

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ISIYA VE PH'A DUYARLI AKILLI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Sena DEMİRBAĞ GENÇ**

**Danışman  
Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY**

**DOKTORA TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2019**



© 2019 [Sena DEMİRBAĞ GENÇ]

## TEZ ONAYI

**Sena DEMİRAG GENÇ** tarafından hazırlanan " **Isıya ve pH'a Duyarlı Akıllı Tekstillerin Geliştirilmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Sema PALAMUTÇU**  
Pamukkale Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Cemil ALKAN**  
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Sibel KAPLAN**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KARABOYACI**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Enstitü Müdürü**

**Doç. Dr. Şule SULTAN UĞUR**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Sena DEMİRBAĞ GENÇ**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Uyarıya Duyarlı Polimerler.....	3
1.1.1. Isıya duyarlı polimerler .....	4
1.1.1.1. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin çalışma prensibi .....	8
1.1.1.2. Isıya duyarlı polimerlerin AKÇS değerinin ayarlanması .....	9
1.1.2. pH'a Duyarlı Polimerler.....	13
1.2. Isıya Duyarlı Polimerlerin Sentezi .....	15
1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu.....	16
1.3. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması .....	18
1.3.1. Fiziksel modifikasyon .....	18
1.3.2. Kimyasal modifikasyon.....	19
1.4. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları .....	20
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	25
2.1. Isıya Duyarlı Polimerlerin Sentezi .....	25
2.2. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları .....	29
2.3. Isıya Duyarlı Polimerlerin Kumaş Yüzeyinde Polimerizasyonu .....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	44
3.1. Materyal .....	44
3.2. Yöntem .....	47
3.2.1. Isıya ve pH'a duyarlı polimer sentezi .....	47
3.2.1.1. N-izopropilakrilamid esaslı polimer sentezi.....	47
3.2.1.2. N-vinilkaprolaktam esaslı polimer sentezi .....	50
3.2.1.3. Polimer karakterizasyonu .....	53
3.2.2. Isıya duyarlı polimerlerin kumaşa uygulanması .....	57
3.2.3.1. Kumaş uygulaması için numune hazırlama.....	57
3.2.3.2. Isıya duyarlı polimerlerin kumaşa uygulanması.....	58
3.2.3.3. Kumaş karakterizasyonu .....	61
3.2.3. Isıya duyarlı monomerin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu.....	69
3.2.3.1. Kumaş karakterizasyonu .....	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	72
4.1. Polimer Sentezi Analiz Sonuçları.....	72
4.1.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları .....	72
4.1.1.1. NIPAM esaslı polimerlerin FT-IR analiz sonuçları .....	72
4.1.1.2. VCL esaslı polimerlerin FT-IR analiz sonuçları.....	77
4.1.2. <sup>1</sup> H NMR analiz sonuçları.....	79
4.1.2.1. NIPAM esaslı polimerlerin <sup>1</sup> H NMR analiz sonuçları .....	80
4.1.2.2. VCL esaslı polimerlerin <sup>1</sup> H NMR analiz sonuçları.....	85
4.1.3. Polimer molekül ağırlığının belirlenmesi .....	86

