et al. 2007] Son yıllarda oldukça popüler olmaya başlayan Poli (*N*-[2-dietilamino]etil akrilamid) (PDEAEAM) polimeri, akrilamid gruplarından dolayı sıcaklığa ve dietilamino grubundan dolayı da pH ve karbondioksit duyarlı akıllı bir polimerdir. Bu polimerin en büyük avantajlarından biri alt kritik çözelti sıcaklığının (LCST) 36 °C olup sıcaklığının insanın vücut sıcaklığına yakın olması ve polimer konsantrasyonuna bağlı olarak ayarlanabilmesidir. [Song et al., 2016] Şekil 1.1'de PDEAEAM'ın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.1: PDEAEAM homopolimerinin kimyasal yapısı

1. 2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının amacı RAFT polimerizasyon yöntemi ile (2-dietilamino etil akrilamid) bazlı kopolimerler sentezlemek ve bu polimerlerin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışları incelemektir. Tez kapsamında öncelikle homopolimer sentezlenmiş ardından farklı oranlarda farklı vinil asitler (akrilik asit, metakrilik asit) kullanılarak kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerler kızılötesi spektroskopisi (IR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlarını görmek için UV-vis spektroskopisi kullanılmış ve her kopolimerin alt kritik çözelti sıcaklığı bulunmaya çalışılmıştır.

Son yıllarda polimer bilimi alanındaki yeni gelişmeler, akıllı polimerlerin (sıcaklığa, pH'a duyarlı polimerler vs.) oldukça fazla çalışılmasına yol açmıştır ve çalışmalar devam etmektedir. [Hoffman A. S., 1995], [Fang J. et. al., 2008], [Idziak I., et. al., 1999], [Yuk S. H. et. al., 1997] En fazla çalışılan akıllı polimer poli (*N*-izopropil akrilamid) (PNIPAAm)'dır. PNIPAAm ısıya duyarlı ve LCST'si 32 °C olan bir polimerdir ve kopolimerler yapılarak bu LCST değeri değiştirilebilmektedir. Song Z. et. al., 2016] Bu tez kapsamında, bilime katkı olarak, *N*-[2-dietilamino] etil akrilamid bazlı kopolimerler NIPAAm bazlı kopolimerlere alternatif olarak sentezlenmiştir. Akıllı polimerler, biyosensör uygulamalarında, ilaç, gen gibi iyileştirici moleküllerin vücut içinde sağlıklı hücrelere zarar vermeden hasta olan bölgeye taşınması gibi amaçlarla ya da doku mühendisliği gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadır.[Gandhi A., et. al., 2015] Ancak literatürde en çok kullanılan

PNIPAAm ve onun kopolimerleridir .[Song Z. et. al., 2016] ve farklı akıllı polimerlerin kullanılması açısından literatürde açıklar bulunmaktadır. Bu tez kapsamında yapılacak çalışmalarla literatürdeki bu boşluğun kapatılabileceğini düşünmekteyiz. Sıcaklığa duyarlı polimerler ya da ısı dirençli polimerler, fiziksel özelliklerinde sıcaklıkla sert ve süreksiz bir değişim gösteren polimerlerdir. [Hoffman et al., 1995] Bu tarz polimerler LCST (Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı)'na sahiptirler. Bu sıcaklık bir polimer-sıvı karışımı için karışım bileşenlerinin tüm bileşimler için karışabilir olduğu kritik bir sıcaklıktır. Bu sıcaklığın altına düşüldüğünde polimer şişecek ve söz konusu polimer-sıvı karışımı gerçekleşecektir. Söz konusu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise polimer büzüşecek ve sıvı polimerden uzaklaşacaktır. Pol(2-dietilamino etil akrilamid) (PDEAEAM), son yıllarda oldukça popüler olmaya başlayan ve LCST'si 36 °C olan sıcaklığa duyarlı bir polimerdir. Bununla beraber PDEAEAM, içerdiği akrilamid gruplarından dolayı pH ve karbondioksit'e de duyarlı bir polimerdir. [Song et al., 2016] İnsan vücudunun sıcaklığı yaş, cinsiyet, boy ve ağırlığa göre değişmesine karşılık 37 °C civarındadır. Ancak insan vücudundaki kanserli hücrelerin sıcaklığı ise 43 °C'yi bulmaktadır. PDEAEAM polimerinin LCST'sinin 36 °C olması ve kopolimerler yapılarak bu sıcaklığın daha yukarılara çıkarılabileceği böylelikle de kanser tedavisinde ilaç taşıyıcı bir malzeme olarak kullanılabilecek potansiyele sahip olması, bu tez çalışması sırasındaki en önemli motivasyonlarımızdan birisidir. Bu tezde sentezlenen polimerler Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarında RAFT polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile, kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlar ise UV-Vis spektroskopisiyle karakterize edilmiştir.

2. HİDROJELLER

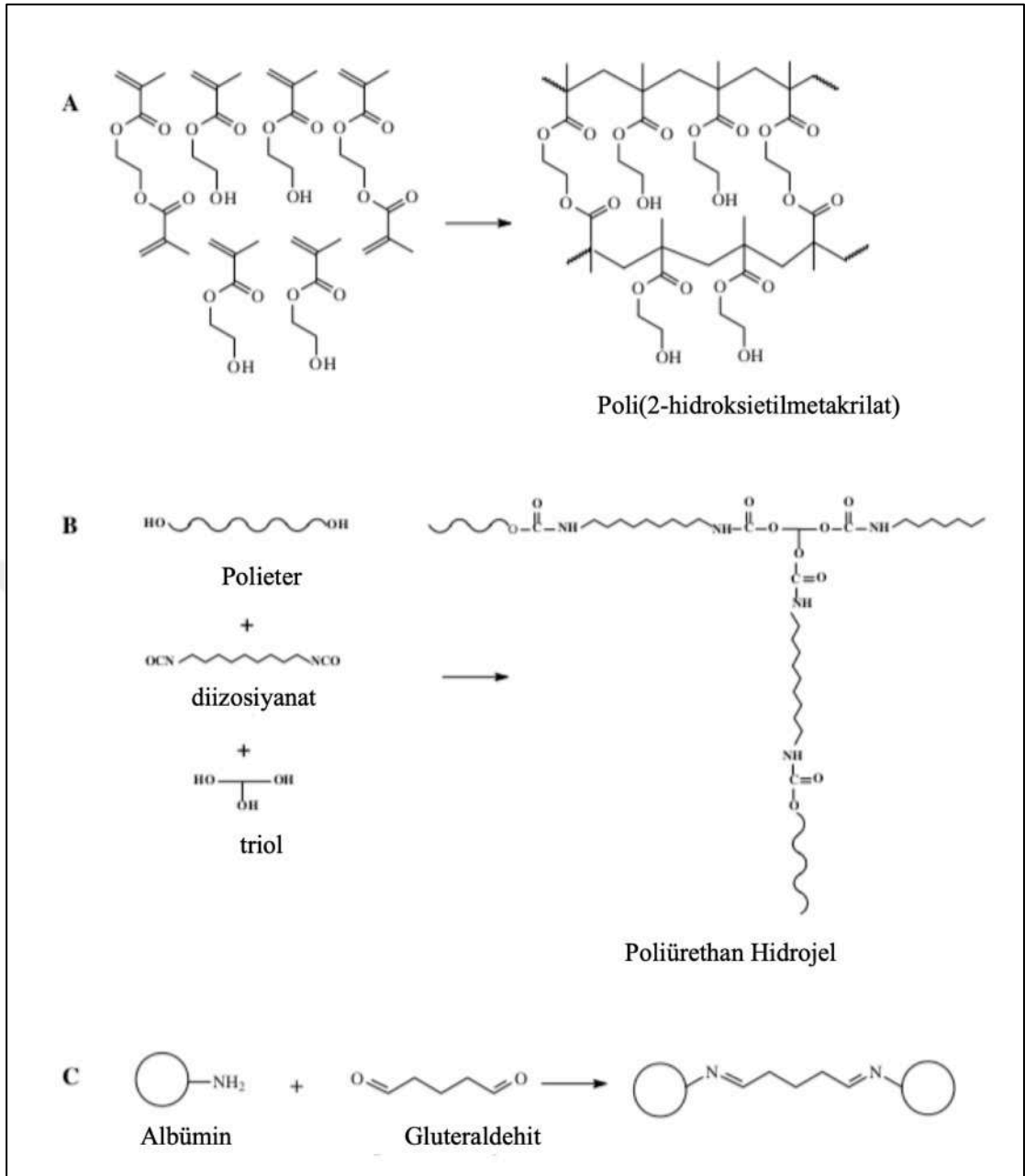
Latince gelatus yani donmuş kelimesinden gelen jeller, katı ve sıvı veya gaz fazlarından oluşan ince dispersiyonlu sistemler olarak tanımlanır. Katı faz veya fazlar, sıvı veya gaz fazları için konakçı görevi gören üç boyutlu bir ağ oluşturur. Eğer konakçı için gaz ortamına ihtiyaç varsa bunlara aerojel; sıvı ortamına ihtiyaç varsa lyojel olarak adlandırılır. Hidrojeller ise özel bir lyojeldir; bunlar için su ortamına ihtiyaç vardır. [Roskamp R.F., 2009]

Çapraz bağlama türü, polimer bileşeni, polimerlerin kökeni, hazırlama yöntemi, fiziksel yapı (konfigürasyon) ve yük gibi farklı parametrelere dayanan çeşitli hidrojel türleri vardır. Bir hidrojel içindeki polimer zincirler, ağ yapısını oluşturmak için birbirleriyle kimyasal olarak kovalent bağlar yoluyla veya fiziksel olarak kovalent olmayan etkileşimler yoluyla çapraz bağlanır. Fiziksel çapraz bağlanma, hidrojen bağlanmasını, hidrofobik etkileşimleri, kristallliği ve iyonik etkileşimleri içerir. Kimyasal olmayan çapraz bağlı hidrojellerde kovalent bağlar tek tek polimer zincirlerini çapraz bağlar. Bağlanma, polimer zincirlerinde bulunan fonksiyonel gruplar aracılığıyla gerçekleşir. Bir hidrojinin karakteristik özelliği, genellikle kuru ağırlığına göre %20'den fazla olmak üzere aşırı miktarda su tutmasıdır. [Madduma-Bandarage U.S.K et. al., 2020] Silika jeller ve jelantin, fiziksel, kovalent olmayan çapraz bağlı hidrojeller veya sulu koloidal dispersiyonlar için iyi bilinen örneklerdir. Orada ağ, van-der-Waals etkileşimi, hidrojen bağı veya yük çekimi ile oluşturulur ve stabilize edilir. Bu jeller stabildir, ancak kolaylıkla, mesela sallayarak, yeniden sıvılaştırılabilir. Buna karşılık, kimyasal olarak, kovalent olarak çapraz bağlı hidrojeller yeniden sıvılaşmazlar, sadece biriken suyu kaybederek onları tekrar katı hale getirebilirler. Bu süreç tersine çevrilebilir. Hidrojellerin çok çeşitli alanlarda uygulanmasının nedenlerinden biri, kendi ağırlığının katlarını su içinde tutabilme yeteneğidir. [Roskamp R. F.. 2009] Şekil 2.1'de su ile şişmiş bir polielektrolit hidrojel şematik olarak gösterilmiştir.



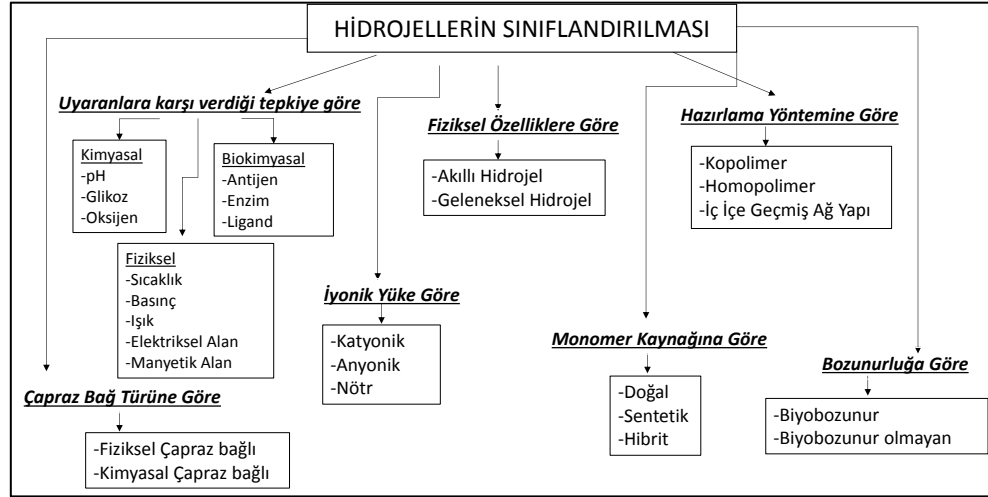
Şekil 2.1: Su ile şişmiş hidrojin şematik gösterimi

Kısaca hidrojieller, çözünmeden büyük miktarlarda suyu ya da biyolojik sıvıları emebilen polimer malzemelerdir. Bu polimer malzemeler polimer zincirlerinin fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojieller, monomerlerden, ön polimerlerden ya da mevcut hidrofilik polimerlerden başlayarak hazırlanabilirler. [Schacht, 2004]. Şekil 2.2’de hidrojiellerin hazırlama metodlarına örnekler gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Hidrojel Hazırlama Metodları: a) Monomerden Başlayarak b) Ön Polimerden Başlayarak c) Mevcut Hidrofilik Polimerden Başlayarak

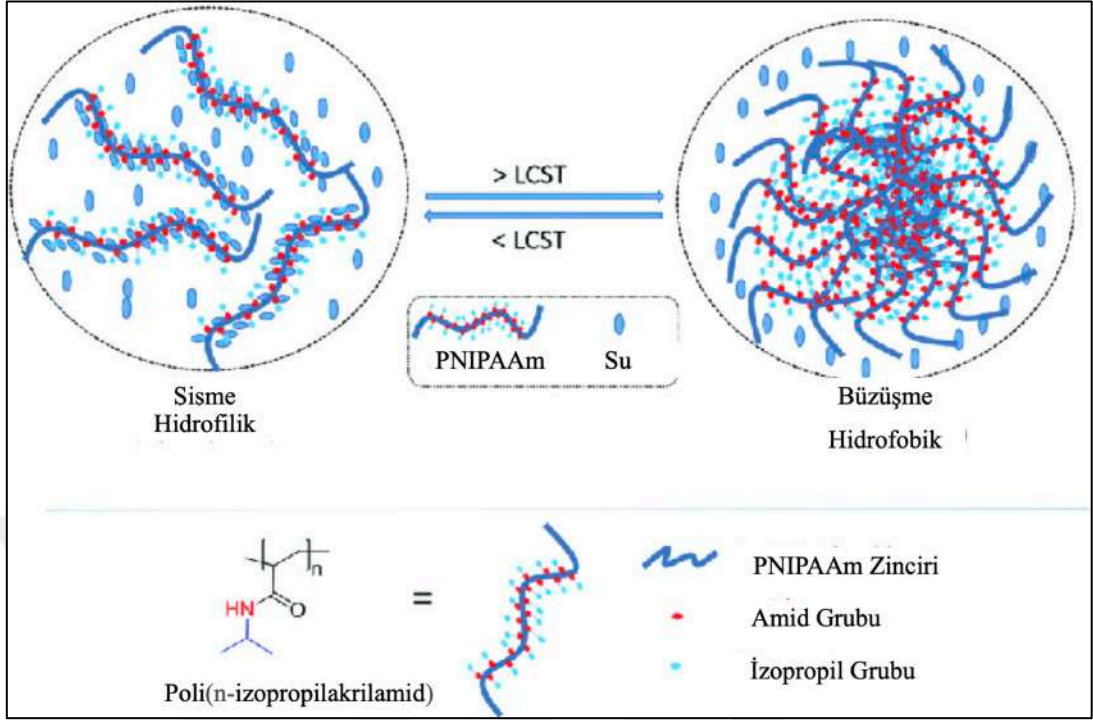
Hidrojeller; şekil 2.3’de gösterildiği gibi çeşitli uyarılara verdikleri cevaplar, çapraz bağlanma şekilleri, bozunurluk türleri, monomerlerinin türleri, iyonik yükleri, sentezlenme yöntemleri ve fiziksel özelliklerine göre çok çeşitli olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.3: Hidrojellerin Sınıflandırılması

2.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklığa duyarlı akıllı hidrojeller, ağ yapılarını, kinetiklerini, geçirgenliklerini, mekanik mukavemetlerini ve yüzey özelliklerini çevrelerinin sıcaklığına göre değiştirir. [Montero et al., 2019] Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, giderek çok fazla araştırılan ve popülerliği her geçen gün dahga artan büyük potansiyele sahip; biyomedikal ve eczacılık özellikle ilaç iletimi gibi uygulamalar için en yaygın olarak incelenen duyarlı sistemler sınıfında yer almaktadır. [Klouda L. et al. 2007]], [Suntornnond R. et. al 2016] Çoğu polimerin, sıcaklık arttıkça suda çözünürlüğü artar, ancak geniş bir polimer yelpazesinin, sudaki çözünürlüklerinin, sıcaklık değişimlerine tepki olarak hidrasyon-dehidrasyon değişiklikleri sergilediği gösterilmiştir.[Montero et al, 2019] Sıcaklıktaki bu değişiklikler hidrofobik gruplar tarafından üretilen moleküller arası kuvvetleri tetikleyerek çapraz bağlı polimerlerde büzölmeye ve hidrojelde bir hacim faz geçiş sıcaklığına neden olur [Tanaka, 1978]. Bu şişme-büzüşme davranışı, ısıya duyarlı polimer hidrojellerin karakteristiğidir. Bu şişme ve büzüşme davranışının görüldüğü nokta LCST ya da UCST noktası olarak adlandırılır. [Taylor et al 2017]. Şekil 2.4’de bu LCST sıcaklığına sahip bir hidrojinin davranışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4: LCST Noktasındaki Şişme-Büzüşme Davranışının Şematik Gösterimi

2.2. Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (LCST)

Çözeltilerden jelle geçişe genellikle sol-jel geçişi denir. Bazı hidrojel, çözeltiden ayrılma ve belirli bir sıcaklığın üzerinde katılaşma davranışı gösterir. Bu eşik, alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak tanımlanır. Bu polimerler, LCST'nin altında sıvı içinde çözünür. LCST sahip hidrojel bu sıcaklığın üzerinde giderek hidrofobikleşir çözünmez hale gelirler ve jel oluşumu gözlenir. [Peppas N.A. et al., 2000] Bu olguyu gösteren hidrojel yani LCST'ye sahip hidrojel yapılarında hem hidrofilik hem de hidrofobik gruplar olan zincirlerden oluşurlar. LCST davranışının tersi içinde tüm bunlar geçerlidir; yalnız buradaki fark, eğer hidrojel bir polimer çözeltisinin soğutulmasıyla oluşuyorsa, üst kritik çözelti sıcaklığına (UCST) sahiptir. Termosensitif hidrojellerin sol-jel geçişi, spektroskopik methodlar (UV-Vis), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi bir dizi teknikle deneysel olarak izlenmektedir. [Li.L. et al., 2002], [Liu Y.Y. et al., 2006], [Yin X. et. al, 2006]

Bir hidrojinin LCST ya da UCST değerleri yapısındaki hidrofilik ya da hidrofobik grupların miktarını ya da zincir üzerindeki dizilimini değiştirerek

değiştirilebilir. [Weng Y. et al 2006] Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde bu değerlerin değiştiriliyor olması kontrollü ilaç salınımı, doku mühendisliği gibi alanlarda çokça araştırılmasına ve uygulamalar yapılmasına neden olmaktadır.

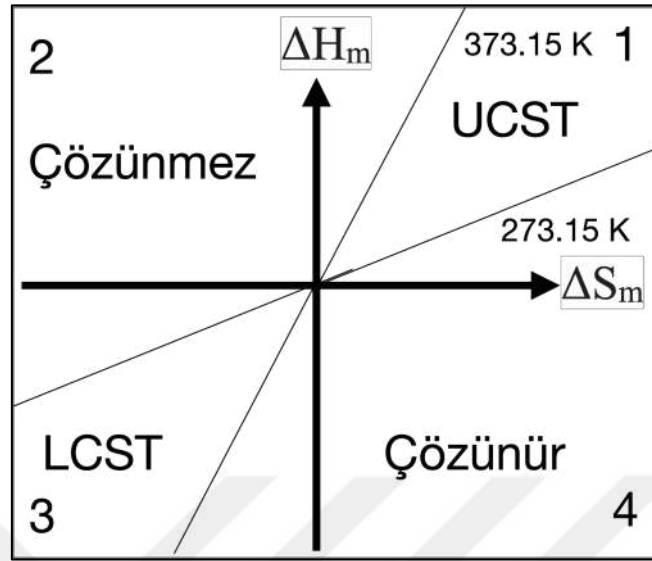
Polimer	LCST
PNIPAAm	30-34 °C
Poli (<i>N</i> , <i>N</i> '- dietil akrilamid)	32-34 °C
Poli(metil vinil eter)	37 °C
Polivinilklorür	30-50 °C
Pluronic and Tetronic	30-40 °C
Gellan Gum	50-60 °C
Metil Selüloz	40 °C
Hidroksipropil metil selüloz	70 °C
Akril amid – ve akrilik asit	15-25 °C

Tablo 2.1: Bazı Polimerlerin LCST Değerleri

2.2.1. LCST'nin Termodinamik Açından Açıklanması

Isıya duyarlı polimerler, daha düşük bir kritik çözelti sıcaklığı (LCST) veya bir üst kritik çözelti sıcaklığı (UCST) sergilemelerine bağlı olarak iki kategoride sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmaya temel olarak alınan kriter, polimerin belirli bir sıcaklığın üzerinde ya altında fizikokimyasal özelliklerini değiştirmesidir. Örneğin LCST davranışı gösteren polimerler, düşük sıcaklıklarda çözücüler ile iyi etkileşime girerler ancak LCST'lerinin üzerinde bir sıcaklığa çıktıklarında keskin bir geçişle bobinden küreciklere doğru evrilirler ve bir entropi artışıyla, çözeltilerden ayrılırlar. Bununla birlikte UCST polimerleri düşük sıcaklıklarda çözünmezler ve entalpi tahrikli bir prosesle UCST'nin üzerinde çözünür hale gelirler. Her iki mekanizma da suyun hidrofobik etkisine dayanır ve karıştırılabilirlikleri sıcaklığa ve polimer fraksiyonuna bağlı olan çözücü (veya çözücülerin bir karışımı) ve polimerden oluşan ikili sistemler olarak tanımlanabilir. Şekil 2.5'de Entropi ve Entalpi değerlerinin pozitif ve negatif olduğu bölgelerde ısıya duyarlı polimerlerin nasıl tepki gösterdiği

şematize edilmiştir. [Pasparakis G. et al., 2020], [Zao C. et al., 2019] [Heyda J. et al., 2013]



Şekil 2.5: Polimerlerin sudaki çözünürlüğünü ve çözelti özelliklerini gösteren bir termodinamik harita

Şekil 2.5 Polimerlerin sudaki çözünürlüğünü ve çözelti özelliklerini gösteren bir termodinamik harita. ΔH_m - ΔS_m grafiği, entalpi (ΔH_m) ve entropi (ΔS_m) ve sıcaklığa bağlı olarak 4 bölgeye ayrılır. (I) UCST'li polimerler; (II) Çözünmeyen, ısıya duyarlı olmayan polimerler; (III) LCST'li polimerler; (IV) Çözünür, ısıya duyarlı olmayan polimerler. Bölge I ve III, sırasıyla 273.15 ve 373.15 K'da suyun donma ve kaynama noktaları ile sınırlandırılmıştır. [Zao C. et al., 2019]

Bölge	ΔH	ΔS	ΔG_m	Çözünürlük	Polimer Türü
1	+	+	- ($T > T_c$) + ($T < T_c$)	Çözünür Çözünmez	UCST
2	+	-	+	Çözünmez	Çözünmez
3	-	-	+ ($T < T_c$) - ($T > T_c$)	Çözünmez Çözünür	LCST
4	-	+	-	Çözünür	Çözünür

Tablo 2.2: Bir Polimer-Çözücü Karışımına Termodinamiğin Etkisi

Tablo 2.2 'de termodinamik etkenlerin polimer-çözücü karışımına nasıl etki ettiği gösterilmiştir.

Tüm bu mekanizmayı kavrayabilmek için PNIPAAm çok iyi bir örnektir. PNIPAAm, sulu ortamda entropik bobinden globüle geçişe uğrar Termal olarak kontrol edilen çözünme/çözünmeme geçişi, Gibbs serbest enerji denklemi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ile anlaşılabilir; düşük sıcaklıklarda ($T < LCST$) amid segmentleri ve su molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle karıştırma entalpisi negatiftir ve bu düzenden dolayı ΔS daha negatif bir hale gelir. ΔG_{mix} 'in negatif olması gerektiği için karıştırmayı sağlayan şey bu aşamadaki entalpik terimdir. Sıcaklığın artması, LCST'ye yakın bir sıcaklıkta hidrojen bağlarının bozulmasını tetikler. $T > LCST$ 'de, hidrojen bağının endotermik kırılması, entalpik terimi daha az negatif hale getirir ve entropi kazancı, entropik terimi $T\Delta S$ baskın hale getirir ve bu da faz ayrılmasına yol açar. $T > LCST$ 'de, omurganın ve izopropil segmentlerinin hidrofobik etkileşimleri baskındır ve daha yüksek konsantrasyonlarda sulu ortamda topaklanma ve çökelme olarak gözlemlenebilen polimer globül oluşumunu indükler. Entropik bobinden küreciklere geçiş, çoğunlukla, karıştırma sırasında su moleküllerinin yeniden yönlendirilmesini etkilediğinden, geçişler, UCST polimerlerine kıyasla oldukça hızlı olma eğilimindedir; bu, kısmen, LCST polimerlerinin biyomedikal alanda diğerlerine kıyasla neden daha yaygın olarak kullanıldığını açıklamaktadır. [Zao C. et al., 2019] [Pasparakis G. et al., 2020]

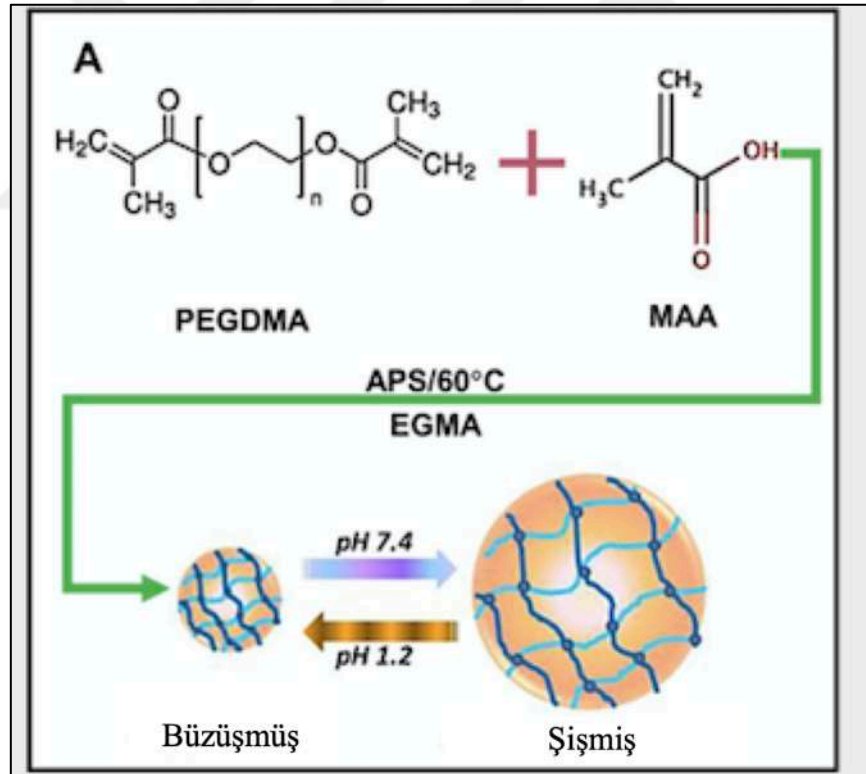
2.2.2. LCST'i etkileyen Faktörler

LCST davranışı, birçok faktörden etkilenebilir. İlk olarak -OH, -NH₂ gibi çözünür son gruplar LCST'yi artırma eğilimindeyken, daha hidrofobik son gruplar LCST'yi düşürmektedir. Yine, taktisite LCST'yi etkileyen bir diğer faktör olarak sayılabilir. Örneğin, izotaktik ve sindiyotaktik PNIPAAm suda çözünmediği için polimer taksisitesi çözünürlüğü etkiliyor gibi görünmektedir; rastgele dizilmiş bir PNIPAAm polimer zinciri boyunca izotaktik blokların eklenmesinin bulutlanma noktasını (cloud point) bastırıldığı bilinmektedir. Suda çözünebilen komonomerlerin kullanılıyor olması, hidrojen bağlarının kırılması için gerekli eşik enerjisini yükseltmesi dolayısıyla bu tarz komonomerlerin kullanılması yine LCST'yi yükseltmektedir. Bununla beraber hidrofobik komonomerlerin kullanılması LCST'yi düşürmektedir. Ayrıca, iyonlaşabilen komonomerlerin (akrilik asit, metakrilik asit, dietilaminoetil metakrilat vb.) kullanılmasının LCST'yi yükselttiği, hatta bir çok

durumda bu iyonların polimerin LCST davranışı göstermesini baskıladığı da bilinmektedir. [Pasparakis G. et al., 2020]

2.3. pH'a Duyarlı Hidrojeller

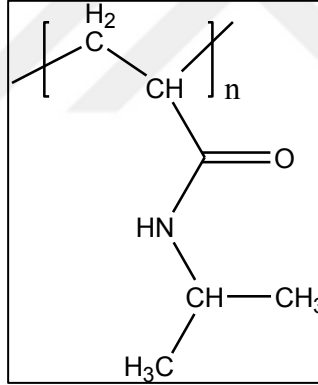
Bir diğer akıllı polimer türü pH değişimlerine duyarlı polimerlerdir. Bu şekildeki polimerlerle polimer zincirinde zayıf asidik ya da bazik gruplara sahiptirler. Bu zayıf asidik ya da bazik gruplar sayesinde düşük ya da yüksek pH değerlerinde iyonize olurlar. pH'a duyarlı hidrojeller biyouyumluluğu ve fizyolojik uyarılara tepki vermesi sebebiyle tıbbi uygulamalara sahiptirler. [Hendi et. al., 2020] Şekil 2.6'da polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) ve metakrilik asit (MAA) içeren bir hidrojelin pH değişimine verdiği tepki gösterilmiştir. [Hendi et. al., 2020]



Şekil 2.6: Polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) ve metakrilik asit (MAA) İçeren Bir Hidrojelin pH Değişimine Verdiği Tepki

2.4. N-izopropilakrilamid Bazlı Hidrojeller

Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm), kontrollü ilaç dağıtımında, hücre tabakası mühendisliğinde ya da biyosensör olarak kullanım için en çok çalışılan sentetik polimerlerden başında gelmektedir. [Franzin, C.M et al. 1998], [Qin, S et al. 2006], [Chu, L.-Y et al. 2001] [Choi, S et al. 2012] [Kanazawa, H et al. 1996], [Yang, J. et al 2005] [Nagase, K et al. 2009] Poli(N-izopropilakrilamid)'in en ilginç özelliği, suda ısıtıldığında ters çözünürlüğüdür. Bu termo-duyarlı davranış, sıcaklık 32 °C'nin üzerine çıkarıldığında polimerin çözünmüş bir bobinden çökmüş bir küreye dönüşme yeteneğinden kaynaklanır. Kabaca, PNIPAAm suda çözünebilir ve 31-32 °C sıcaklığında yani LCST sıcaklığının üzerine çıkıldığında tipik bir çözünmüş bobinden küreciklere geçiş gösteren sıcaklığa duyarlı bir polimerdir.[Jadhav et al. 2016] Şekil 2.7'de PNIPAAm'ın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) polimerinin kimyasal yapısı

PNIPAAm polimerinin LCST'si insan vücut sıcaklığına oldukça yakındır. Bu, PNIPAAm'ı en çok çalışılan polimerlerden biri olmasının önemli sebeplerinden birisidir. Dahası NIPAAm ile farklı kopolimerler yapılarak bu LCST'nin değiştirilebileceğinin de literatürde çokça örnekleri vardır. Örneğin, PNIPAAm sentezi sırasında NIPAAm monomerinin daha hidrofilik bir monomer ile kopolimer yapılması polimerin genel hidrofilikliğini artırır ve daha güçlü polimer-su etkileşimlerine sebep olur. Bu güçlü etkileşimler LCST'de bir artışa neden olur. [Feil

H. et al 1993] Literatürde yapılan deneylerden, örnek verecek olursak PNIPAAm, molce %2.4 ile %15 akrilik asitle NIPAAm-sef-AA şeklinde kopolimerleştirilmiş ve LCST değerinin yavaşça 31.7 °C'den 32.3 °C civarına kaydığı gözlemlenmiştir. [Weng Y. et al 2006] PNIPAAm'ın bu şekilde vinilik asitlerle LCST değerinin değiştiriliyor olabilmesi ilaç salınım, ilaç iletimi ve akıllı ilaç uygulamalarında bu tarz polimerlerin çokça kullanılabileceğini göstermektedir. PDEAEAM'ın LCST'sinin ise 36 °C ile insan vücut sıcaklığına çok daha yakın olması bu tezi yazarken en önemli motivasyonlarımızdan birisidir.

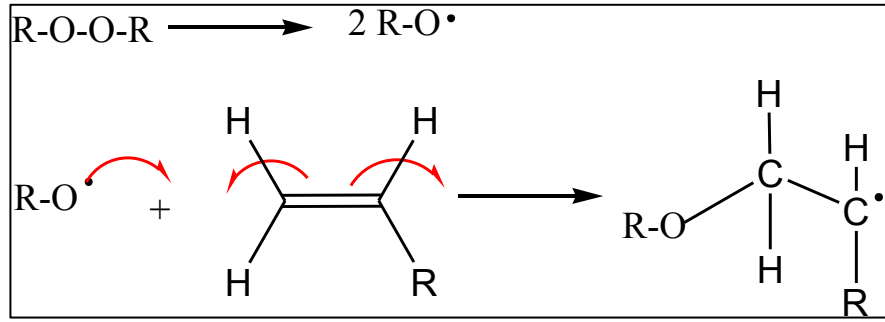


3. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

3.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon Tekniği

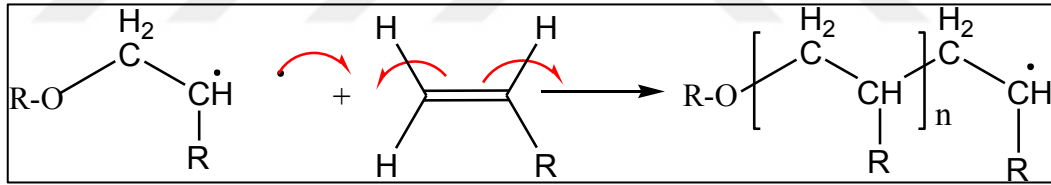
Serbest radikalik polimerleşme reaksiyonu tüm polimerleşme reaksiyonları içinde en büyük yüzdeye sahip reaksiyon çeşididir. Öyle ki 1980'lerden günümüze doğru baktığımızda üretilen tüm plastiklerin %50'si serbest radikalik polimerizasyon prosesleri ile elde edilmiştir. [Braun, D., 2009] Temel olarak serbest radikalik polimerizasyon tekniğinde, serbest radikaller, genellikle ayrı başlatıcı molekülleri içeren bir dizi farklı mekanizma ile oluşturulabilir. Serbest radikaller oluştuktan sonra vinilik bir monomere eklenerek diğer monomere bağlanacak bir radikalik aktif merkez oluşturur ve bu aktif merkez vinilik monomerleri ekleyerek polimer zincirini büyütür. Serbest radikalik polimerizasyon bir zincir büyümesi reaksiyonudur. Serbest radikal polimerizasyonu, temel olarak serbest radikalleri içeren dört farklı reaksiyon tipinden oluşan bir zincir mekanizması şeklinde ilerlemektedir, bu mekanizma şu adımları takip eder: Başlanma, büyüme ve sonlanma. (zincir transferi ve ayrı ayrı sonlanma, birleşerek (kombinasyonla) sonlanma) [Matyjaszewski K., et. al. 2002]

Başlama, serbest radikalik polimerizasyonun ilk basamağıdır. Başlama sırasında, polimer zincirinin oluşturulduğu aktif bir merkez oluşturulur. Tüm monomerler, her tür başlatıcıya duyarlı değildir. Radikalik başlama, vinil monomerlerin karbon-karbon çift bağı üzerinden en iyi sonucu verir. Başlamanın iki adımı vardır. İlk adımda, başlatıcı moleküllerden bir veya iki radikal oluşturulur. İkinci aşamada, başlatıcı moleküllerden radikaller mevcut monomer birimlerine aktarılır. [Moad G. et al 2003] Şekil 2.8'de başlatma basamağının şematik bir gösterimi mevcuttur.



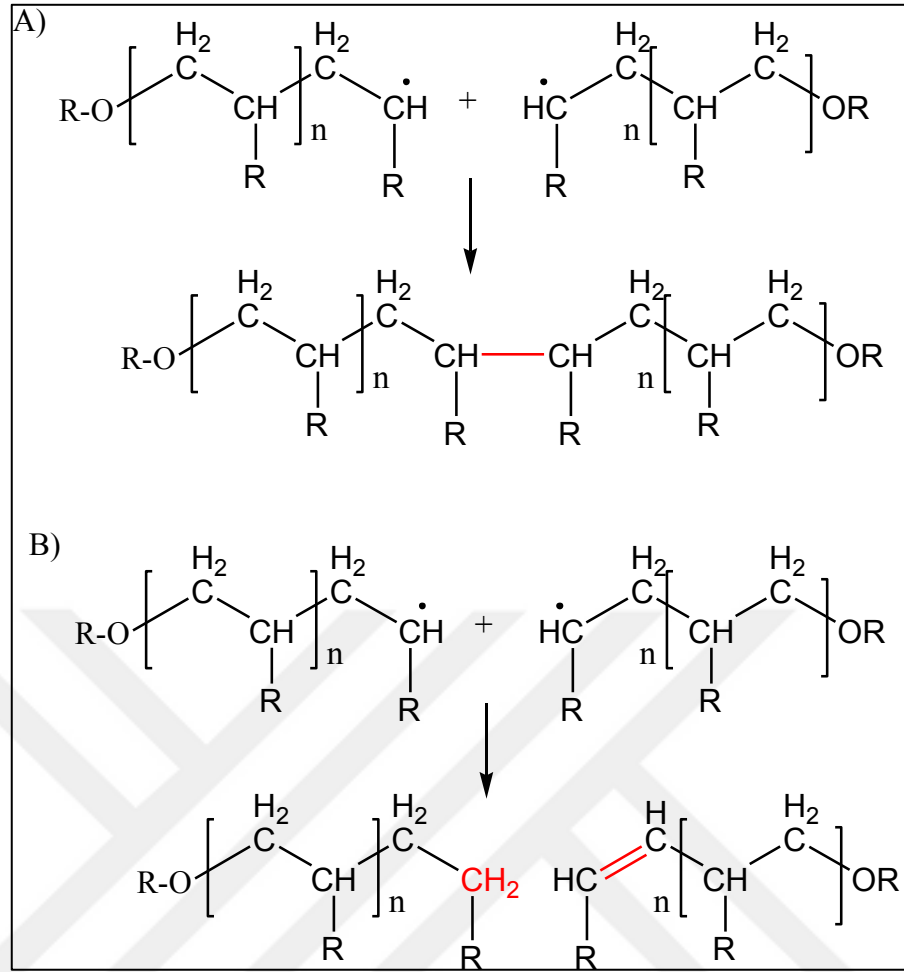
Şekil 2.8: Serbest Radikalik Polimerizasyonunun Başlama Basamağının şematik gösterimi

Bir serbest radikalik polimerizasyon prosesinde polimer, zamanının çoğunu zincir uzunluğunu genişletmek ya da başka bir deyişle yayılmak için harcar. Serbest radikalın başlamasından sonra başka bir monomer alt birimine saldırır. Başka bir karbon atomuyla kararlı bir bağ oluşturmak için pi bağ elektronlarından birini kullanır. Diğer elektron ikinci karbon atomuna dönerek tüm molekülü bir radikale dönüştürür. Şekil 2.9 büyüme basamağını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.9: Büyüme basamağının şematik gösterimi

Bu adımdan sonraki ve son adım sonlanmadır. Sonlanma çeşitli şekillerde olabilir. Şekil 2.10'da sonlanma basamağının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10: a) Birleşerek Sonlanma ve b) Ayrı Ayrı Sonlanma Adımlarının Şematik Gösterimi

3.2. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

Radikal polimerizasyon, yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin ticari üretimi için en yaygın kullanılan proseslerden biridir. Radikal polimerizasyonun avantajları öncelikle çok çeşitli monomerlerle kullanılabilmesi, çok çeşitli fonksiyonel gruplara ve reaksiyon koşullarına toleranslı olması, rekabetçi teknolojilere göre uygulanması, basit ve ucuz olmasıdır. Bununla birlikte, dezavantajları ise bu teknikle sentezlenen polimerlerin polidispersite indekslerinin (PDI) çok yüksek olması ve polimer birleşimi, yapısı ve dizilimiyle ilgili eksikleridir. Bu noktada günümüz polimer teknolojisinde öne çıkan polimer sentez yöntemlerinin başında Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT)(Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer) polimerizasyon yöntemi gelmektedir. [Perrier S., 2017] Son yıllarda oldukça popülerleşen bu yöntem polimerizasyon prosesinin çok yönlülüğünü korurken polimer üzerinde çok hassas kontrole de izin vermektedir. [Barner-Kowollik C. et. al. 2008] RAFT Polimerizasyonu, temel olarak tersinir-deaktivasyon radikal polimerizasyon türlerinden biridir. Bu polimerizasyon tekniği proses olarak serbest radikal polimerizasyon tekniğiyle çok benzerlik gösterse de sentezlenen polimerde moleküler ağırlık ve polidispersite (PDI) üzerinde kontrol sağlamak için reaksiyona RAFT Ajanı olarak adlandırılan bir tiokarboniltio bileşiği eklenmesi dolayısıyla serbest radikal polimerizasyon tekniğinden ayrılmaktadır. [Perrier S., et al. 2005]

RAFT polimerizasyonları, düşük dispersite gerektiren durumlarda ya da önceden belirlenmiş bir moleküler ağırlığa sahip polimerler elde etmek gerektiğinde kullanıma en uygun polimerizasyon tekniğidir. RAFT polimerizasyon yaşayan polimerizasyondur. (living polymerization) Örneğin; bir monomer ve RAFT Ajanı ile sentezlenen polimer, daha sonraki sentez için bir Makro RAFT Ajanıdır. Bu nedenle bu teknik ile, lineer blok kopolimerler, tarak benzeri, yıldız, fırça polimerleri, dendrimerler ve çapraz bağlı ağlar gibi karmaşık mimarilerin polimerlerini tasarlamak oldukça kolaydır. [Perrier S., 2017]

Yukarıda da bahsedildiği gibi RAFT polimerizasyonu, bir RAFT ajanını sayesinde gerçekleştirilen bir radikallik polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikte kullanılacak monomerler, radikal polimerizasyona uygun olmalıdır. Polimerizasyon için gerekli bir başlatıcı (örneğin AIBN) ve RAFT ajanının karakteristiğine uygun bir sıcaklık

reaksiyonun gerçekleşebilmesi için olmazsa olmazdır. Tüm bu kriterler sağlandıktan sonra gerçekleşecek RAFT polimerizasyonunu şu adımları içerir; başlama, ön denge, yeniden başlama, ana denge, yayılma ve sonlanma. [Moad G., et al 2002]

Başlama: Reaksiyon, radikalik polimerizasyonda olduğu gibi AIBN gibi ayrıışan bir radikal başlatıcı olabilen bir serbest radikal kaynağı tarafından başlatılır. Şekil 2.5'teki örnekte başlatıcı, tek bir monomer molekülü ile reaksiyona giren ve I-M• ile gösterilen uzunlukta bir yayılan (yani büyüyen) radikal verecek şekilde iki parça (I•) oluşturmak üzere ayrıışır.