4.1.4. Bulanıklaşma testi sonuçları .....	87
4.1.4.1. NIPAM esaslı polimerlerin bulanıklaşma testi sonuçları .....	88
4.1.4.2. VCL esaslı polimerin bulanıklaşma testi sonuçları.....	91
4.1.5. AKÇS değerinin belirlenmesi.....	92
4.1.5.1. NIPAM esaslı polimerlerin AKÇS değerinin belirlenmesi .....	92
4.1.5.2. VCL esaslı polimerlerin AKÇS değerinin belirlenmesi.....	97
4.1.6. DSC analiz sonuçları .....	98
4.2. Isıya Duyarlı Polimer Uygulanmış Kumaşların Karakterizasyonu.....	102
4.2.1. Kumaşların SEM analiz sonuçları.....	102
4.2.2. Kumaş FT-IR analiz sonuçları.....	107
4.2.3. TG analizi sonuçları.....	113
4.2.4. Hidrofil-hidrofob özelliğinin incelenmesi.....	115
4.2.5. Absorbsiyon süresi testi sonuçları .....	120
4.2.6. Absorbsiyon kapasitesi test sonuçları .....	123
4.2.7. pH'a duyarlılık test sonuçları.....	133
4.2.8. Temas açısı ölçüm sonuçları.....	135
4.2.9. Kumaş yüzey enerjisinin belirlenmesi.....	142
4.2.10. Su buharı geçirgenliği test sonuçları .....	143
4.2.12. Eğilme direnci test sonuçları.....	156
4.2.13. Yırtılma mukavemeti test sonuçları.....	160
4.2.14. Antibakteriyel aktivite tayini.....	163
4.2.15. Yıkama haslığı tayini.....	164
4.3. Kumaş Yüzeyinde Polimerizasyon İle Elde Edilen Kumaşın Karakterizasyonu .....	173
4.3.1. Kumaş SEM ve optik mikroskop analiz sonuçları .....	173
4.3.2. FT-IR analiz sonuçları.....	176
4.3.3. Hidrofil-hidrofob özelliğinin belirlenmesi.....	177
4.3.4. Absorbsiyon süresi testi sonucu.....	178
4.3.5. Absorbsiyon kapasitesi test sonuçları .....	179
4.3.6. Temas açısı ölçüm sonuçları.....	180
4.3.7. Su buharı geçirgenliği test sonuçları .....	182
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	184
6. KAYNAKLAR .....	190
ÖZGEÇMİŞ .....	199

## ÖZET

### Doktora Tezi

## ISIYA VE PH'A DUYARLI AKILLI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Sena DEMİRBAĞ GENÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY

Bu tez çalışmasında, çevre koşullarına duyarlı akıllı tekstil materyallerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için ilk olarak, *N*-izopropilakrilamid esaslı ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı olmak üzere altı farklı polimer sentezi serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. *N*-izopropilakrilamid monomerinin kitosan polimeri ile aşı polimeri ve metakrilamid monomeri ile kopolimeri sentezlenmiştir. Kopolimer sentezinin amacı polimerlere ısıya duyarlı özellik yanında pH duyarlı özellik kazandırmaktır. Vinilkaprolaktam esaslı polimer sentezinde vinil kaprolaktam monomeri etilen glikol ile hidrolize edilmiş ve yeni bir monomer elde edilmiştir. Polimer sentezi elde edilen bu yeni monomer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen polimerler iki farklı konsantrasyonda emdirme yöntemiyle pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Böylece, ısıya ve/veya pH'a duyarlı özellikli kumaşlar üretilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise, *N*-izopropilakrilamid monomerinin direkt olarak kumaş yüzeyinde polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H NMR) spektrumları analizi ile incelenmiştir. Polimerlerin moleküler ağırlıkları kriyoskopi yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerlerin faz değişimi sergiledikleri alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) polimer sulu çözeltisinin bulanıklaşmaya başladığı sıcaklığın tayini ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi ile araştırılmıştır. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve kumaşların yapısındaki polimerin varlığı FT-IR analizi ile ispatlanmıştır. Kumaşların ısıya duyarlı olarak hidrofilik/hidrofobik davranışları damla testi, absorpsiyon kapasitesi testi, temas açısı ölçümü, yüzey enerjisi analizi ve su buharı geçirgenliği testi ile araştırılmıştır. Tüm test ve analizler polimerin AKÇS sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda tekrarlanmış, sonuçlardaki farklar araştırılmıştır. Ayrıca, kumaşlara polimerler uygulamasının kumaşların eğilme direnci ve yırtılma mukavemeti üzerindeki etkileri incelenmiştir. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların yıkamaya karşı kalıcılığı, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasındaki kumaşta meydana gelen gramaj kaybı ve absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile belirlenmiştir.

Çalışma neticesinde, *N*-izopropilakrilamid esaslı ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve polimerlerin tersinir olarak ısıya duyarlı özellik sergilediği tespit edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin AKÇS değerlerinin 31-41°C aralığında değiştiği ve polimerlerin faz değişimi gösterdikleri aralıkların tekstil uygulamaları için uygun olduğu görülmüştür. Isıya duyarlı kumaşlar üretmek için sentezlenen polimerler pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Sıcaklık artarken belirli bir sıcaklıkta kumaşların hidrofob karakteri hidrofob karaktere dönüşmüştür. Bu dönüşüm sıcaklıktaki değişime bağlı olarak tersinir olarak gerçekleşmiştir. Benzer şekilde, *N*-izopropilakrilamid monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile ısıya duyarlı kumaş üretilebildiği ortaya konulmuştur. Bu kumaşta, hidrofilik ve hidrofobik karakterler daha belirgin olarak izlenebilmiştir. Bu sonucun sentezlenen polimerin kumaşa daha etkili nüfus etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Geliştirilen ısıya duyarlı kumaşların sıcaklıktaki değişime bağlı olarak sergiledikleri değişken hidrofilik karakterleri ve gözeneklilikleri, sıcaklığa bağlı su buharı geçirgenlik değerlerinde de önemli değişikliklere neden olmuştur. Polimer uygulanması sonrası kumaştan su buhar geçişine olanak sunan gözeneklerin kapanması ile ilişkili olarak su buharı geçirgenliği azalmıştır. Ancak polimer içerikli kumaşlarda sıcaklık AKÇS sıcaklığının üzerine çıktığında su buharı geçirgenliği ham kumaş geçirgenlik değerinin üzerine yükselmiştir. Sıcaklık arttıkça polimer uygulanmış kumaşların su buharı geçirgenliği önemli seviyede artmıştır. Ancak, kumaşa uygulanan polimer konsantrasyonundaki artış kumaşın ısıya duyarlı su buharı geçirgenliği davranışını olumsuz yönde etkilemiştir. Kumaşlarda sağlanan ısıya duyarlılık özelliğinin maksimum on yıkamaya karşı dayanım sergilediği ve dayanıklılığın uygulama koşulları ve polimer türüne göre değişebileceği sonucuna varılmıştır. *N*-izopropilakrilamid esaslı kopolimerlerin uygulandığı kumaşları ısıya duyarlılık yanında pH'a duyarlılık özelliği de sergiledikleri belirlenmiştir. Ayrıca, *N*-izopropilakrilamid esaslı kopolimerler ile modifiye edilen bu kumaşlar gram pozitif bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkiye sahiptir. Polimer uygulaması sonrası kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerinin azaldığı, eğilme direnci değerlerinin ise polimer türündeki değişime bağlı olduğu belirlenmiştir. Genellikle *N*-izopropilakrilamid esaslı polimerlerin aplikasyonu sonrası kumaş eğilme direnci artarken, vinilkaprolaktam esaslı polimer aplikasyonu sonrası önemli bir değişim olmamıştır

**Anahtar Kelimeler:** Uyarıya duyarlı polimerler, ısıya duyarlı polimerler, akıllı tekstiller

**2019, 201 sayfa**



## **ABSTRACT**

### **Ph.D Thesis**

## **DEVELOPMENT OF THERMO-RESPONSIVE AND PH-SENSITIVE SMART TEXTILES**

**Sena DEMİRBAĞ GENÇ**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Textile Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sennur ALAY AKSOY**

In this thesis, it was aimed to develop smart textile materials that were responsive to environmental conditions. For this aim, firstly, the synthesis of six different polymers which were N-isopropylacrylamide and N-vinylcaprolactam based, was carried out using free radical polymerization method. The copolymer of N-isopropylacrylamide polymer with methacrylamide monomer and graft copolymer with chitosan polymer were synthesized. The purpose of the copolymer synthesis is to give the polymers pH-sensitive property as well as thermo-responsive property. In the synthesis of vinylcaprolactam-based polymer, the vinyl caprolactam monomer was hydrolyzed with ethylene glycol to form a novel monomer. Polymer synthesis was carried out using this new monomer. In the second part of the study, synthesized polymers were applied to cotton fabrics by impregnation method in two different concentrations. Thus, the fabrics with thermo-responsive and/or pH sensitive properties were produced. In the last part of the study, polymerization of N-isopropylacrylamide monomer directly on the fabric surface was performed.