Büyüme: Aktif (radikal) formları I-M•'de yayılan radikal zincirler, daha uzun yayılan radikaller, P_n• oluşturmak için monomer n tane M'ye eklenir.

RAFT ön dengesi: n monomer birimine (P_n•) sahip bir polimerik radikal, bir RAFT eklenti radikali oluşturmak için RAFT ajanı ile reaksiyona girer. Bu, ya başlangıç türlerini ya da bir radikali (R•) ve bir polimerik RAFT ajanını (S=C(Z)S-P_n) vermek üzere her iki yönde bir parçalanma reaksiyonuna girebilir. Bu, ara RAFT eklenti radikalinin ya R grubunu (R•) ya da polimerik türleri (P_n•) kaybetme yeteneğine sahip olduğu tersine çevrilebilir bir adımdır.

Yeniden başlama: Ayrılan grup radikali (R•) daha sonra başka bir monomer türü ile reaksiyona girerek başka bir aktif polimer zincirini başlatır.

Ana RAFT dengesi: Bu, hızlı bir değişim süreci ile mevcut radikallerin (ve dolayısıyla polimer zincir büyümesi için fırsatların) RAFT sürecinin en önemli kısmıdır. P_n• ve S=C(Z)S-P_n). İdeal olarak radikaller eşit olarak paylaşılır, bu da zincirlerin büyüme ve dar bir PDI için eşit fırsatlara sahip olmasına neden olur.

Sonlanma: Aktif formdaki zincirler, ölü polimer olarak bilinen, daha fazla reaksiyona giremeyen zincirler oluşturmak için bi-radikal sonlandırma olarak bilinen bir işlem yoluyla reaksiyona girer. İdeal olarak, RAFT eklenti radikali, sonlandırma reaksiyonlarına maruz kalmayacak şekilde yeterince engellenir. [Barner-Kowollik C. et. al. 2008], [Perrier S., et al 2005], [Moad G., et al 2003] [Buback M., 2021]

4. MATERYAL VE METHOD

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 4.1: Kullanılan Kimyasallar

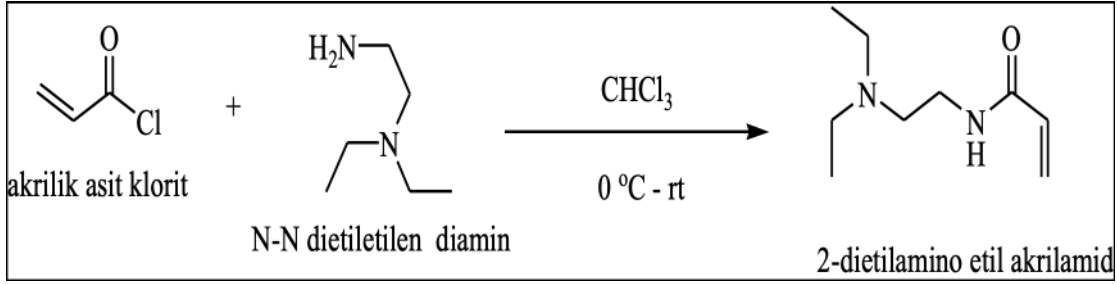
Kimyasal	Marka	Moleküler Formül
N,N Dietilen Diamin	SIGMA-ALDRICH	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2$
Akriolil Klorür	MERCK	$CH_2=CHCOCl$
1,4 Dioksan	SIGMA-ALDRICH	$C_4H_8O_2$
N-Hekzan	TEKKİM	C_6H_{14}
Azobisisobutironitril	SIGMA-ALDRICH	$(CH_3)_2C(CN)]_2N_2$
Aklirik Asit	SIGMA-ALDRICH	$C_3H_4O_2$
Metakrilik Asit	SIGMA-ALDRICH	$C_4H_6O_2$
Karbon Disülfid	SIGMA-ALDRICH	CS_2
Tetrabütilamonyum hidrojen sülfat	BIOSYNTH	$C_{16}H_{37}NO_4S$
Dietil Eter	SIGMA-ALDRICH	$(C_2H_5)_2O$
Petrolüym Eter	J.T BAKER	-
Sodyum Hidroksit	SIGMA-ALDRICH	$NaOH$
Hidrojen Klorür	SIGMA-ALDRICH	HCl
Magnezyum Sülfat	SIGMA-ALDRICH	$MgSO_4$
Kloroform	SIGMA-ALDRICH	$CHCl_3$
Dötoro Kloroform	SIGMA-ALDRICH	$CDCl_3$
Dötoro Dimetil Sülfoksit	SIGMA-ALDRICH	C_2D_6OS
Aseton	TEKKİM	CH_3COCH_3
Etanol	TEKKİM	CH_3CH_2OH
Saf su	-	H_2O

4.2. Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2: Kullanılan Cihazlar

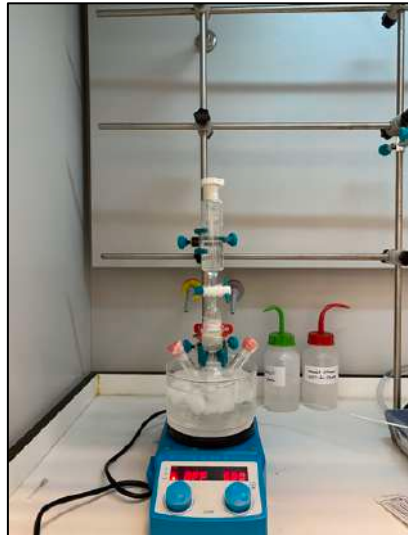
Marka	Cihaz	Temin Edilen Yer
IKA RCT Classic	Manyetik Karıştırıcı	Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Binder	Vakum Etüvü	Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Isolab	Döner Buharlaştırıcı	Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Bruker Ascend 500MHz	NMR	Gebze Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvar
Perkin Elmer	FT-IR	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
Prescisa XB 220 ASCS	Hassas Terazı	Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Shimadzu UV-2600 UV-Vis Spectrophotometer	UV-VİS Spektrometresi	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
	GPC	Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü

4.3. N-[2-(dietilamino)etil]akrilamid Monomerinin Sentezi



Şekil 4.1: DEAEAM monomerinin sentez şeması

Yukarıda gösterilen DEAEAM sentezi literatüre göre sentezlenmiştir. [Song et al., 2016] Sentez, üç boyunlu cam balonda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak üç boyunlu balona 5 gram *N,N*-dietil etilendiamin ve 43 ml kloroform eklenmiş, ardından sistem inert ortama alınmıştır. Söz konusu sentez 0 °C’de gerçekleştirilmesi gerektiğinden sistem bir buz banyosuna oturtulduktan ve bir süre soğumasına izin verildikten sonra bir ekleme hunisi yardımıyla 14,55 ml akrilolil klorür ve 28,1 ml kloroform içeren çözelti yaklaşık 1 saat sürecek şekilde, ısının yükselmesine izin vermeden yavaş yavaş damlatılarak sisteme eklenmiştir. (Şekil 4.2) Oluşan çözelti, reaksiyonun iyice tamamlanabilmesi için 1 gün boyunca buzdolabında +4 °C’de bekletilmiştir.



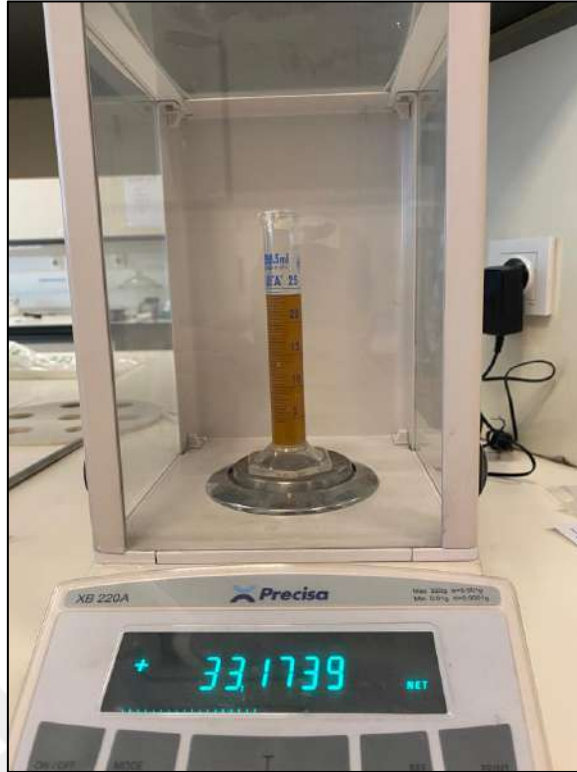
Şekil 4.2: DEAEAM Monomerinin Sentez Sistemi

Ertesi gün, sentezlenen monomerin içinde bulunduğu çözeltiden gelen daha küçük moleküllerden ayrışabilmesi için 2,32 gram sodyum hidroksit ve 58 ml saf su ile hazırlanan bir yıkama solüsyonuyla yıkanmış; ardından bir ayırma hunisi yardımıyla yoğunluğu daha fazla olan monomer ve kloroformdan oluşan çözelti sistemden çekilmiştir. Sistemden alınan çözeltinin içinde çok az miktarda dahi su kalabileceği öngörüldüğünden bu sudan kurtulmak için bir miktar magnezyum sülfat eklenmiş ve yine bir gün boyunca +4 °C’de bekletilmiştir.

Ardından monomerin hazır olması için son adıma geçilmiştir. Bir döner buharlaştırıcı yardımıyla 70 °C sıcaklık ve 200 RPM’de kloroform sistemden ayrılmış. (Şekil 4.3) Daha önce su tutması için eklenen magnezyum sülfat da vakum filtrasyon yöntemiyle monomer içinden alınmıştır. (Şekil 4.4) Elde edilen monomer ^1H , ^{13}C ve FT-IR yöntemleri ile karakterize edilmiş. Ardından polimer sentezlerinde kullanılmıştır.

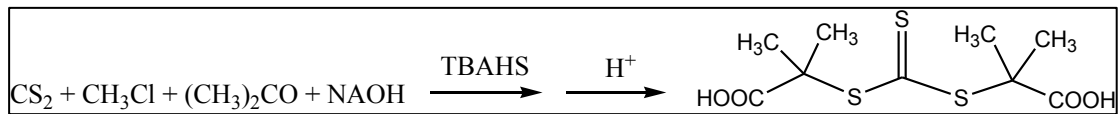


Şekil 4.3: Döner buharlaştırıcı ile kloroformun uzaklaştırılması



Şekil 4.4: Elde edilen monomer

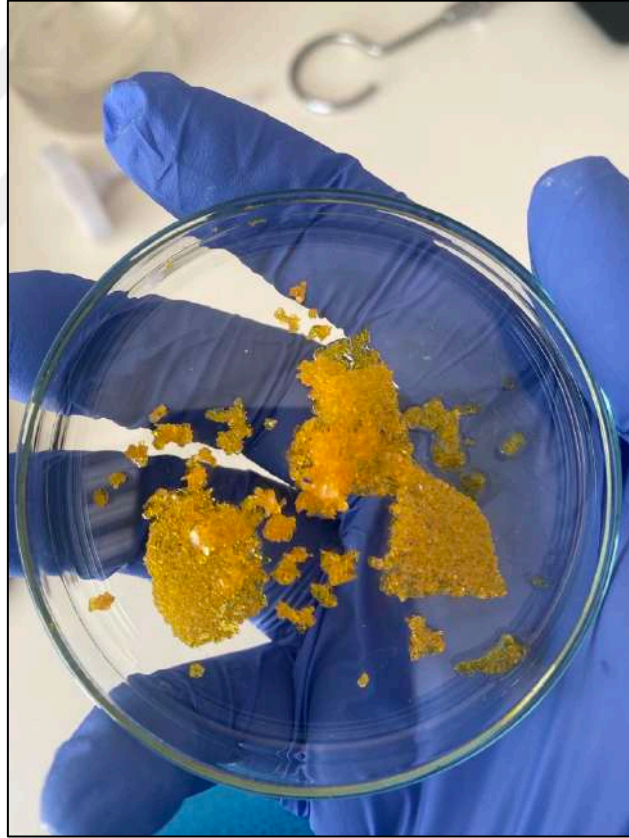
4.4. S-1-Dodesil-S'-(R,R'-Dimetil-R''-Asetik Asit) Tritiokarbonat (RAFT Ajanı) Sentezi



Şekil 4.5: S-1-Dodesil-S'-(R,R'-Dimetil-R''-Asetik Asit)Tritiokarbonat (RAFT ajanı) sentez şeması

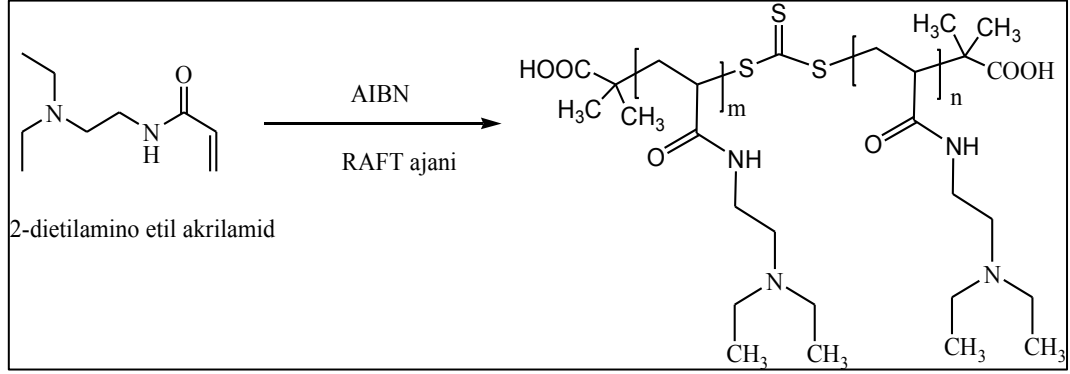
RAFT ajanı literatüre göre sentezlenmiştir. [Lai et al., 2002] [Liang et al., 2017] Öncelikle üç boyunlu balona 0.108 mol CS₂, 0.27 mol kloroform, 0.27 mol aseton ve 2.14 mmol tetrabutilamonyum hidrojen sülfat ve 36 ml dietil eter eklenerek sistem inert ortama alınmış ve bir ceketli reaktör yardımıyla su ile

soğutulmuştur. (Şekil 4.6) Ardından 40 ml %50'lik sodyum hidroksit çözeltisi bir ekleme hunisi yardımıyla yaklaşık 90 dakikada eklenmiş ve her zaman sistemin sıcaklığı 25 °C'nin altında kalmasına dikkat edilmiştir. Sistem bütün gece manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Ertesi gün 36 ml hidrojen klorür ve 271 ml saf su sisteme eklenmiş ve sisteme 30 dk boyunca azot gazı verilmiştir. Sistemde bir katı ve sıvı faz ayrımı net bir şekilde görüldükten sonra vakum filtrasyon yöntemi ile katı malzeme alınmıştır. Parlak sarı renkli S-1-Dodesil-S'-(R,R'-dimetil-R''-asetik asit)tritiokarbonat kimyasalı elde edilmiştir ve hacimce %60 aseton ve %40 su çözeltisinden kristalize edilmiştir. (Şekil 4.7) . Elde edilen ürün sonra ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.6: Kristalize edilmiş RAFT ajanı

4.5. Poli[N-[2-(dietilamino)etil]akrilamid] (PDEAEAM) Homopolimerinin Sentezi



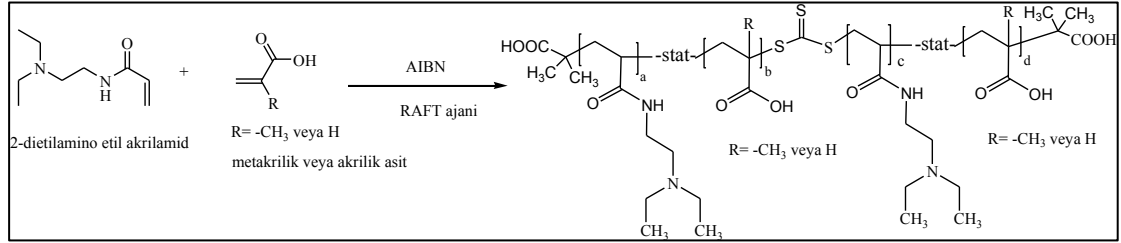
Şekil 4.7: PDEAEAM homopolimerinin sentez şeması

Poli[N-[2-(dietilamino)etil]akrilamid] (PDEAEAM) homopolimeri literatür göre sentezlenmiştir. [Song et al., 2016] [Chen et al. 2011] Öncelikle, DEAEAM monomeri (1.58g, 8.81×10^{-3} mol) üç boyunlu balona konulmuştur ardından sırasıyla RAFT ajanı (0.01248g, 4.42×10^{-5} mol) ve AIBN (0.00242g, 1.473×10^{-5} mol) sisteme eklenmiş ve ardından 3ml 1,4 dioxane çözücüsü sisteme eklenmiş, tüm bu malzemeler çözücü içinde çözünmüştür. (Şekil 4.8) Ardından sistem inert ortama alınmış ve AIBN'in aktiveşebilmesi için sıcaklık 70 °C'ye çıkarılmıştır. 24 saat sonra, oluşan viskoz çözelti soğuk dietil ether içerisinde (1/10 oranında) çöktürülmüş ve vakum filtrasyonla ayrılmıştır. Son olarak elde edilen polimer 24 saat oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuş, yapışkan kütle şeklinde bir polimer elde (0.60 gram) edilmiştir. (Şekil 4.9)



Şekil 4.9: Sentezlenen Homopolimer

4.6. Akrilik Asit ve Metakrilik Asit İçeren Kopolimerlerin Sentezi

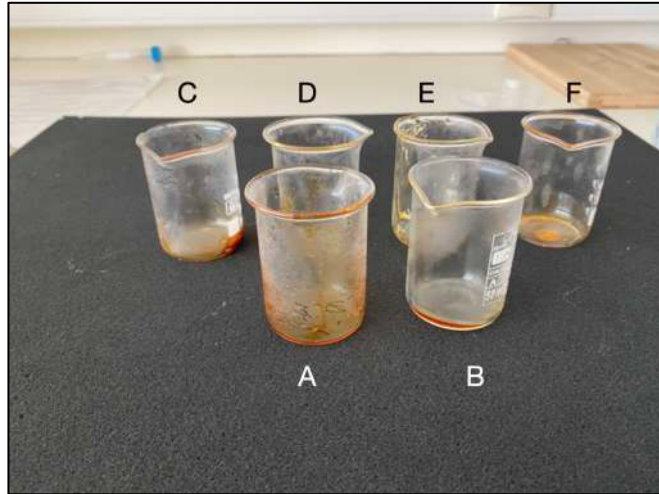


Şekil 4.9: Kopolimerlerin sentez şeması

Metakrilik ve akrilik asit içeren polimerler, homopolimer sentezine benzer şekilde sentezlenmiştir. Önce belirli miktarda DEAEAM üç boyunlu balona eklenmiş; ardından molce %3, %5, %7, %10 olacak şekilde akrilik asit ya da metakrilik asit sisteme ilave edilmiştir. Daha sonra RAFT ajanı ve başlatıcı sisteme dahil edilmiş, bütün malzemeler 1,4 dioxane içinde çözülüp sistem inert ortama alınmış, 70 °C’de, 24 saatte reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ardından ise vakum etüvünde vakum altında, oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. (Şekil 4.10) yapışkan katı formunda kopolimerler elde edilmiştir. (Şekil 4.11) Tablo 4.3’de monomer, RAFT ajanı, başlatıcı ve çözücü miktarları ayrıntılı bir şekilde belirtilmiştir.

Tablo 4.3: Sentezlenen Homopolimer ve Kopolimerin Monomer, RAFT Ajanı, Başlatıcı ve Çözücü Miktarları

DEAEAM	Akrilik Asit	Metakrilik Asit	RAFT Ajanı	Başlatıcı	Çözücü
1.58 g	-	-	0.01248 g	0.00242 g	3ml
1.58 g	19.66 µl	-	0.01286 g	0.0025 g	3 ml
1.52 g	31.4 µl	-	0.01286 g	0.0025 g	3ml
1.58 g	44.4 µl	-	0.01335 g	0.0026 g	3ml
1.35 g	0.063 µl	-	0.01247 g	0.00242 g	3ml
1.58 g		19.66 µl	0.01286 g	0.0025 g	3 ml
1.52 g		31.4 µl	0.01286 g	0.0025 g	3ml
1.58 g		44.4 µl	0.01335 g	0.0026 g	3ml
1.35 g		0.063 µl	0.01247 g	0.00242 g	3ml



Şekil 4.10: Sentezlenen Kopolimerlerin Bazıları

- a) %5 MAA, b) %3 MAA, c) %7 MAA
d) 10% AAc, e) %3 AAc, f) %5 AAc g) %7AAc

4.7. Sentezlenen Monomer, Polimer ve Kopolimerlerin Karakterizasyonu

4.7.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Organik moleküllerin karakterizasyonunda kullanılan önemli karakterizasyon tekniklerinden biri IR Spektroskopisidir. Bu teknikte, organik molekül kızılötesi bir ışına maruz bırakıldığında ($200-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı) organik moleküllerin içindeki bağlar titreşir. Bu atomlar arasındaki bağların yaptığı titreşim karakteristik pikler verir. Söz konusu piklerin hangi dalga boyunda görüldüğü, şekli ya da yoğunluğu gibi veriler değerlendirilerek özellikle fonksiyonel gruplar hakkında oldukça önemli bilgiler elde edilir. Bu tezde sentezlenen malzemeler bu yöntemle karakterize edilmiş ve bağ yapıları hakkında sonuçlara varılmıştır. Söz konusu ölçümler Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde Perkin Elmer Spectrum 100 adlı cihazla yapılmıştır.

4.7.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) organik moleküllerin karakterizasyonu için çok önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Prensip olarak bu teknik belirli çekirdeklerin manyetik özelliklerinden yararlanan son derece güçlü bir analitik tekniktir. Bu belirli çekirdekler içinde en yaygın kullanılan çekirdekler ^1H , ^{13}C ve ^{31}P çekirdekleridir. NMR tekniğinde, söz konusu çekirdeklere dalga boyları uzun dolayısıyla enerji ve frekansları düşük radyo dalgaları verilir. Bu dalgalar söz konusu çekirdeklerle etkileşime girdiklerinde bu çekirdeklerin nükleer spinlerini değiştirirler. Bu da bize karakteristik sinyaller olarak geri döner. Böylelikle organik molekülün yapısı karakterize edilebilir. NMR tekniği etkileşime girdiği çekirdek türüne göre $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ ya da $^{31}\text{PNMR}$ olarak adlandırılır. Bir organik molekül hangi çekirdeği içeriyorsa o tip NMR tekniğiyle karakterize edilir. Bu tezde sentezlenen malzemeler karbon, hidrojen içermekte fakat ve fosfor içermemektedir. Bu nedenle malzemeler $^1\text{HNMR}$ ve $^{13}\text{CNMR}$ teknikleri ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilirken öncelikle malzeme, çözünme parametresine göre dötoro kloroform ya da dötoro DMSO içinde çözünmüş ve tahlil edilmiştir. Bu malzemelerin %100 dötorolanamamış olması ya da içlerinde safsızlıklardan dolayı

sinyal vermiş çekirdekleri bir sonraki bölümde grafikler üzerinde belirtilmiştir. Ayrıca NMR spektrumunda 0 ppm noktasında her zaman bir pik görülmektedir. Bu pik Tetrametil silan (TMS) pikidir. TMS, NMR spektroskopisinde referans olarak kabul edilir. Bu tezdeki NMR ölçümleri Bruker Ascend 500 MHz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.7.3. Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Spektroskopisi

Bu spektroskopi tekniğinde temel prensip ultraviyole ya da görünür ışık (UV-Vis) dalga boyunda olan bir ışın demetinin şiddetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını ya da geçirgenliğin azaldığını gösterir. Bu tezde söz konusu teknik ile suda çözünmüş örneklerin üzerine 400 nm dalga boyuna sahip (görünür ışık bölgesi) bir ışın demeti gönderilmiş, örnekten geçen ışının şiddeti sıcaklığa değişimine göre saptanmış ve malzemelerin alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ile bulutlanma noktaları tespit edilmiştir. Söz konusu analizler Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde Shimadzu UV-2600 UV-Vis Spectrophotometer ile yapılmıştır.

4.7.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

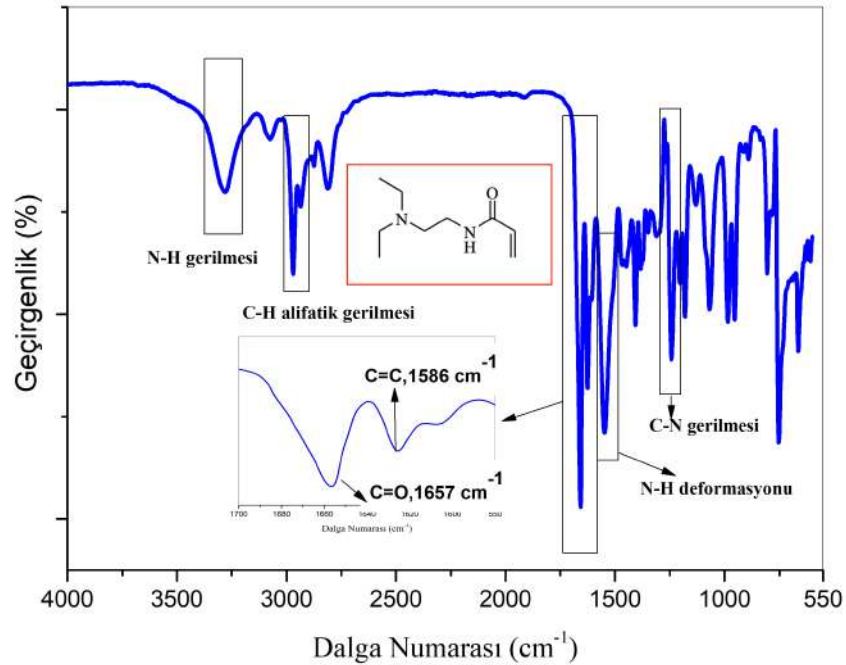
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) olarak bilinen bu yöntem, molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırtıran bir kromatografik yöntemdir. GPC yöntemi ile özellikle polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı belirlenebilir. GPC, hızlı ve kesin veren bir molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı veren etkili bir kromatografik bir yöntemdir. Söz konusu teknikte numuneler bir çözücü içerisinde (bu tezde çözücü olarak THF kullanılmıştır) düşük akış hızında bir kolondan geçirilir, bu şekilde polimer zincirlerinin büyüklüğü ve ağırlığı tespit edilebilir. Bu tezde kullanılan GPC ölçümleri , Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan tarafından yapılmıştır.



5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. *N*-[2-(dietilamino)etilakrilamid] Monomerinin Karakterizasyonu

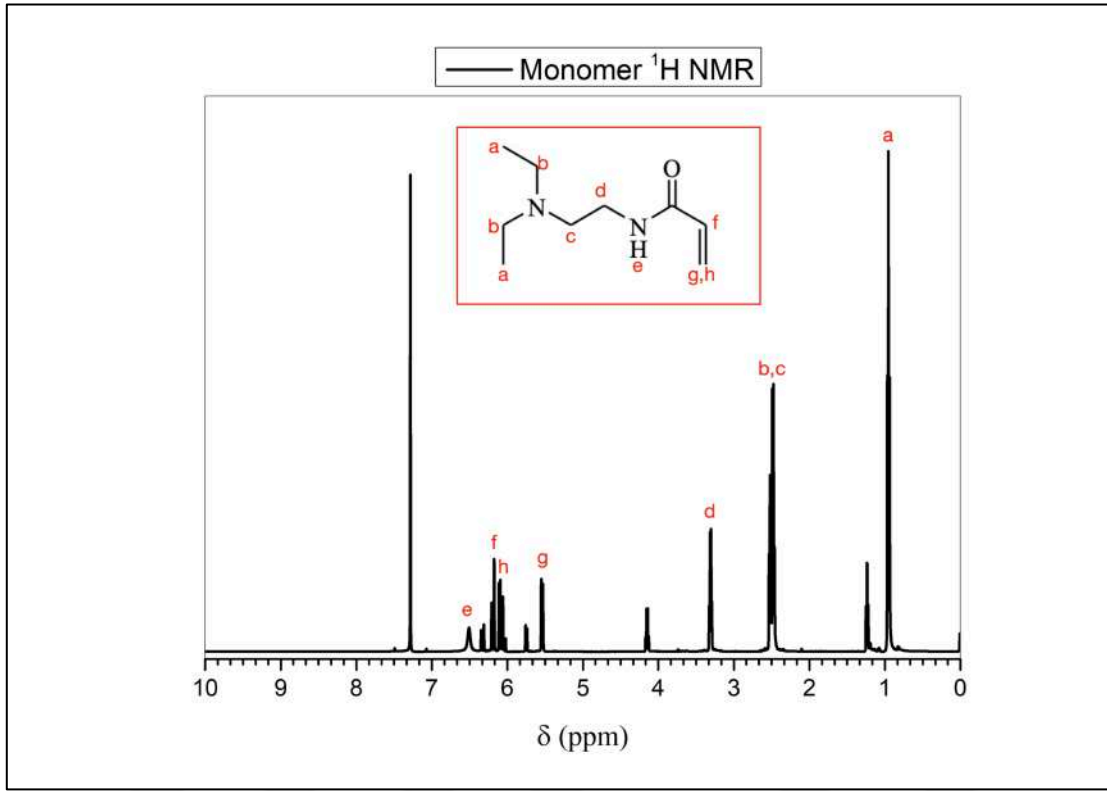
Kopolimer sentezlerinden önce DEAEAM monomerinin sentezi literature göre gerçekleştirilmiştir [Song et al., 2016] Sentezlenen DEAEAM monomerinin kimyasal yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 5.1: DEAEAM monomerinin FT-IR spektrumu

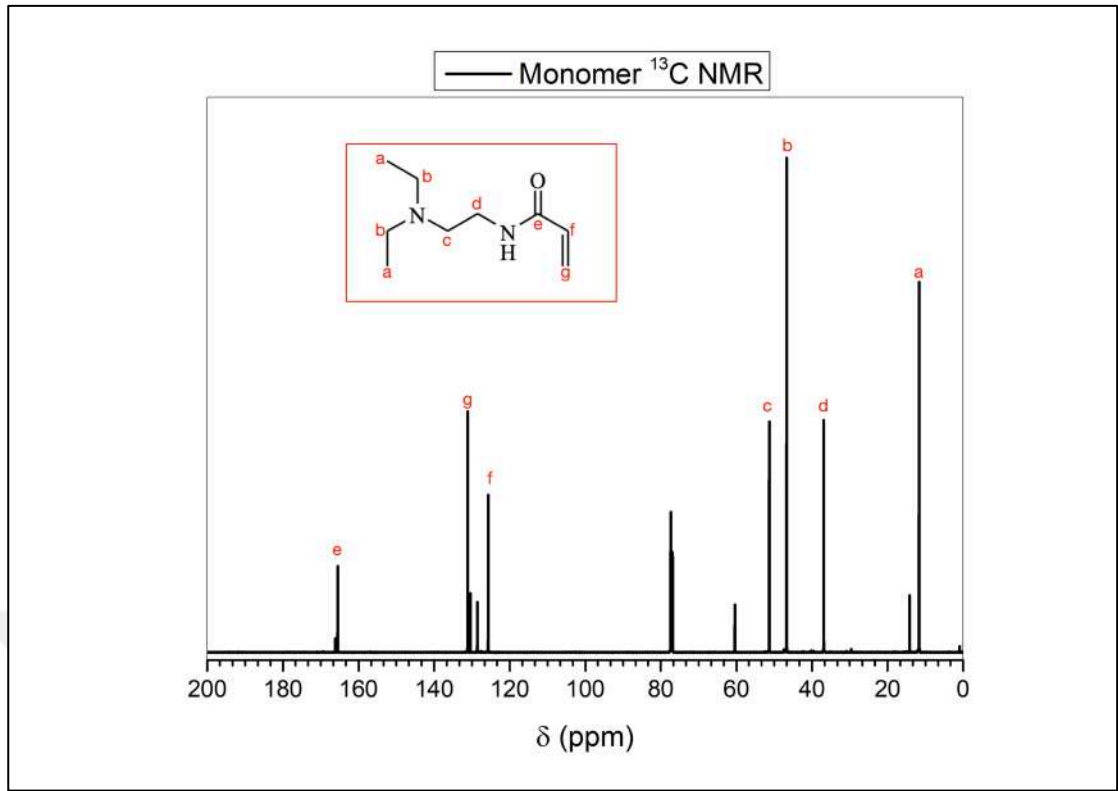
Şekil 5.1’de akrilik asit ile *N,N* dietiletilen diaminin reaksiyonu sonucunda oluşan DEAEAM monomerinin FT-IR spektrumu görülmektedir. DEAEAM monomerinin FT-IR spektrumundaki N-H gerilmesi, C-H alifatik gerilmeleri, C=O gerilmesi, C=C gerilmesi, N-H deformasyonu ve C-N gerilmelerinin bantları sırasıyla 3285 cm^{-1} , 3003-2917 cm^{-1} , 1657 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} ve 1241 cm^{-1} ’dir. Burada sentez açısından en önemli gruplardan biri C=C gerilmesidir. Çünkü homopolimer ve kopolimerler sentezlenirken bu bağın kaybolacak olması polimer sentezlerinin başarı ile gerçekleştiğini göstermesi açısından yararlı olacaktır. Sadece

bu kontrol edilerek bile polimer sentezlerinin doğru olup olmadığı konusunda bir yargıya varılabilir.



Şekil 5.2: DEAEAM monomerinin ¹H-NMR spektrumu (d-CDCl₃)

Şekil 5.2’de DEAEAM monomerinin d-kloroform (d-CDCl₃) içindeki ¹H NMR’ı spektrumu gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 7.26 ppm’deki pik d-CDCl₃’dan ve 1.58 ppm ve 4.15 ppm’deki pikler ise d-CDCl₃ içindeki eser miktardaki H₂O’dan gelmektedir. DEAEAM monomerinin ¹H NMR’ı incelendiğinde (-CH₃) protonlarının sinyali olan 0,95 ppm’deki “a” ve diğer harflerle gösterilmiş piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. [Song et al., 2016]



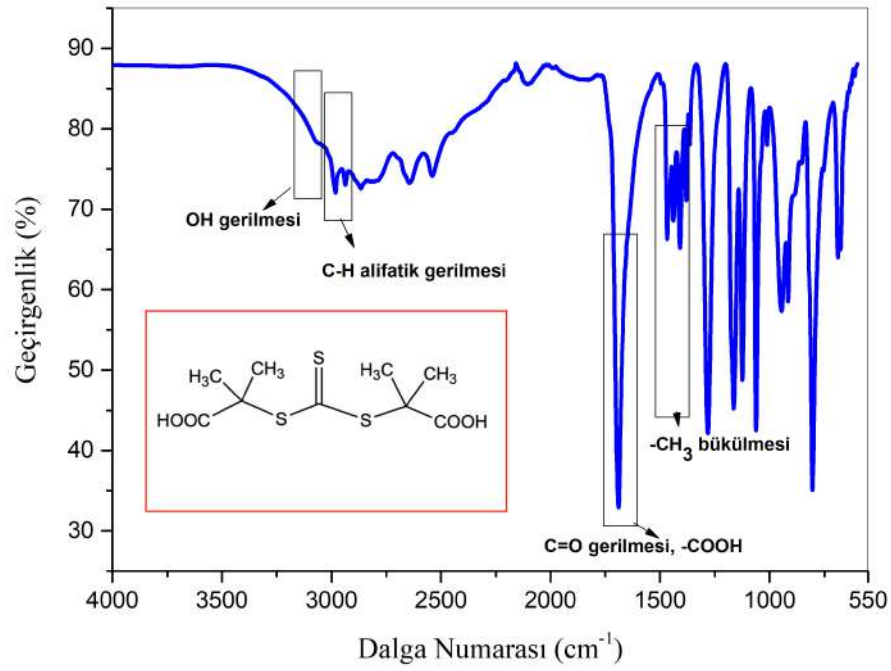
Şekil 5.3: DEAEAM monomerinin ¹³C-NMR spektrumu (d-CDCl₃)

Şekil 5.3’de DEAEAM monomerinin d-CDCl₃ içindeki ¹³C NMR’ı spektrumu gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 77.34 ppm’deki pik d-CDCl₃’dan gelmektedir. DEAEAM monomerinin ¹³C NMR’ı incelendiğinde (-CH₃) karbonunun sinyali olan 11.67 ppm’deki “a” ve diğer harflerle gösterilmiş piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. [Song et al., 2016] 14.13 ppm ve 60.41 ppm’de görülen piklerin d-CDCl₃ içindeki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir çünkü bu piklere d-CDCl₃ değiştirildiğinde rastlanmamıştır. (Bakınız Şekil 5.9)

FTIR, ¹H ve ¹³C NMR sonuçlarına bakıldığında DEAEAM monomerinin başarı ile sentezlendiği görülmektedir.