The chemical structure of the synthesized polymers was investigated by Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra analysis. The molecular weights of the polymers were determined by method of cryoscopy. The lower critical solution temperature (LCST) in which the polymers exhibited phase change was investigated by determination of the temperature that the polymer aqueous solution started to become turbid and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. The morphology of the fabrics treated with thermo-responsive polymer was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the presence of polymer in the fabric structure was proved by FT-IR analysis. Hydrophilic and hydrophobic properties of the fabrics were examined by drop test, absorption capacity test, contact angle measurement, surface energy analysis and water vapor permeability test. All tests and analyzes were repeated at temperatures below and above the LCST of the polymer and the differences in the results were investigated. Besides, the effects of polymer application on the bending and tear strength of the fabrics were examined. The washing fastness of the thermo-responsive behaviour of the polymer applied fabrics was investigated

by the measurements of weight loss and absorption capacity after 1, 5 and 10 washes.

As a result of the study, it was determined that the synthesis of N-isopropylacrylamide and N-vinylcaprolactam based polymers was successfully performed and the polymers exhibited reversible thermo-responsive feature. It was seen that the LCST values of the synthesized polymers were changed between 31-41°C and their phase change temperature intervals were proper for textile applications. Thermo-responsive fabrics could be produced by the application of the synthesized polymers to the cotton fabrics. As the temperature increased, the hydrophilic character of the fabrics transformed to the hydrophobic character from a certain temperature. This conversion was realized reversibly depending on change in the temperature. Similarly, it has been demonstrated that the thermo-responsive fabric could be produced by polymerization of the N-isopropylacrylamide monomer on the fabric surface. In this fabric, the hydrophilic and hydrophobic characters could be more clearly observed. This result is thought to result from the more efficient penetration of the synthesized polymer into the fabric. The variable hydrophilic character of the developed thermo-responsive fabrics due to the change in temperature caused significant changes in their water vapor permeability values depending on change in temperature. Water vapor permeability was reduced in relation to the closure of pores which allowed water vapor passage through the fabric after polymer application. However, in polymer containing fabrics, when the temperature rised above the LCST temperature, the water vapor permeability increased above the raw fabric permeability value. Water vapor permeability of polymer treated fabrics increased significantly as temperature increased. However, the increase in the polymer concentration applied to the fabric adversely affected the heat sensitive water vapor permeability behavior of the fabric. It has been concluded that the thermo-responsive behaviour of the fabrics was durable to maximum ten-times washes and the durability may vary according to application conditions and polymer type. The fabrics treated with N-isopropylacrylamide based copolymers were found to exhibit pH sensitivity as well as heat sensitivity. Besides, these fabrics that were modified with copolymer had strong antibacterial activity on gram positive bacteria. It was determined that the tear strength values of the fabrics decreased after the application of polymer and the bending rigidity values were dependent on the change in polymer type. Generally, fabric bending rigidity increased after application of N-isopropylacrylamide-based polymers, whereas no significant change occurred after application of vinylcaprolactam-based polymer.

**Keywords:** Stimuli responsive polymer, thermoresponsive poymer, smart textile

**2019, 201**

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca değerli zamanını bana ayıran, karşılaştığım zorluklarda benden yardımlarını esirgemeyen bilgi birikiminden ve tecrübesinden yararlandığım kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY'a teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında özellikle polimer sentezi ve karakterizasyonu aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım görüş ve önerileriyle bana yol gösteren tez izleme komitesi üyesi değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cemil ALKAN'a teşekkür ederim. Tez izleme komitemde yer alarak çalışmam boyunca görüş ve önerileriyle yol gösteren bilgi ve birikiminden yararlandığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sibel KAPLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca ve hayatımın her alanında yanımda olan ve bana destek veren sevgili arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Müyesser Selda TÖZÜM'e teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca Laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Kimyager Kasım AKSOY'a ve NMR analizi yorumlamamda yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Dr. Derya Kahraman DÖĞÜŞÇÜ'ye teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca burs desteği aldığım TÜBİTAK 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Program'ına teşekkür ederim.

4486 D2-16 No'lu "Isıya ve pH'a Duyarlı Akıllı Tekstillerin Geliştirilmesi" konu başlıklı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Her zaman ve her koşulda yanımda olan, maddi ve manevi her konuda destek olan canım aileme ve desteği, sevgisi ve sabrı ile her zaman yanımda olan eşim Dr. İsmail Yüksel GENÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sena DEMİRBAĞ GENÇ  
ISPARTA, 2019

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Çevresel uyarılar ve uyarıya duyarlı polimerlerin uyarılara karşı cevabı.....	4
Şekil 1.2. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin faz diyagramının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.3. PNIPAM polimerinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.4. PVCL polimeri kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.5. ÜKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin faz diyagramının şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.6. PNIPAM'nın düşük ve yüksek sıcaklıktaki su içindeki molekül yapısının değişimi.....	9
Şekil 1.7. Tuz ilavesinin ısıya duyarlı polimerler üzerindeki etkisi.....	11
Şekil 1.8. Asidik yan gruplar içeren pH'a duyarlı polimerlerin şişme davranışının şematik görünümü.....	14
Şekil 1.9. Bazik yan gruplar içeren pH'a duyarlı polimerlerin şişme davranışının şematik görünümü.....	15
Şekil 1.10. Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri.....	16
Şekil 1.11. Serbest radikal polimerizasyonu başlama aşamasında meydana gelen reaksiyonun şematik görünümü.....	17
Şekil 1.12. Serbest radikal polimerizasyonu büyüme aşamasının şematik görünümü.....	17
Şekil 1.13. Serbest radikal polimerizasyonu sonlanma aşamasının şematik görünümü.....	18
Şekil 1.14. Isıya duyarlı polimerlerin tekstil yüzeyinde polimerleşmesine ait şematik görünüm.....	20
Şekil 1.15. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların etken madde salınımının şematik görünümü (a: AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklar; b: AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklar).....	22
Şekil 1.16. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların su buharı geçirgenliğinin şematik görünümü (a: AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklar; b: AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklar).....	23
Şekil 1.17. Isıya duyarlı polimer uygulanmış tekstil ürünlerinin yağ/su ayrımının şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.1. Polimer sentezi için kullanılan su banyosuna ait görüntü.....	48
Şekil 3.2. N-vinilkaprolaktam monomerinin hidroliz edilme yönteminin şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.3. VCL monomerinin etilen glikol ile etkileşimi sonrasında elde edilen monomerin yapısı.....	51
Şekil 3.4. N-Vinilkaprolaktam monomerinin etilen glikol ile hidrolizi sonucu elde edilen monomer (a) ve polimerin (b) moleküler yapısı.....	53
Şekil 3.5. Bulanıklık testi ve AKÇS değerinin belirlenmesi sırasında kullanılan sıcaklığı ayarlanabilen emülsiyon sistemi.....	56
Şekil 3.6. Fluard ve fikse cihazlarına ait görüntüler.....	58
Şekil 3.7. Sentezlenen polimerlerin çift banyo sistemi ile kumaşa uygulanmasına ait şematik görünüm.....	59

Şekil 3.8. Wira eğilme direnci ölçüm test cihazı .....	67
Şekil 4.1. PNIPAM polimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri) .....	73
Şekil 4.2. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri, c:Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri).....	75
Şekil 4.3. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri, c: PNIPAM-ko-MAM-2 kopolimeri).....	77
Şekil 4.4. HEVAH monomeri ve bu polimerden sentezlenen PHEVAH polimerine ait IR spektrumları.....	79
Şekil 4.5. NIPAM monomeri (a) ile PNIPAM polimerinin (b) moleküler yapıları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	81
Şekil 4.6. NIPAM monomeri (a), Kitosan kopolimeri (b) ve Kitosan-g- PNIPAM kopolimerinin (c) moleküler yapıları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	82
Şekil 4.7. NIPAM monomeri (a), MAM komonomeri (b) ve P(NIPAM-ko- MAM)-2 kopolimerinin (c) moleküler yapıları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	84
Şekil 4.8. HEVAH monomeri (a) ile PHEVAH polimeri (b) moleküler yapıları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	86
Şekil 4.9. PNIPAM polimerinin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	88
Şekil 4.10. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	89
Şekil 4.11. P(NIPAM-ko-MAM)-1 kopolimerinin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	89
Şekil 4.12. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerlerin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	90
Şekil 4.13. P(NIPAM-ko-MAM)-3 kopolimerinin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	91
Şekil 4.14. PHEVAH polimerinin sulu çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki görüntüleri .....	91
Şekil 4.15. PNIPAM polimerinin sulu polimer çözeltisinin 30-40 °C aralığındaki görüntüleri.....	93
Şekil 4.16. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin sulu çözeltisinin 30-40 °C aralığındaki görüntüleri.....	94
Şekil 4.17. P(NIPAM-ko-MAM)-1 sulu kopolimer çözeltisinin 30-43 °C aralığındaki görüntüleri.....	95
Şekil 4.18. P(NIPAM-ko-MAM)-2 sulu kopolimer çözeltisinin 30-40 °C aralığındaki görüntüleri.....	96
Şekil 4.19. P(NIPAM-ko-MAM)-3 sulu kopolimer çözeltisinin 30-40 °C aralığındaki görüntüleri.....	97
Şekil 4.20. PHEVAH sulu polimer çözeltisinin 30-40 °C aralığındaki görüntüleri.....	98
Şekil 4.21. PNIPAM polimerine ait DSC grafiği.....	99
Şekil 4.22. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerine ait DSC grafiği .....	100
Şekil 4.23. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait DSC grafiği.....	101
Şekil 4.24. PHEVAH polimerinin DSC grafiği.....	101