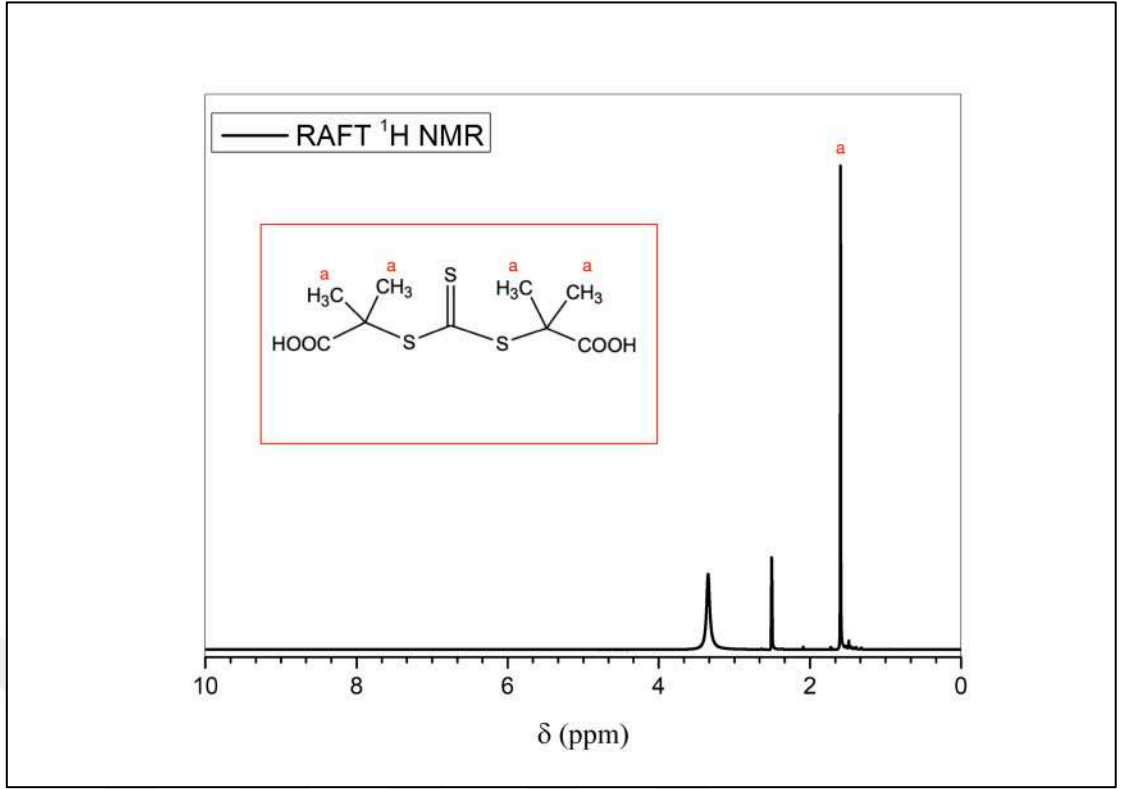
5.2. S-1-Dodesil-S'-(R,R'-dimetil-R''-asetik asit)tritiokarbonat (RAFT Ajanının) karakterizasyonu

Homopolimer ve kopolimer sentezlerinden önce RAFT ajanının sentezi literature göre gerçekleştirilmiştir [Liang et al., 2017] Sentezlenen RAFT ajanının kimyasal yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile FT-IR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



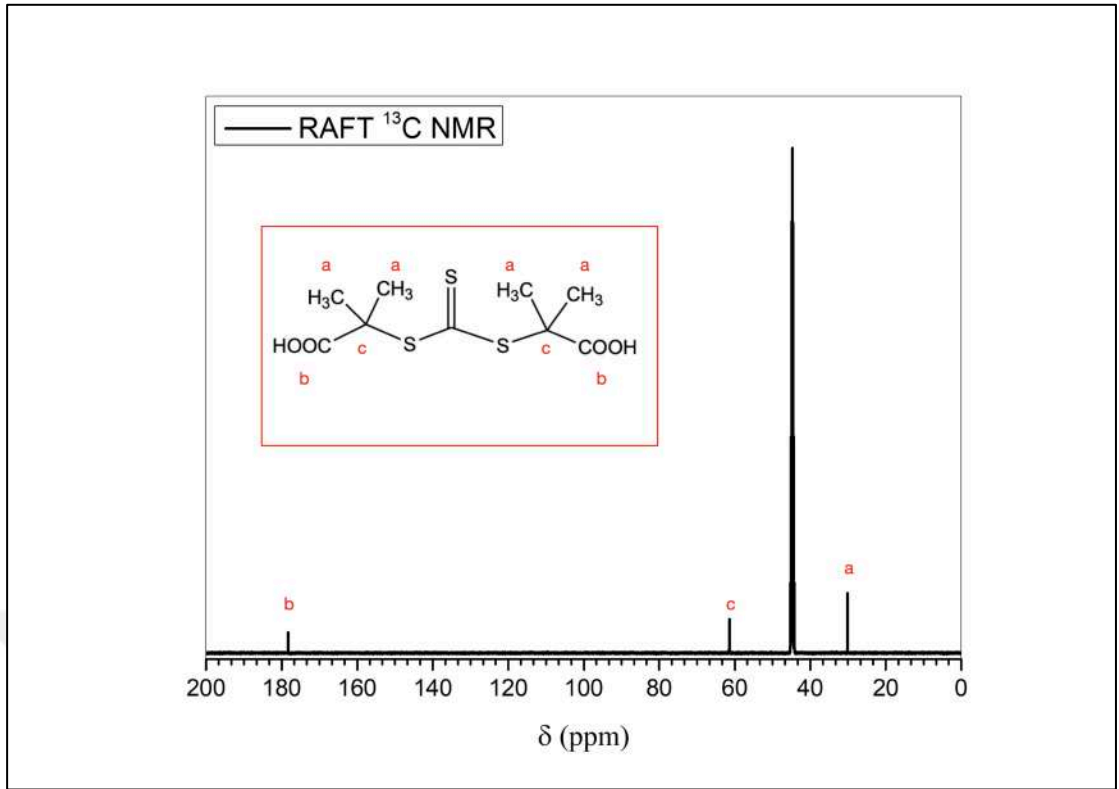
Şekil 5.4: RAFT Ajanının FT-IR spektrumu

Şekil 5.4'te RAFT Ajanın FT-IR spektrumu ve kimyasal yapıdaki bazı önemli gruplara karşılık gelen bantlar gösterilmiştir. RAFT ajanının FT-IR spektrumundaki OH gerilmesi, C-H alifatik gerilmeleri ve C=O gerilmesi bantları sırasıyla 3089 cm^{-1} , $3008\text{-}2913\text{ cm}^{-1}$, 1692 cm^{-1} 'dir.



Şekil 5.5: RAFT Ajanının ^1H -NMR spektrumu ($d\text{-DMSO}$)

Şekil 5.5’de RAFT ajanının $d\text{-DMSO}$ içindeki ^1H NMR’ının spektrumu gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 2.5 ppm ve 3.55 ppm’deki pikler $d\text{-DMSO}$ ’dan gelmektedir. RAFT ajanının ^1H NMR’ı incelendiğinde 1.59 ppm’de görünen pik ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) protonlarının sinyalidir ve spektrumda “a” ile gösterilmiştir. Aynı zamanda 12.59 ppm’de OH grubundaki protononun verdiği sinyalde saptanmış ve hassasiyeti çok düşük olduğu için burada gösterilmemiştir. RAFT ajanının ^1H NMR’nın sonuçları literatürle uyumludur. [Liang et al., 2017]



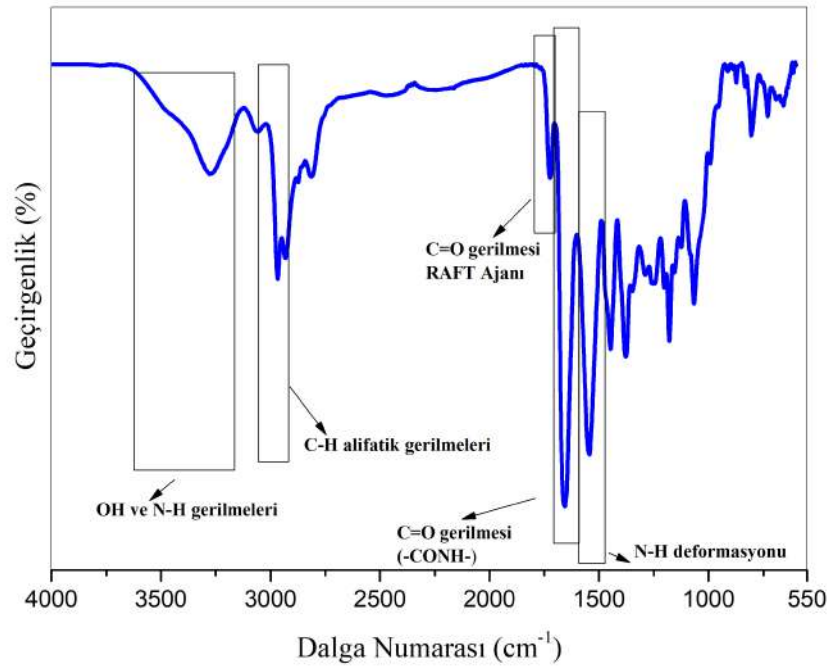
Şekil 5.6: RAFT ajanının ¹³C-NMR spektrumu (d-DMSO)

RAFT ajanının d-DMSO içindeki ¹³C NMR'ı spektrumu şekil 5.6'da gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 42 ppm'deki pik d-DMSO'dan gelmektedir. RAFT ajanının ¹³C NMR'ında bulunan 30.12 ppm'deki pik (-CH₃-), a) karbonuna , 61.4 ppm'deki pik (-C-, c) karbonuna ve 178.27 ppm'deki pik (-COOH, b) karbonuna aittir.

FTIR, ¹H ve ¹³C NMR sonuçları RAFT ajanının başarı ile sentezlendiği göstermektedir.

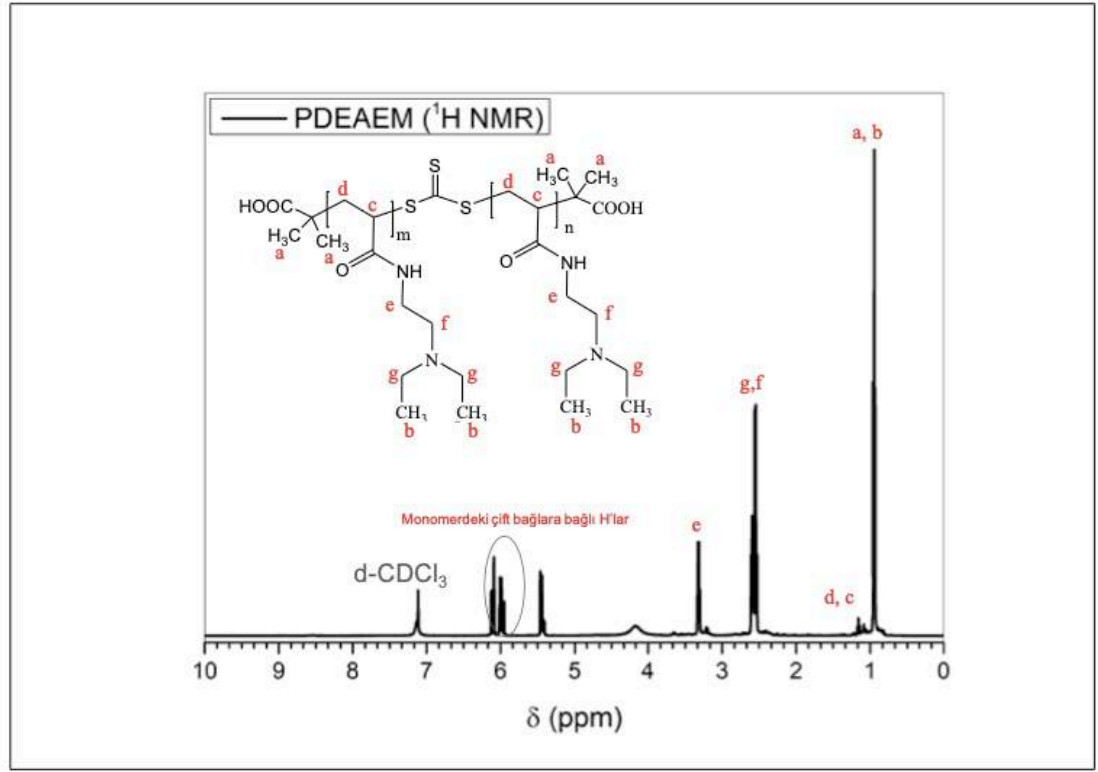
5.3. Poli(dietilaminoetilakrilamid) (PDEAEAM) Homopolimerinin karakterizasyonu

Bu tez kapsamında sentezlenen poli(dietilaminoetilakrilamid) (PDEAEAM) RAFT tekniği ile sentezlenmiştir. AIBN radikal başlatıcı ve S-1-Dodesil-S'-(R,R'-dimetil-R''-asetik asit)tritiokarbonat (RAFT ajanı) zincir transfer ajanı olarak kullanılmış ve reaksiyonlar dioksan içerisinde 70 °C'de gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki sentezler modifiye edilerek [Song et al., 2016], [Chen et al., 2011] homopolimer sentezi yapılmıştır.



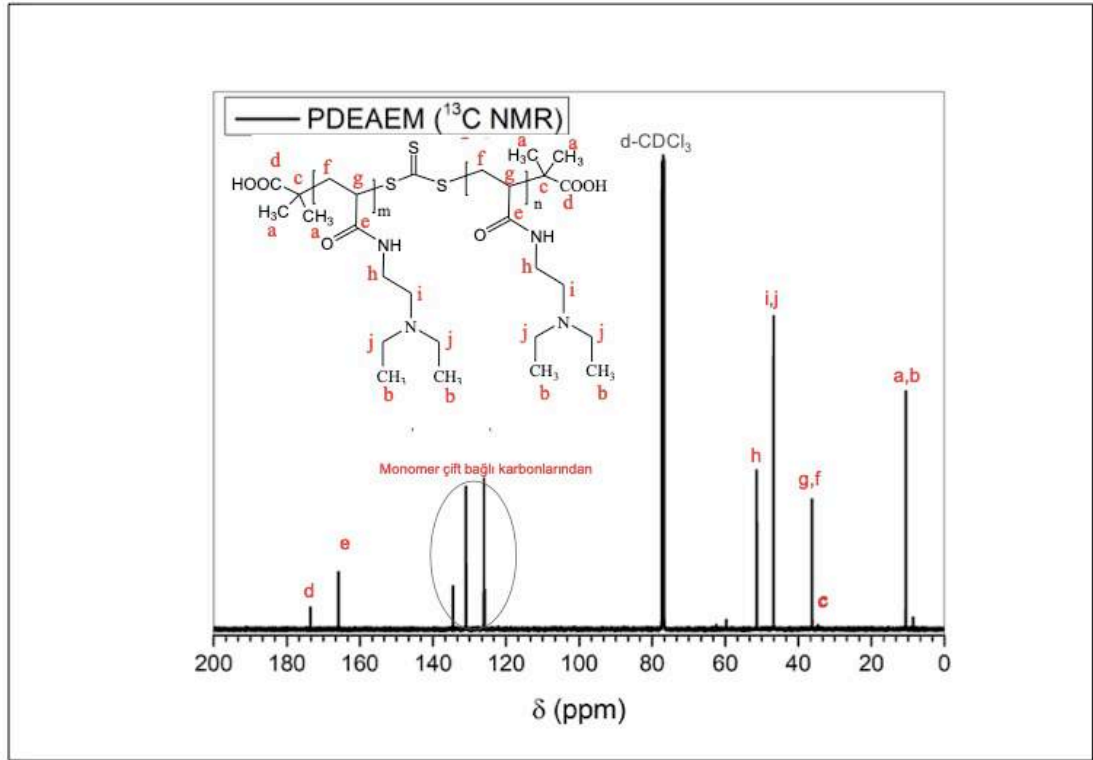
Şekil 5.7: PDEAEAM Homopolimerinin FT-IR spektrumu

PDEAEAM homopolimerin FT-IR spektrumu şekil 5.7’te gösterilmiştir. - PDEAEAM homopolimerinin kimyasal yapısındaki önemli gruplara karşılık gelen bantlar (O-H (RAFT ajanından) gerilmesi, N-H gerilmesi, C-H alifatik gerilmeleri, 2 tane C=O (RAFT ajanı ve -CONH) gerilmeleri, C=C gerilmesi, N-H deformasyonu) şekil 5.7’de işaretlenmiştir. DEAEAM monomerinin spektrumunda 1584 cm⁻¹ görünen ve C=C gerilmesine ait olan bantın PDEAEAM homopolimerinin FT-IR spektrumunda görünmemesi bu bağın açılarak polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.8: PDEAEAM Homopolimerinin ^1H NMR Spektrumu ($d\text{-CDCl}_3$)

Şekil 5.8’de PDEAEAM homopolimerinin $d\text{-CDCl}_3$ ’daki ^1H NMR spektrumu gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 7.26 ppm’deki pik $d\text{-CDCl}_3$ ’dan gelmektedir. PDEAEAM homopolimerinin ^1H NMR’ı incelendiğinde 0,83-0,97 ppm’de görünen pikler üç farklı ($-\text{CH}_3$, a,b, c) protonlarının sinyaline aittir ve diğer harflerle gösterilmiş piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. [Song et al., 2016] 6.18-5.95 ppm arasında bulunan piklerin kaynağının polimer içinde eser miktarda kalmış monomer kalıntısına ait $\text{HC}=\text{CH}_2$ proton atomlarına ait pikler olduğu düşünülmektedir.



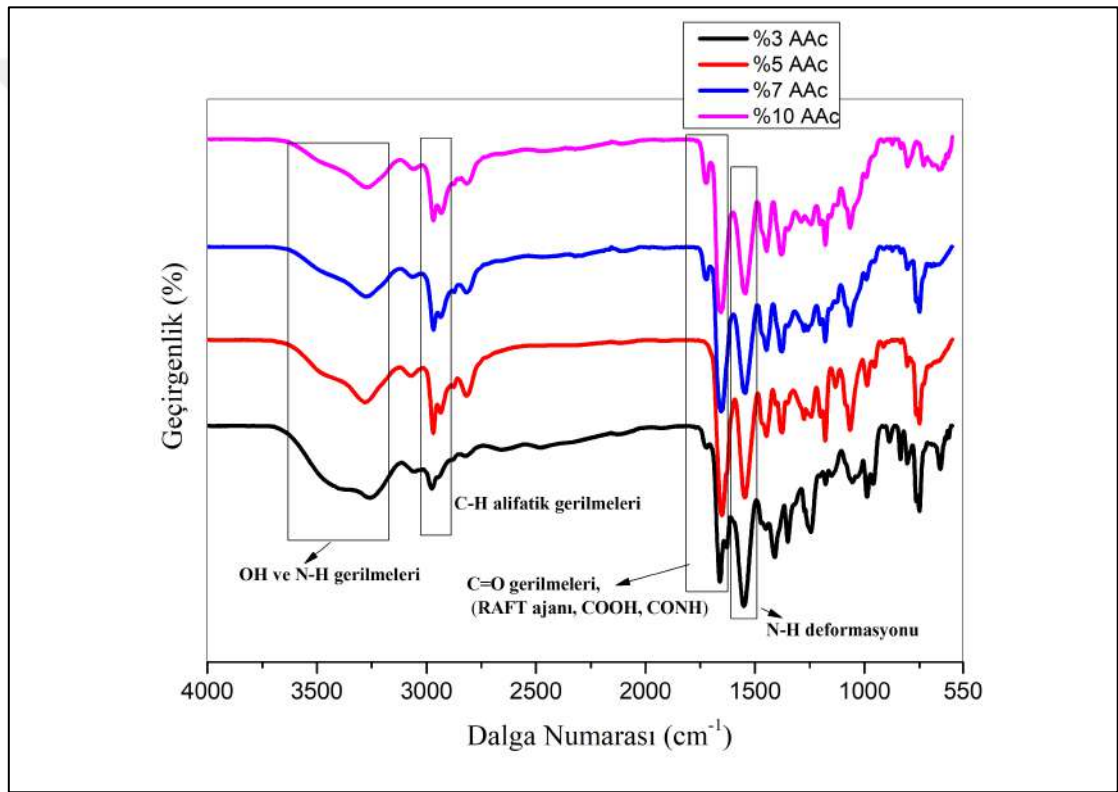
Şekil 5.9: PDEAEAM polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (d-CDCl_3)

Şekil 5.9’de PDEAEAM homopolimerinin d-CDCl_3 içindeki ^{13}C NMR’ı spektrumu gösterilmiştir. Yukarıdaki spekturumda 77.34 ppm’deki pik d-CDCl_3 ’dan gelmektedir. PDEAEAM polimerinin ^{13}C NMR’ı incelendiğinde 8.6 ppm ve 10.7 ppm bulunan sinyaller 2 farklı ($-\text{CH}_3$) karbonuna aittir (biri polimer ana zincirinde bulunan diğeri de RAFT ajanından gelen) ve polimer ana zincirinde bulunan diğer karbonlara ait pikler şekil üzerinde gösterilmiştir ve literatürle uyumludur. [Song et al., 2016] [Wang et al., 2016] 125.8 ppm ve 135 ppm arasında bulunan piklerin kaynağının polimer içinde eser miktarda kalmış monomer kalıntısına ait $\text{HC}=\text{CH}_2$ proton atomlarına ait pikler olduğu düşünülmektedir.

FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR sonuçları göre PDEAEAM homopolimeri başarı ile sentezlenmiştir ancak içinde eser miktarda monomer kalıntısı bulunmaktadır.

5.4. Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında sentezlenen dietilaminoetilakrilamid bazlı kopolimerler RAFT tekniği ile sentezlenmiştir. İkinci monomer olarak akrilik asit ve metakrilik asit kullanılmıştır. Homopolimer sentezindeki gibi AIBN radikal başlatıcı ve S-1-Dodesil-S'-(R,R'-dimetil-R''-asetik asit)tritiokarbonat (RAFT ajanı) zincir transfer ajanı olarak kullanılmış ve reaksiyonlar dioksan içerisinde 70 °C'de gerçekleştirilmiştir.

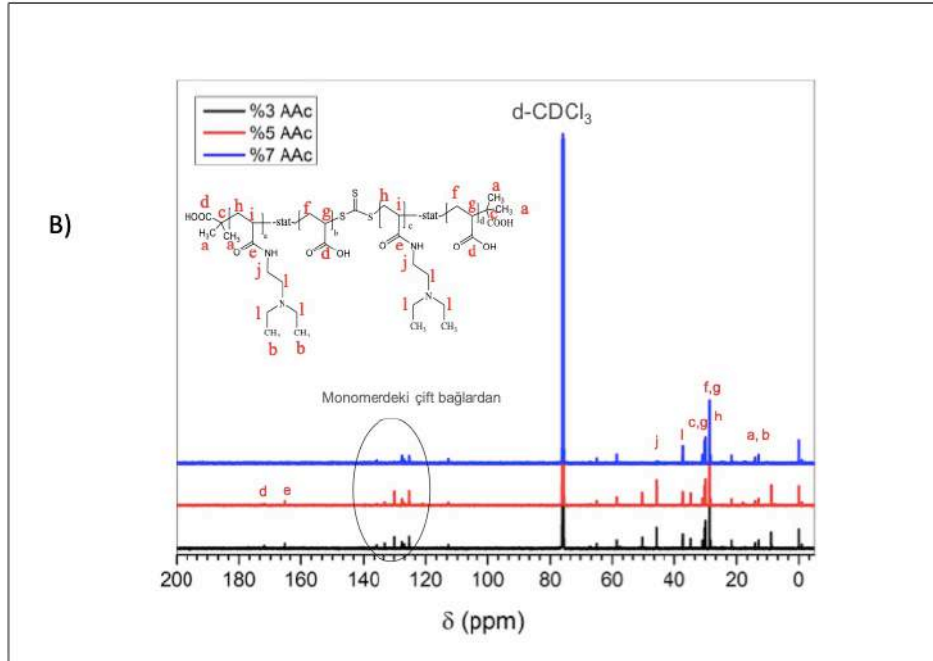
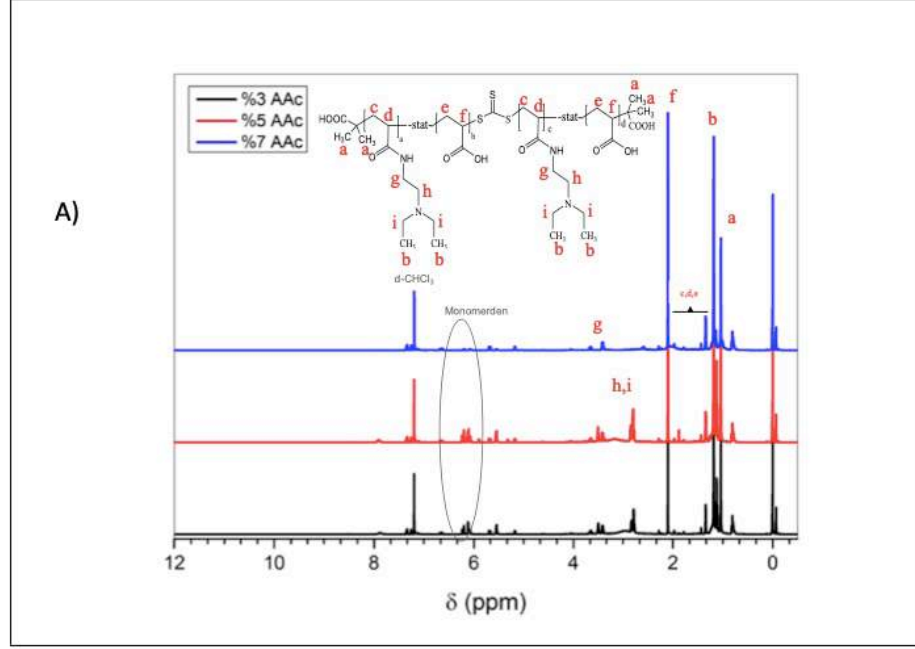


Şekil 5.10: P(DEAEAM-co-AAC) polimerlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 5.10'da molce %3, %5, %7 ve %10 molce AAC içeren P(DEAEAM-co-AAC) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları gösterilmiş ve kimyasal yapıdaki bazı önemli gruplara karşılık gelen (O-H (RAFT ajanından ve AAC'ten) gerilmesi, N-H gerilmesi, C-H alifatik gerilmeleri, 3 tane C=O (RAFT ajanı, -COOH ve -CONH) gerilmeleri, C=C gerilmesi, N-H deformasyonu) şekil 5.10'da işaretlenmiştir.

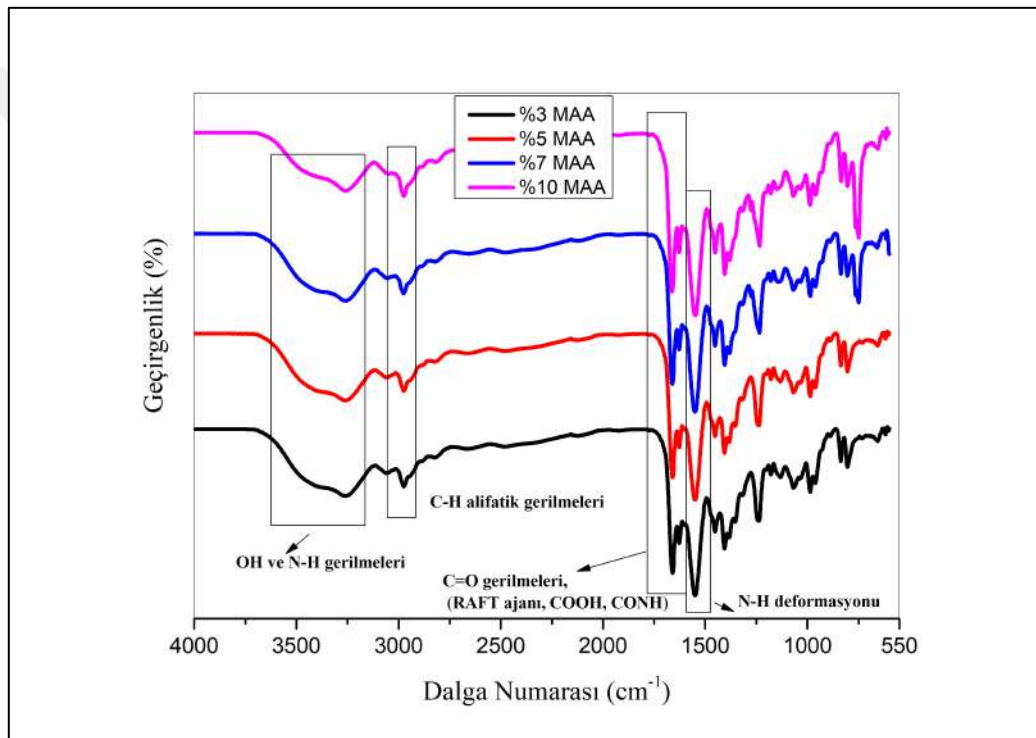
DEAEAM monomerinin spektrumunda 1584 cm^{-1} görünen ve C=C gerilmesine ait olan bantın AAC içeren kopolimerinin FT-IR

spektrumlarında görünmemesi bu bağın açılarak polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.11: P(DEAEAM-co-AAc) polimerlerinin ^1H NMR (a) ve ^{13}C NMR spektrumları (b)

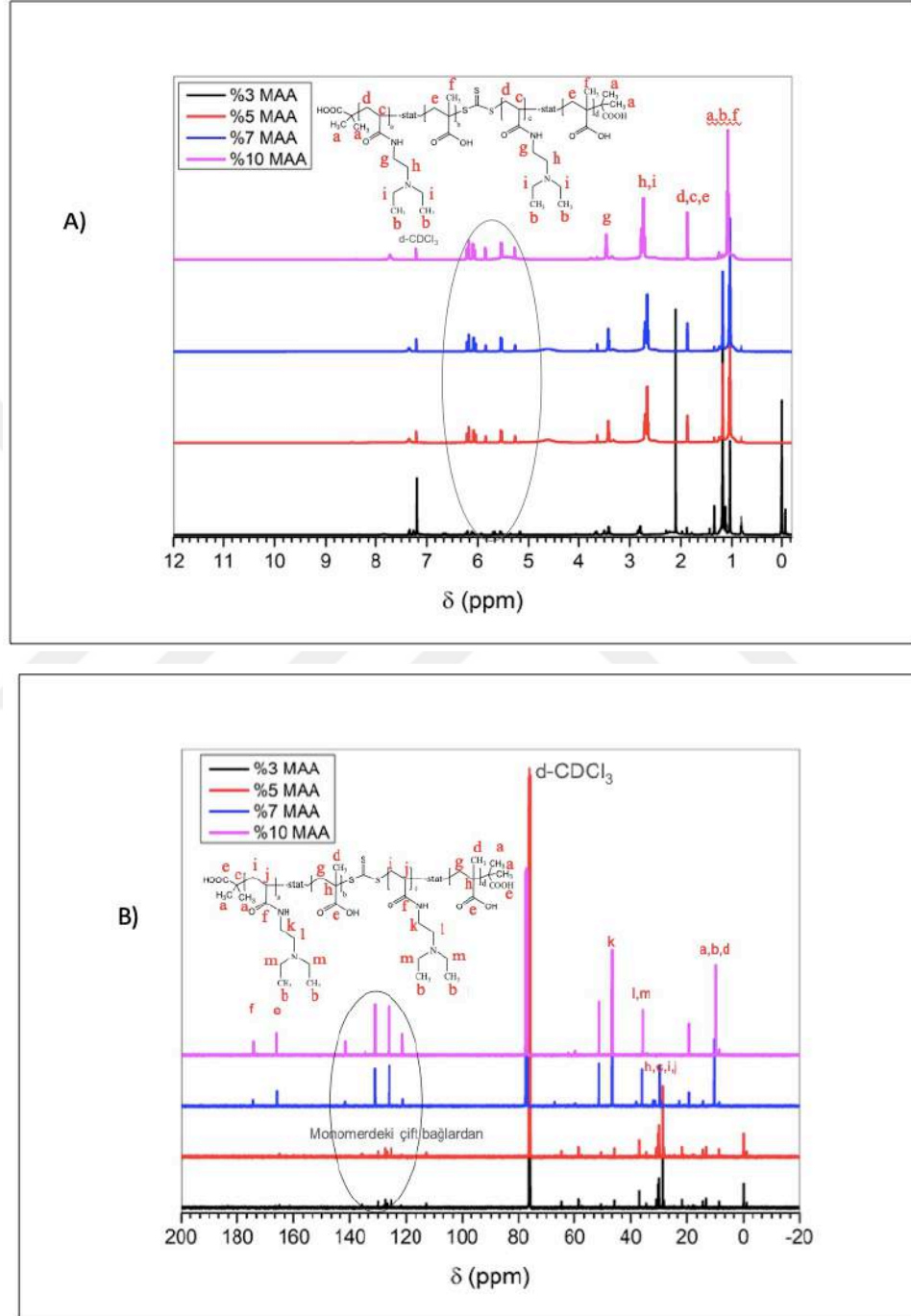
Şekil 5.11’de AAc içeren kopolimerlerin d- CDCl_3 içindeki ^1H NMR (A) ve ^{13}C NMR’ (B) spektrumları gösterilmiştir. Tüm prtoton ve carbonlara ait pikler şekil üzerinde işaretlenmiştir. Hopolimerdeki gibi ^1H NMR’ında 6.33-6.07 ppm arasında ve ^{13}C NMR’ında 137-123 ppm arasında bulunan piklerin polimerler içinde kalmış monomerden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR sonuçları göre AAc içeren kopolimerler başarı ile sentezlenmiştir ancak içlerinde eser miktarda monomer kalıntısı bulunmaktadır.



Şekil 5.12: P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları

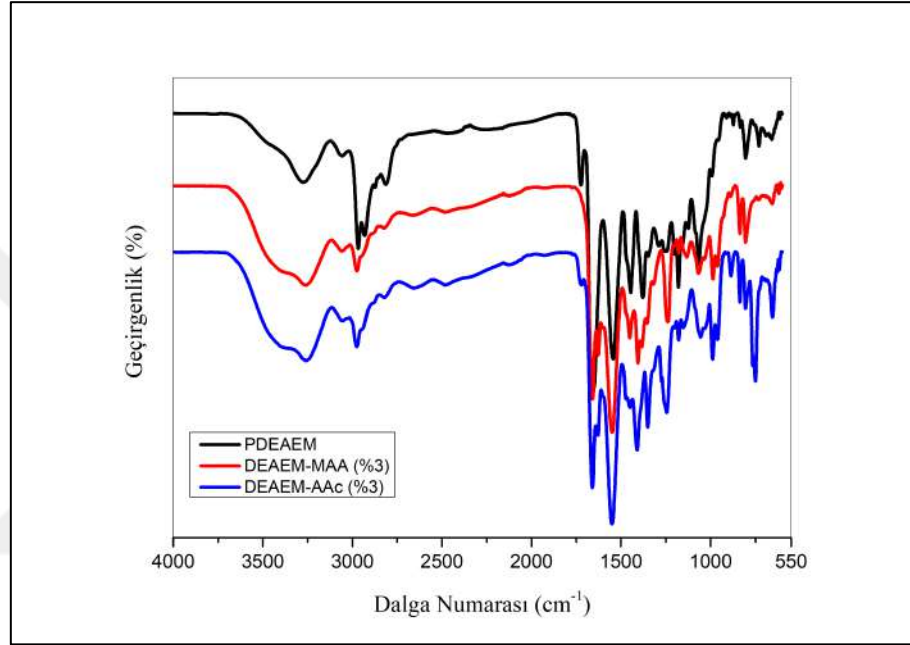
Şekil 5.12’de molce %3, %5, %7 ve %10 MAA içeren P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları gösterilmiş ve kimyasal yapıdaki bazı önemli gruplara karşılık gelen (O-H (RAFT ajanından ve MAA’ten) gerilmesi, N-H gerilmesi, C-H alifatik gerilmeleri, 3 tane C=O (RAFT ajanı, -COOH ve -CONH) gerilmeleri, C=C gerilmesi, N-H deformasyonu) şekil 5.10’da işaretlenmiştir. DEAEAM monomerinin spektrumunda 1584 cm^{-1} görünen ve C=C gerilmesine ait

olan bantın MAA içeren kopolimerinin FT-IR spektrumlarında görünmemesi bu bağın açılarak polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir



Şekil 5.13: P(DEAEAM-co-MAA) polimerlerinin ^1H NMR (a) ve ^{13}C NMR spektrumları (b)

Şekil 5.13’da MAA içeren kopolimerlerin d-CDCl₃ içindeki ¹H NMR (A) ve ¹³C NMR’ (B) spektrumları gösterilmiştir. Tüm prtoton ve carbonlara ait pikler şekil üzerinde işareetlenmiştir. Hopolimerdeki gibi ¹H NMR’ında 6.3-5.91 ppm arasında ve ¹³C NMR’ında 132-122 ppm arasında bunulan piklerin polimerler içinde kalmış monomerden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR, ¹H ve ¹³C NMR sonuçları göre MAA içeren kopolimerler başarı ile sentezlenmiştir ancak içlerinde eser miktarda monomer kalıntısı bulunmaktadır.

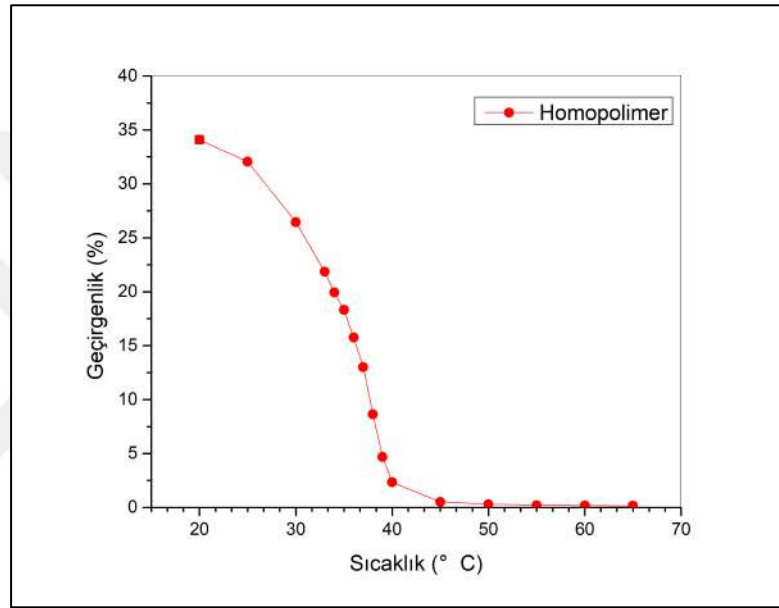


Şekil 5.14: PDEAEAM, P(DEAEAM-co-AAc) ve P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 5.14’de PDEAEAM homopolimerinin ve molce %3 AAc ve MAA içeren kopolimerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Homopolimerde yalnızca RAFT ajanından gelen –OH gerilmesi varken, kopolimerde ek olarak AAc ve MAA’dan de kaynaklanan –OH gerilmesinin görülmesi 3600-3300 cm⁻¹ arasındaki bandın genişlemesine neden olmaktadır. DEAEAM monomerinin spektrumunda 1584 cm⁻¹ görünen ve C=C gerilmesine ait olan tüm FT-IR spektrumun larında görünmemesi bu bağın açılarak polimerleşmelerin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.

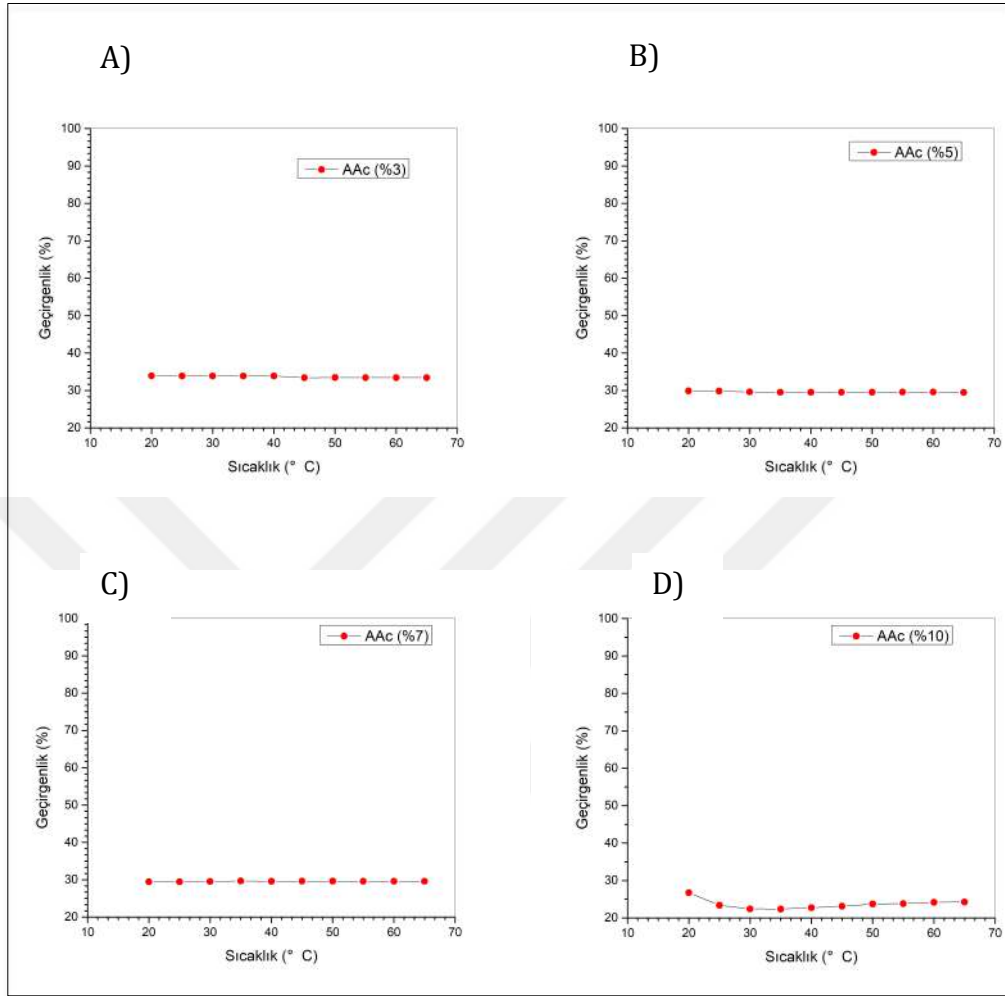
5.5. Homopolimer ve Kopolimerlerin Sıcaklığa Karşı Davranışlarının UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi

Bu tez kapsamında sentezlenen polimerlerin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlar UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Bunun için suda çözünmüş (%1 wt) polimer örneklerinin üzerine üzerine 400 nm dalga boyuna sahip (görünür ışık bölgesi) bir ışın demeti gönderilmiş, örnekten geçen ışının şiddeti sıcaklığa değişimine göre saptanmış (20-65 °C) ve örneklerin alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) tespit edilmeye çalışılmıştır.