Şekil 4.25. Ham kumaş numunesine ait SEM görüntüsü .....	102
Şekil 4.26. PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait boyuna ve enine kesit SEM görüntüleri (c, d, ı, i; PNIPAM-EM-3; e, f, j, k: PNIPAM-EM-5; a, b, g, h: ham kumaş) .....	104
Şekil 4.27. Kitosan-g-PNIPAM-EM 3 (a,b) ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri.....	105
Şekil 4.28. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 (a,b) ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.29. PHEVAH-EM-3 (a,b) ve PHEVAH-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.30. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: Ham Kumaş; b:Katyonikleştirilmiş ham kumaş; c: PNIPAM polimeri; d: PNIPAM- EM-3 kumaş numunesi).....	108
Şekil 4.31. Kitosan-g-PNIPAM aşu kopolimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: Kitosan-g-PNIPAM aşu kopolimeri; b:Ham kumaş; c: Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesi) .....	109
Şekil 4.32. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri; b:Ham kumaş; c: PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesi) .....	111
Şekil 4.33. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: PHEVAH polimeri; b: Katyonikleştirilmiş ham kumaş; c: PHEVAH-EM-3 kumaş numunesi).....	112
Şekil 4.34. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaşlara ait TG grafiği .....	115
Şekil 4.35. PNIPAM-EM-3 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: PNIPAM-EM-3).....	116
Şekil 4.36. PNIPAM-EM-5 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: PNIPAM-EM-5).....	117
Şekil 4.37. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: Kitosan-g-PNIPAM-EM-3).....	118
Şekil 4.38. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: Kitosan-g-PNIPAM-EM-5).....	118
Şekil 4.39. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: PNIPAM-ko-MAM-EM-3).....	119
Şekil 4.40. PNIPAM-ko-MAM-EM-5 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: PNIPAM-ko-MAM-EM-5 ).....	119
Şekil 4.41. PHEVAH-EM-3 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri (a, c: Ham kumaş; b,d: PHEVAH-EM-3).....	120
Şekil 4.42. PHEVAH-EM-5 ve ham kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki görüntüleri( a, c: Ham kumaş; b,d: PHEVAH-EM-5).....	120
Şekil 4.43. PNIPAM-EM-3, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri.....	125
Şekil 4.44. PNIPAM-EM-5, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri.....	126

Şekil 4.45. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	127
Şekil 4.46. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	128
Şekil 4.47. PNIPAM-ko-MAM-EM-3, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	129
Şekil 4.48. PNIPAM-ko-MAM-EM-5, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	130
Şekil 4.49. PHEVAH-EM-3, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi değerleri .....	131
Şekil 4.50. PHEVAH-EM-5, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi değerleri .....	132
Şekil 4.51. Kitosan-g-PNIPAM ve PNIPAM-ko-MAM-2 kopolimerleri uygulanmış kumaş numunelerinin farklı pH'lardaki absorpsiyon kapasiteleri.....	134
Şekil 4.52. PNIPAM-EM-3, PNIPAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25-50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları .....	137
Şekil 4.53. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 °C -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm .....	138
Şekil 4.54. PNIPAM-ko-MAM-EM-3, PNIPAM-ko-MAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 °C -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları .....	140
Şekil 4.55. PHEVAH-EM-3, PHEVAH-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları .....	141
Şekil 4.56. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşın 20 ° ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği (a) ve kumaşların ham kumaşa göre su buharı geçirgenliği farkları (b) .....	145
Şekil 4.57. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri uygulanmış kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği (a) ve kumaşların ham kumaşa göre su buharı geçirgenliği farkları (b) .....	148
Şekil 4.58. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri uygulanmış kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği (a) ve kumaşların ham kumaşa göre su buharı geçirgenliği farkları (b) .....	151
Şekil 4.59. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşın 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği (a) ve kumaşların ham kumaşa göre su buharı geçirgenliği farkları (b) .....	154
Şekil 4.60. Kumaşların çözgü yırtılma mukavetine ait test sonuçları.....	160
Şekil 4.61. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	166