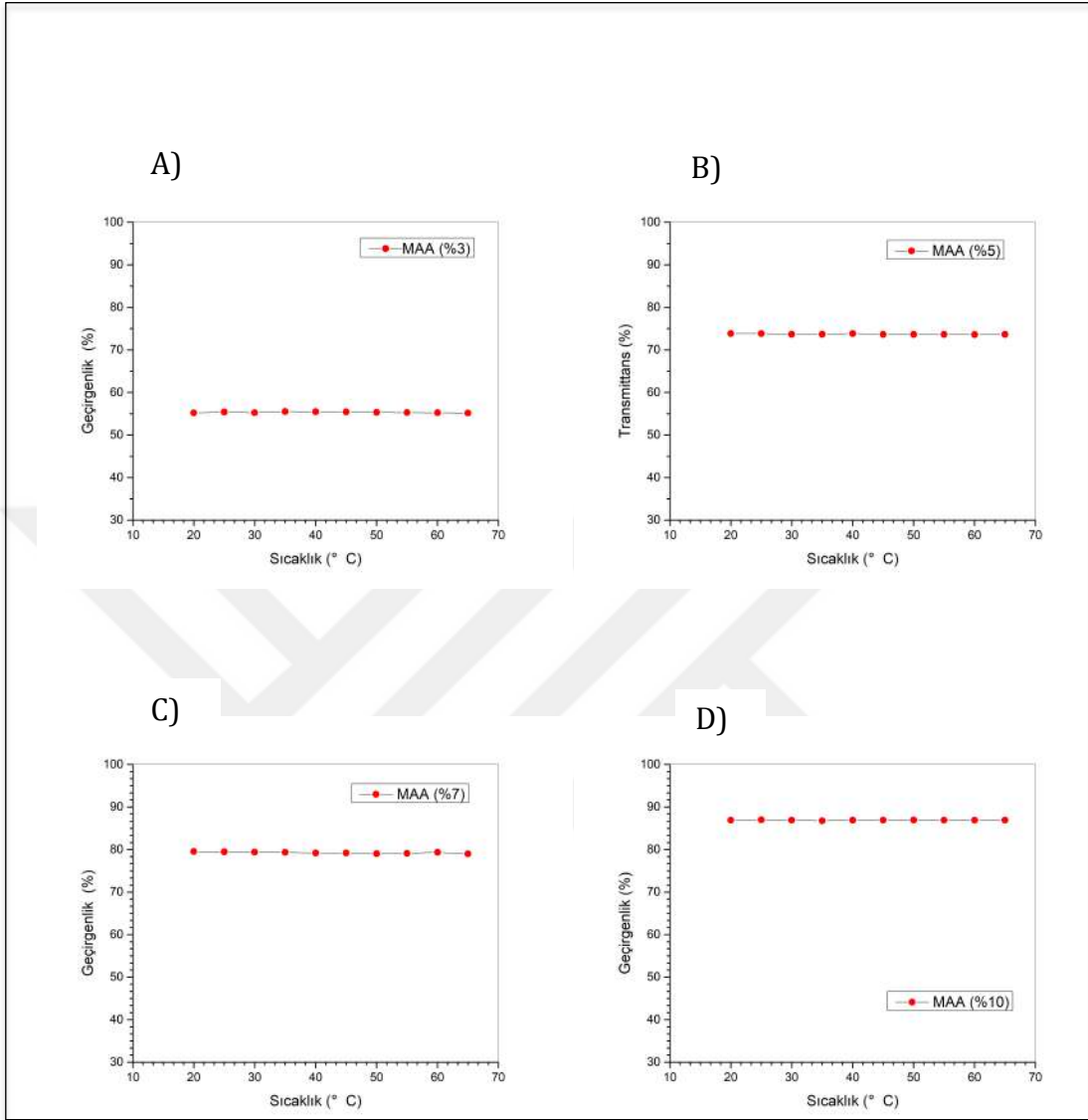
Şekil 5.15: PDEAEAM homopolimer çözelsinin 400 nm’de sıcaklığa karşı geçirgenlik değişimi (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır)

Şekil 5.15’de PDEAEAM homopolier çözeltisinin (%1 wt) sıcaklığa karşı geçirgenliğindeki değişim görülmektedir. Sıcaklık arttıkça geçirgenliğin yavaş yavaş düştüğü ve yaklaşık olarak 40 °C civarında ise geçirgenliğin %0 olduğu tespit edilmiştir. Malzemenin çözünürlüğü düşmüş yani polimer çözeltisi artık jelleşmeye başlamıştır. Şekil 5.15’ten PDEAEAM homopolimerinin geçirgenliğinin 30 °C ‘de yavaşça azalmaya başladığı 36 °C’de ise azalmanın en keskin olarak görüldüğü saptanmıştır. Yani polimer 36 °C’de LCST, 30 °C’de ise bulutlanma noktası görülmektedir. ..



Şekil 5.16: a) %3 b) %5 c) %7 ve d) %10 Akrilik asit içeren kopolimerlerin 400 nm’de sıcaklığa karşı geçirgenlik değişimleri (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır)

Şekil 5.16’da AAc içeren kopolimer çözeltilerinin (%1 wt) sıcaklığa karşı geçirgenliğindeki değişimler görülmektedir. Sıcaklık arttıkça geçirgenliklerinde hiçbir değişim olmamaktadır, AAc içeren kopolimerin AAc %’sine bağlı olmaksızın LCST sıcaklığı göstermediği tespit edilmiştir.



Şekil 5.17: a) %3 b) %5 c) %7 ve d) %10 metakrilik asit içeren kopolimerlerin 400 nm’de sıcaklığa karşı geçirgenlik değişimleri (ölçümler UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır)

Şekil 5.17’de MAA içeren kopolimer çözeltilerinin (%1 wt) sıcaklığa karşı geçirgenliğindeki değişimler görülmektedir. Sıcaklık arttıkça geçirgenliklerinde hiçbir değişim olmamaktadır, MAA içeren kopolimerin MAA %’sine bağlı olmaksızın LCST sıcaklığı göstermediği tespit edilmiştir. MAA yüzdesi arttıkça polimer çözeltilerinin geçirgenliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

Homopolimere suda çözünen ve komonomerler (akrilik asit ve metakrilik asit) eklenildiğinde kopolimerlerin LCST davranışı göstermediği saptanmıştır. Bunun nedeninin suda çözünen komonomerlerin ilavesi hidrojen bağlarını kırmak için gerekli enerjini yükseltmesi olduğu düşünülmektedir. Yani polimerin LCST göstermesi için belirli bir sıcaklıkta entropik bobinden globüle geçişe uğraması temel olarak beklenen durumdur. Termal olarak kontrol edilen çözünme/çözünmeme geçişi, Gibbs serbest enerji denklemi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ile anlaşılabilir. Suda çözünen komonomerlerin ilavesi ile su molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşumu nedeniyle karıştırma entalpisi negatiftir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, LCST'ye yakın bir sıcaklıkta hidrojen bağlarının bozulduğu takdirde yani $T > LCST$ 'de, hidrojen bağının endotermik kırılması, entalpik terimi daha az negatif hale getirmesinin entropi kazancı, entropik terimi $T\Delta S$ baskın hale getirmesi ve bunun da demiksaj (demixing) ve faz ayrılmasına yol açmasına başka bir tabirle polimerin LCST göstereceğine işarettir. Suda çözününen komonomer ilavesi ile bu hidrojen bağlarının kırılması için gerekli enerjinin çok yükselmesi, karıştırma entalpisinin negatifte kalmasına dolayısıyla sentezlenen polimerin LCST davranışı göstermemesine neden olmuştur. Yine suda çözünen komonomerlerin iyonlaşması LCST davranışını etkileyen önemli faktörlerden biridir. [Shibayama et. al. 1996] Suda çözünen iyonların komonomerleşmesi karıştırma entalpisini arttıracak, daha yüksek sıcaklıklara çıkılsa dahi polimerin LCST göstermesi için gerekli olan karıştırma entalpisini sağlanamayacağı ve dolayısıyla entropi kazancının istenilen düzeyde olmadığından faz ayrılması göstermediğine başka bir deyişle polimerin LCST göstermediğine işarettir. Tüm bunlarla birlikte beklendiği gibi, -OH, -NH₂ gibi çözünür yan gruplar LCST'yi artırma eğilimindedir. Fakat bu grupların LCST'nin baskılanması üzerinde etkisi diğer belirtilen nedenler kadar baskın değildir. [George Pasparakis et al., 2020]

5.6. Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Hesaplanması

Suda çözünen bazı polimerlerin kollodial parçacıklar oluşturduğu ve bu nedenle GPC’de sonuç vermeyebileceği literatürde bilinen bir gerçeklik. Söz konusu polimerlerde de aynı sonuçla karşılaşmış ve tam, net bir GPC verisi alınamamıştır. (GPC verileri Ek-2’de bulunmaktadır) Bu nedenle, polimerler RAFT polimerizasyonla sentezlendiği için şekil 5.1’deki formül kullanılarak sayıca ortalama molekül kütleleri (M_n) teorik olarak hesaplanmıştır.

$$M_{n_{polimer}} = \frac{[Monomer] \times M_{monomer}}{[RAFT]_0} \times \text{Dönüşüm (\%)} + M_{n_{RAFT}} \quad (5.1)$$

Polimer	Sayıca Ortalama Molekül Kütle
Homopolimer	13868 g/mol
PDEAEAM + %3 AAc	14045 g/mol
PDEAEAM + % 5 AAc	14279 g/mol
PDEAEAM + %7 AAc	14384 g/mol
PDEAEAM + %10 AAc	14556 g/mol
PDEAEAM + %3 MAA	14121 g/mol
PDEAEAM + %5 MAA	14318 g/mol
PDEAEAM + %7 MAA	14456 g/mol
PDEAEAM + %10 MAA	14601 g/mol

Tablo 5.1: Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin teorik olarak hesaplanan sayıca ortalama molekül kütleleri (M_n)

6. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında DEAEAM bazlı homopolimer ve akrilik asit ve metakrilik asit (molce% 3, % 5, %7 ve %10) içeren kopolimerler Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT)(Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer) polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Aynı zamanda DEAEAM monomeri ve RAFT ajanı’da literature göre sentezlenmiştir. Tüm sentezlenen malzemelerin kimyasal yapıları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. DEAEAM bazlı polimer sentezinde RAFT tekniği kullanılmasına rağmen verimin çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu verim düşüklüğü sebebiyle çok az miktarlarda polimerler elde edilebilmiş ve polimerler ekstra bir temizleme prosesine tabii tutulamamıştır. Zaten polimerler içindeki monomer kaynaklı safsızlıklar NMR ölçümlerinde de görülmüştür.

Söz konusu homopolimer literatürdeki tek makalede, toz formunda olduğu belirtilmesine rağmen bizim sentezlerimizde jelimsi (yapışkan katı formdadır.) Molekül kütlesini arttırıp daha sert ve kırılğan polimerler elde edebilmek için 4 saat, 8 saat, 12 saat, 24 saat, 48 saat ve 72 saat süren toplam 80 üzerinde sentez başarıyla yapılmış, ¹H NMR ve ¹³C NMR analizleriyle doğru şekilde yapıldığı ispatlanmıştır. Sentezlenen polimerler yapışkan katı formda elde edilmiştir. Sentez süresi 24 saat üzerine çıktığında PDI’nın çok yüksek sayılara çıkacağı öngörüldüğünden, ve bu şekilde sentezlenen polimerler hiç bir şekilde homojen özellik göstermeyeceklerinden bu tezde sadece 24 saatte sentezlenen polimerler kullanılmıştır.

Yapılan UV-Vis spektroskopisinde PDEAEAM homopolimerinin LCST’si 36 °C olarak tespit edilmiştir ve bu değer literatürde elde edilen değerle aynıdır. Literatüre göre P(NIPAAm) polimerinin akrilik asit ile kopolimerizasyonu sonucunda LCST’si yükselmesine rağmen bu tezde farklı akrilik asit ve metakrilik asit oranları ile sentezlenen hiç bir P(DEAEAM-co-AAc) ve P(DEAEAM-co-MAA) kopolimerlerin LCST’si tespit edilememiştir. Bunun nedeni, suda çözünen komonomerlerin (akrilik asit, metakrilik asit) hidrojen bağlarının kırılması için gerekli enerjiyi yükseltmesi, ayrıca yine suda çözünen komonomerlerin iyonlaşması nedeniyle LCST davranışı için gerekli karıştırma entalpisinin çok yükselmesi dolayısıyla polimerin LCST davranışının baskılanmasıdır.

Suda çözünen bazı polimerlerin GPC ile sonuç vermediği literatürde örnekleri olduğu üzere, bizim polimerimiz de GPC’de bir sonuç vermemiştir. Sayıca ortalama molekül kütleler (M_n) teorik olarak hesaplanmıştır. Akrilik asit ve metakrilik asit miktarı arttıkça polimerin değerinin arttığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu tezde temel olarak PDEAEAM homopolimerinin LCST davranışı göstermesine karşın vinilik asitlerle yapılan kopolimerlerinin LCST davranışı göstermediği yani kopolimerlerin sıcaklığa duyarsız hale geldiği anlaşılmıştır.

Bu tezin devamında sentezlenen polimerlerin saflaştırılması ve elde edilen polimerlerin veriminin arttırılması üzerine çalışmalar yapılacaktır. Sentezlenen polimerlerin molekül kütle tayini için farklı alan akış fraksiyonlaması (Field flow fractionation (FFF)’nın kullanılması düşünülmektedir. Aynı zamanda sentezlenen polimerlerin farklı polimer konsantrasyonu ve farklı pH’larda sıcaklığa karşı gösterdiği tepkiler incelenecektir.

KAYNAKLAR

Schattling P. Jochum F. D, Theato P., (2013) “Multi-Stimuli Responsive Polymers – The All-in-One Talents”, *Polymer Chemistry*, (5), 25-36.

Roy, D., Brooks, W. L. A., Sumerlin, B. S., (2013) “New Directions in Thermoresponsive Polymers” *Chemical Society Review*, (42), 7214–7243.

Song Z., Wang K., Gao C., Wang S. Zhang W. (2016), A New Thermo-, pH-, CO₂–Responsive Homopolymer of Poly[N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide]: Is the Diethylamino Group Underestimated?, *Macromolecules*, (49), 162-171.

Fang J., Bian F., Shen W., (2008) “A Study on Solution Properties of Poly(N,N-diethylacrylamide-co-acrylic acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, (110), 3373–3378.

Idziak I., Avoce D., Lessard D., Gravel D., Zhu X. X., (1999) “Thermosensitivity of Aqueous Solutions of Poly(N,N-diethylacrylamide),” *Macromolecules*, (32) 1260-1263.

Zenqing L., Guan J. (2011), “Thermosensitive Hydrogels for Drug Delivery”, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 8, (8), 991-1007.

Yuk S. H., Cho S. H., Lee S. H, (1997), ”pH/Temperature-Responsive Polymer Composed of Poly((N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-ethylacrylamide)”, *Macromolecules* (30), 6856-6859.

Gandhi A., Paul A., Sen S. O., Sen K. K, (2015) Studies on Thermoresponsive Polymers: Phase behaviour, Drug Delivery and Biomedical Applications, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, (10), 99 – 107.

Klouda L., Mikos A. G., (2007), Thermoresponsive Hydrogels in Biomedical Applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, (68), 34-45.

Tanaka T., (1978), “Collapse of Gels and the Critical Endpoint.”, *Physical Review Letters* 40, 820-823.

Taylor M. J., Tomlins P., Sahota T. S., (2017), Thermoresponsive Gels, *Gels*, (3), 4.

Roskamp R. F. (2009), “Functional Hydrogels”, *Doktora Tezi*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Schacht E. H., (2004), “Polymer Chemistry and Hydrogel Systems.”, *Journal of Physics: Conference Series*, 3, 22–28, Gent, Belgium, 13-16 September.

Madduma-Bandarage U.S.K, Madihally S. V., (2020), “Synthetic Hydrogels: Synthesis, Novel Trends, and Applications”, *Journal of Applied Science*, (138), 19, 50376.

Montero A., Valencia L., Corrales R., Jorcano J. L., Valesco D., (2019), “Smart Polymer Gels: Properties, Synthesis, and Applications” In: Aguilar M. R., Román J. S., Editors, “Smart polymers and their applications”, Second Edition, Elsevier.

Suntornnond R., An J., Chua C. K., Bioprinting of Thermoresponsive Hydrogels for Next Generation Tissue Engineering: A Review, (2016), *Macromolecular Materials and Engineering*, (302) 1, 1-15.

Franzin, C.M.; Macdonald, P.M.; Polozova, A.; Winnik, F.M. (1998) Destabilization of Cationic Lipid Vesicles by an Anionic Hydrophobically Modified Poly(*N*-isopropylacrylamide) Copolymer: A Solid-State ³¹P NMR and ²H NMR Study. *Biochim. Biophys.*, (1415), 219–234.

Qin, S.; Geng, Y.; Discher, D.E.; Yang, S., (2006) Temperature-Controlled Assembly and Release from Polymer Vesicles of Poly(ethylene oxide)-block-Poly(*N*-isopropylacrylamide). *Adv. Mater.*, (18), 2905–2909.

Chu, L.-Y.; Park, S.-H.; Yamaguchi, T.; Nakao, S.-I. (2001), Preparation of Thermo-Responsive Core-shell Microcapsules with a Porous Membrane And Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gates. *Journal Membrane. Science*, (192), 27–39.

Choi, S.; Choi, B.-C.; Xue, C.; Leckband, D., (2012), Protein Adsorption Mechanisms Determine the Efficiency of Thermally Controlled Cell Adhesion on Poly(*N*-isopropyl acrylamide) Brushes. *Biomacromolecules*, (14), 92–100.

Kanazawa, H.; Yamamoto, K.; Matsushima, Y.; Takai, N.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Okano, T., (1996), Temperature-Responsive Chromatography Using Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Modified Silica. *Anal. Chem.*, 68, 100–105.

Feil H., Bae H., Feijen N., Kim’j, S. W., (1993), “Effect of Comonomer Hydrophilicity and Ionization on the Lower Critical Solution Temperature of *N*-Isopropylacrylamide Copolymers.”, *Macromolecules*, 26, 2496-2500.

Yang, J.; Yamato, M.; Kohno, C.; Nishimoto, A.; Sekine, H.; Fukai, F.; Okano, T. (2005) Cell Sheet Engineering: Recreating Tissues Without Biodegradable Scaffolds. *Biomaterials*, (26), 6415–6422.

Nagase, K.; Kobayashi, J.; Okano, T. Temperature-Responsive Intelligent Interfaces for Biomolecular Separation and Cell Sheet Engineering. *J. R. Soc. Interface* (2009), 6, 293–309.

Jedhav S. A., Brunella V., Miletto I., Berlier G., Scalarone D., (2016) “Synthesis of Poly(*N*-isopropylacrylamide) by Distillation Precipitation Polymerization and Quantitative Grafting on Mesoporous Silica”, *Journal of Applied Polymer Science*, (113) 44, 1-8.

Weng Y., Ding Y., Zhang G., (2006), “Microcalorimetric Investigation on the Lower Critical Solution Temperature Behavior of *N*-Isopropylacrylamide-*co*- Acrylic Acid Copolymer in Aqueous Solution”, *The Journal of Physical Chemistry B*, (110) 24, 11813-11817.

N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, (2000) "Hydrogels in pharmaceutical formulations," *European Journal Pharmaceutics Biopharmaceutics*. (50) 27–46.

L. Li, H. Shan, C.Y. Yue, Y.C. Lam, K.C. Tam, X. Hu, (2002) "Thermally Induced Association and Dissociation of Methylcellulose in Aqueous Solutions," *Langmuir* (18)7291–7298.

Y.Y. Liu, Y.H. Shao, J. Lü, (2006) "Preparation, Properties and Controlled Release Behaviors of pH-Induced Thermosensitive Amphiphilic Gels, *Biomaterials* "(27) 4016–4024.

X. Yin, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, (2006) "Poly(N-isopropylacrylamide-co-propylacrylic acid) Copolymers That Respond Sharply to tTemperature and pH", *Biomacromolecules* 7 1381–1385.

Dietrich Braun, (2009) "Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes" *International Journal of Polymer* (2009), 893234,1-10.

Matyjaszewski K., Davis T. P, (2002) *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.

Jenkins A.D, Jones R. G., Moad G., (2010) "Terminology for Reversible-Deactivation Radical Polymerization Previously Called "Controlled" Radical or "Living" Radical Polymerization", *Pure and Applied Chemistry* (82) 2.

Szwarc M., (1956) "Living Polymers", *Nature*, (178) 1168-1169.

Solomon D., Rizzardo E., Cacioli P., "Polymerization Process and Polymers Produced Thearapy" *US Panent*, US4581429.

Perrier S., (2017) "50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide" *Macromolecules* (50), 19, 7433-7447

Barner-Kowollik C., Perrier S. (2008), *The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization*, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* (46) 17, 5715-5723.

Perrier S., Takolpuckdee P., Mars CA., (2005), "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: End Group Modification For Functionalized Polymers and Chain Transfer Agent Recovery", *Macromolecules*, (38), 6, 2033-2036.

Moad G., Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S. H., (2003) "Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerization," *American Chemical Society*, (36), 520-535.

Buback M., (2021) *Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerizations*, *RAFT Polymerizations Methods, Synthesis and Applications* (2), 4.

Moad G., Chiefari J., Mayadunne R. T. A, Moad C. L., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H, (2002), "Initiating Free Radical Polymerization", *Macromolecular Symposia*, (182), 1, 65-80.

Hendi A., Hassan M. U., Elsherif M., Alqattan B., Park S., Yetisen A. K., Butt H., (2020), "Healthcare applications of pH-sensitive hydrogel-based devices: A review.", *International Journal of Nanomedicine*, (15), 3887–3901.

Hoffman A. S., (1995) "Intelligent" Polymers in Medicine and Biotechnology, *Artificial Organs*, (19), 458–467.

Pasparakis G., Tsitsilianis C., (2020) "LCST polymers: Thermoresponsive nanostructured assemblies towards bioapplications", *Polymer*, (211).

Heyda J., Soll S., Yuan J., Dzubiella J., (2013) Thermodynamic Description of the LCST of Charged Thermoresponsive Copolymers, *Macromolecules*, (6), 2096–2102

Zhao C., Ma Z., Zhu X.X. (2019), Rational Design of Thermoresponsive Polymers in Aqueous Solutions: A Thermodynamics Map, *Progress in Polymer Science* 90 (2019) 269–291.

Ferreira N. N., Ferreira L. M. B, Cardoso V. M. O, Boni F.I, Souza A. L .R, Gremiao M. P. D, (2018), "Recent Advances in Smart Hydrogels for Biomedical Applications: From self- Assembly to Functional Approaches " *European Polymer Journal* (99), 117-133.

Shibayama M., Ikkai F., Inamoto S., Nomura S., Han C. C.(1996), "pH and Salt Concentration Dependence of the Microstructure of Poly(N isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Gels", *The Journal of Chemical Physics*, (105) 4358.

Lai J. T, Filla D., Shea R., (2002), "Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents", *Macromolecules*, (34), 6754-6756.

Liang J., Shan G., Pan P., (2017) "Aqueous RAFT Polymerization of Acrylamide: A Convenient Method for Polyacrylamide with Narrow Molecular Weight Distribution", *Chinese Journal of Polymer Science* (35), 1, 123–129.

ÖZGEÇMİŞ

Selim DURANAY, 2011-2018 yılları arasında Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde eğitim aldı. Lisans eğitimini başarıyla tamamladıktan sonra Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında lisansüstü eğitimine başladı. 2018 yılından itibaren bu anabilim dalında eğitim görmektedir.



EKLER

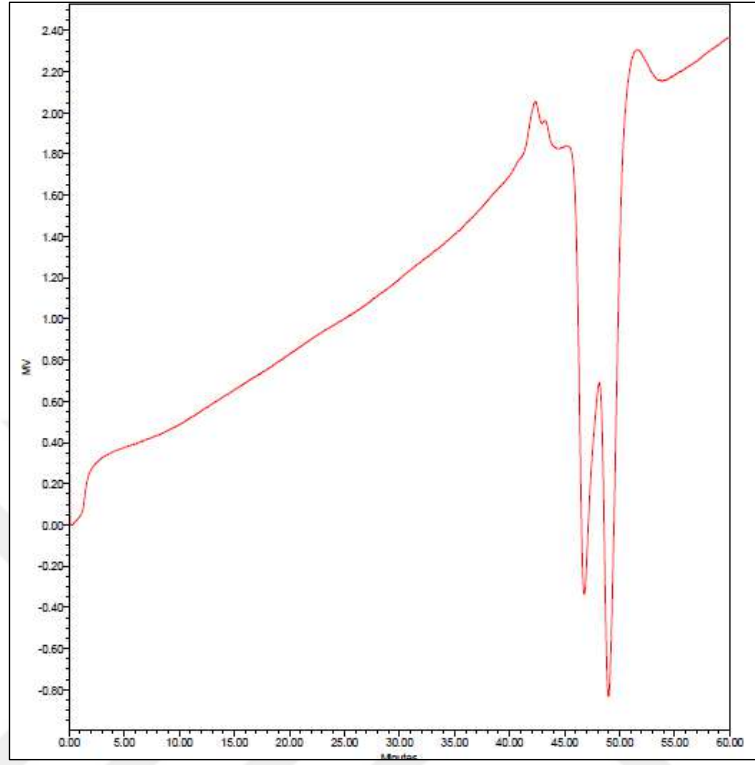
Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Duranay S., Topçuoğlu K., Anaç Şakır İ., (2021), “Dietil Amino Etil Akrilamid Bazlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, 33. Ulusal Kimya Kongresi, 253, Online, 7-9 Ekim.

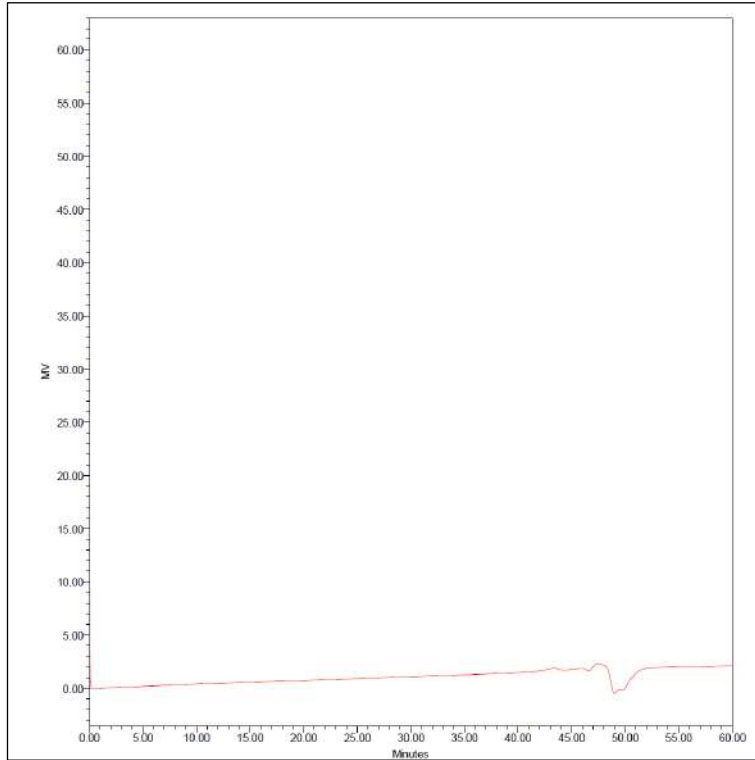
Duranay S., Anaç Şakır İ. (2021) “(2-Dietilamino Etil Akrilamid) Bazlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, GTÜ 5. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Online, 10 Haziran



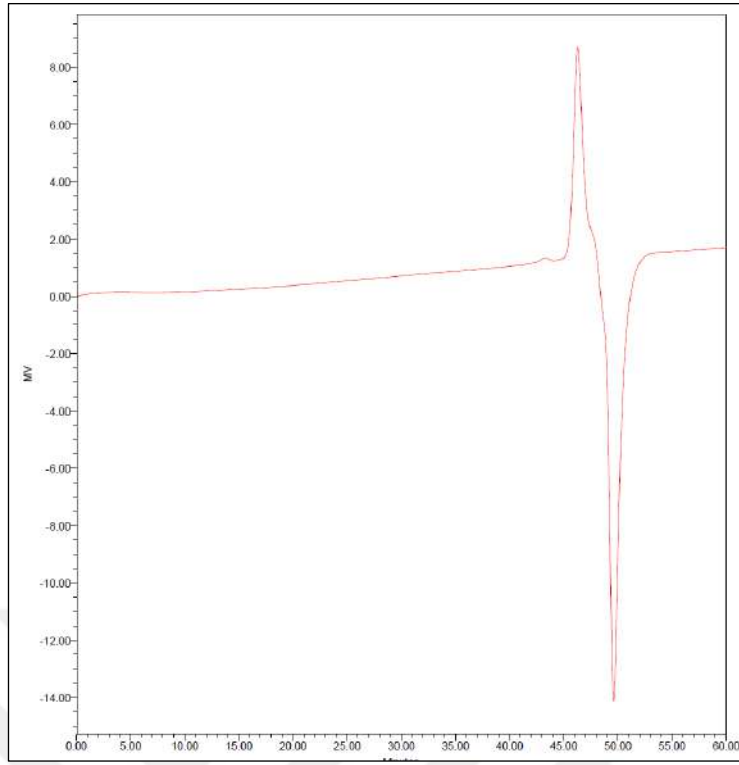
Polimerlerin GPC sonuçları



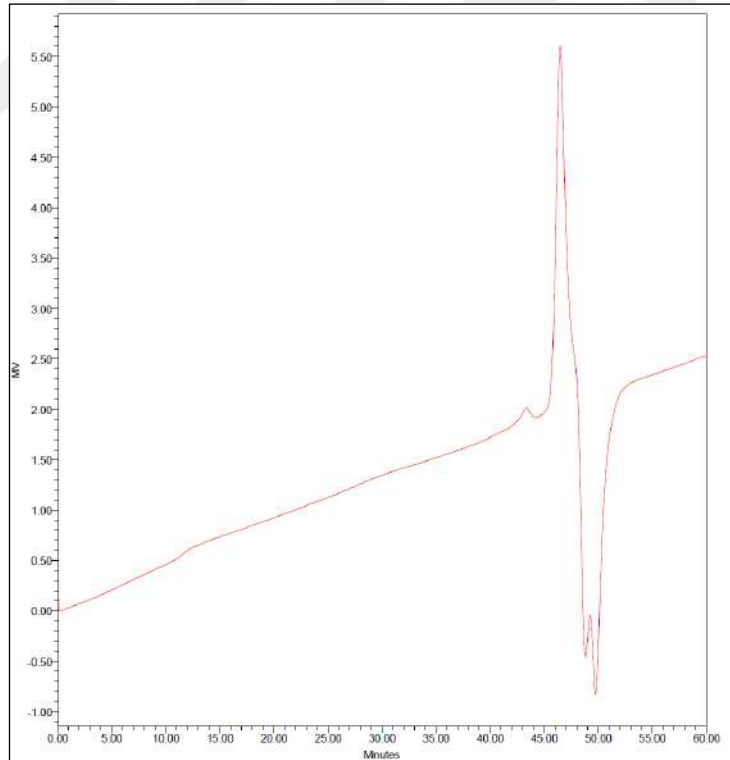
Şekil B.1: PDEAEAM homopolimerinin GPC spektrumu



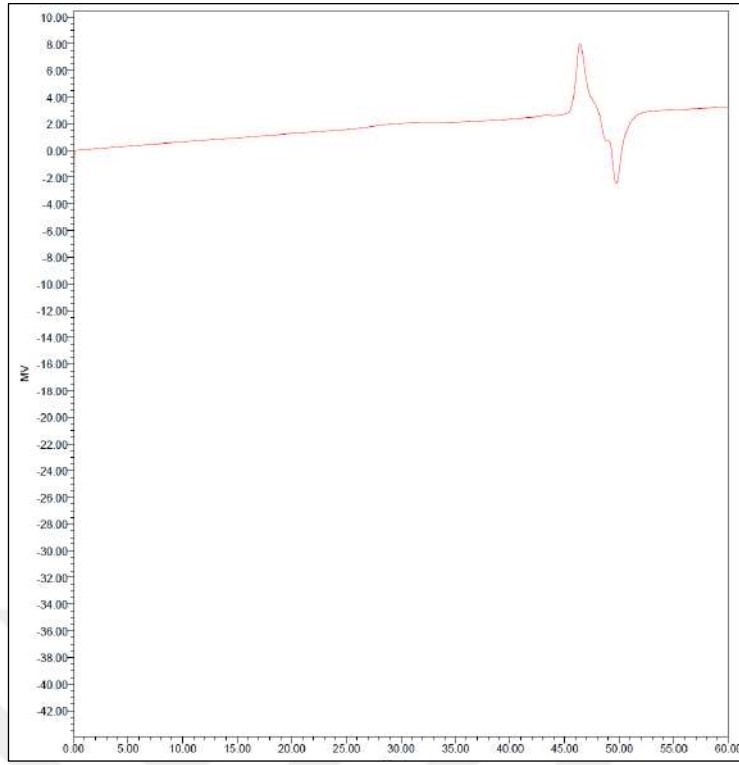
Şekil B.2: % 3 AAC içeren kopolimerin GPC spektrumu



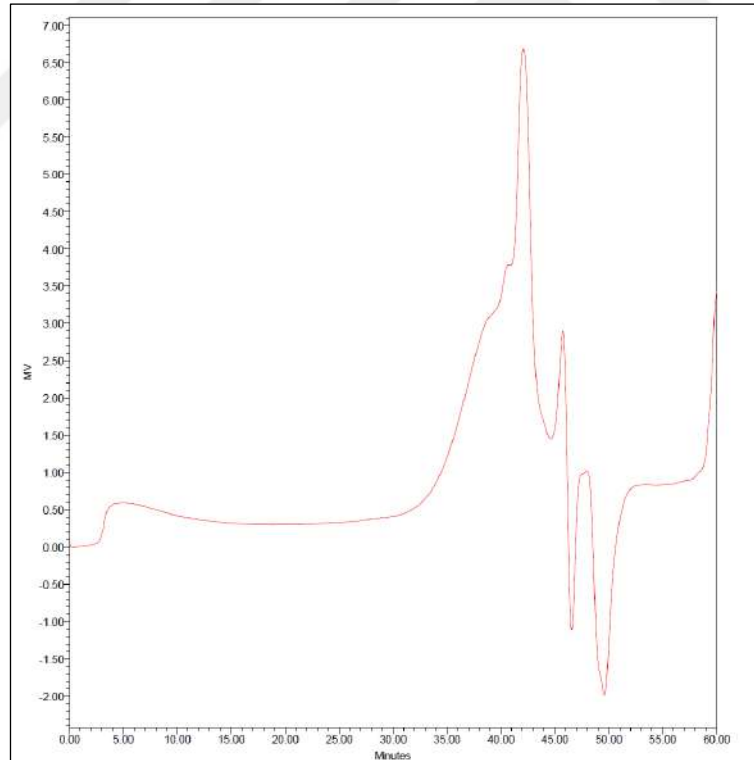
Şekil B.3: % 5 AAc içeren kopolimerin GPC spektrumu



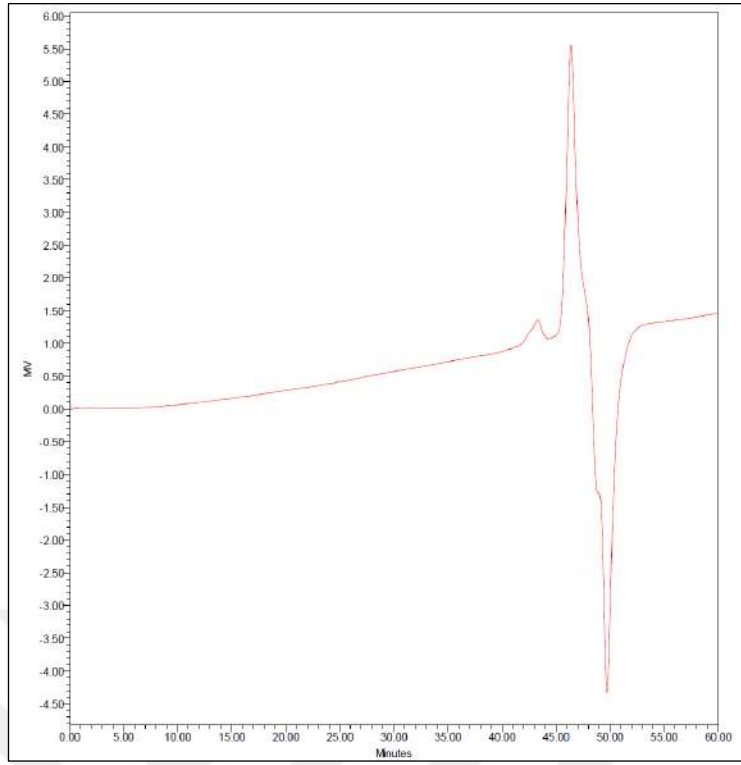
Şekil B.4: % 7 AAc içeren kopolimerin GPC spektrumu



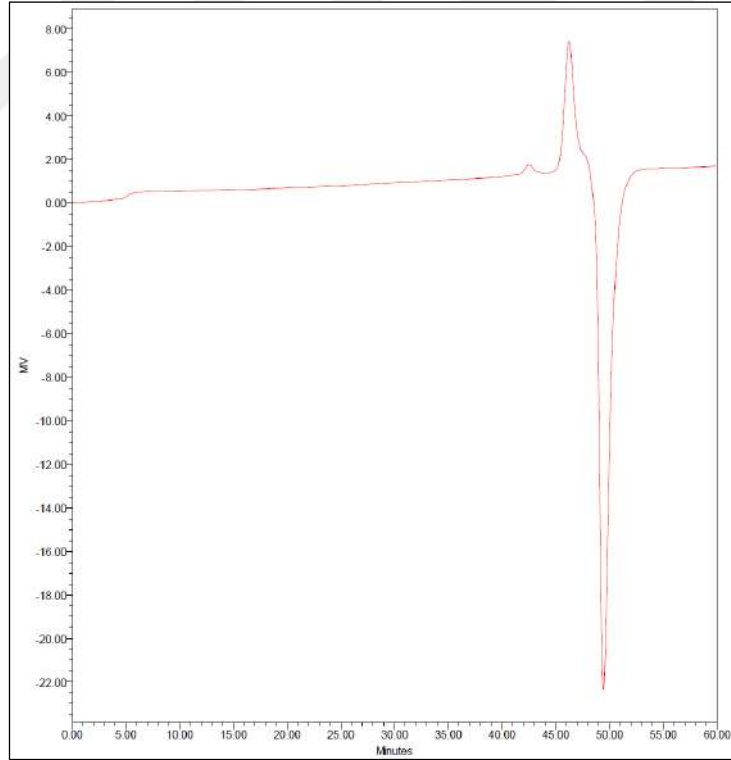
Şekil B.5: % 10 AAc içeren kopolimerin GPC spektrumu



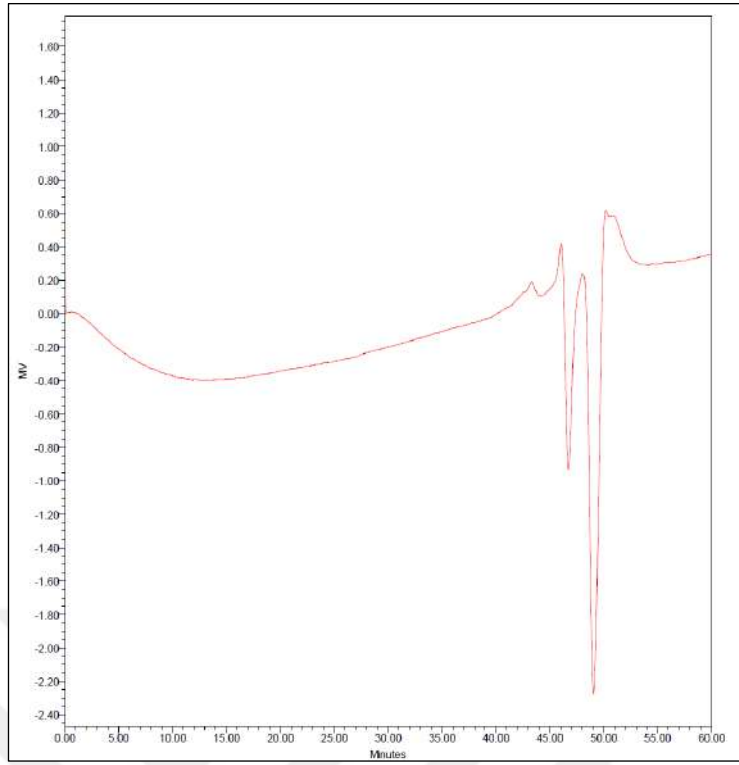
Şekil B.6: % 3 MAA içeren kopolimerin GPC spektrumu



Şekil B.7: % 5 MAA içeren kopolimerin GPC spektrumu



Şekil B.8: % 7 MAA içeren kopolimerin GPC spektrumu



Şekil B.9: % 100 MAA içeren kopolimerin GPC spektrumu