Şekil 4.62. PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	167
Şekil 4.63. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	168
Şekil 4.64. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	169
Şekil 4.65. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	170
Şekil 4.66. PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	171
Şekil 4.67. PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	172
Şekil 4.68. PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri .....	173
Şekil 4.69. Ham kumaş (a) ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen kumaşa (b) ait SEM görüntüleri ..	174
Şekil 4.70. Ham kumaş (a) ve PNIPAM-KYP kumaş numunesine (b) ait 20 °C ve 40 °C'de optik mikroskop görüntüleri .....	175
Şekil 4.71. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin yüzeyinin AKÇS değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklıklardaki şematik görünümü .....	175
Şekil 4.72. Ham kumaşın (a) ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen kumaşın (b) IR spektrumları .....	177
Şekil 4.73. PNIPAM-KYP kumaş numunesi ve ham pamuklu kumaşın 20 °C ile 40 °C'deki su içinde görüntüleri (a,c: Ham pamuklu kumaş, b,d: PNIPAM-KYP) .....	178
Şekil 4.74. PNIPAM-KYP ve ham kumaşın 25 °C ve 40 °C aralığındaki absorpsiyon kapasitesi değerleri .....	180
Şekil 4.75. PNIPAM-KYP ve ham kumaşın temas açısı ölçümleri .....	181
Şekil 4.76. PNIPAM-KYP ve ham kumaşlarının standart atmosfer koşulları altında (a) ve 40 °C'deki (b) su buharı geçirgenliği .....	183



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlere ait örnekler ve AKÇS değerleri.....	6
Çizelge 3.1. Polimer sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve özellikleri.....	45
Çizelge 3.2. Kumaşa uygulama sırasında kullanılan polimerler ve AKÇS değerleri.....	46
Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında sentezlenen <i>N</i> -izopropilakrilamid esaslı polimerler.....	50
Çizelge 3.4. Çeşitli kimyasallar ile hidroliz edilmesi sonucu elde edilen yeni monomerin özellikleri.....	52
Çizelge 3.5. <i>N</i> -vinilkaprolaktam monomerinden üretilen polimer ve özellikleri.....	53
Çizelge 3.6. Emdirme yöntemi ile polimer uygulanmış kumaşlara ait özellikler ve uygulama koşulları.....	60
Çizelge 3.7. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşlara ait aşılama verimliliği sonuçları.....	61
Çizelge 3.8. Kumaşların yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan sıvılar.....	65
Çizelge 4.1. NIPAM monomeri ve PNIPAM polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumunu analizi.....	81
Çizelge 4.2. NIPAM monomeri ile Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu analizi.....	83
Çizelge 4.3. NIPAM monomeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu analizi.....	85
Çizelge 4.4. HEVAH monomeri ve PHEVAH polimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu analizi.....	86
Çizelge 4.5. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlıkları.....	87
Çizelge 4.6. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşlara ait TG verileri.....	114
Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların 20 °C ve 40 °C'deki suyu emme süreleri.....	121
Çizelge 4.8. Kumaşların yüzey enerjileri ve bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	143
Çizelge 4.9 PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	147
Çizelge 4.10. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	147
Çizelge 4.11. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	149
Çizelge 4.12 Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	150

Çizelge 4.13. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları .....	153
Çizelge 4.14. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları .....	153
Çizelge 4.15. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	155
Çizelge 4.16. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları.....	156
Çizelge 4.17. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların eğilme direnci sonuçları.....	157
Çizelge 4.18. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları.....	158
Çizelge 4.19. Kitosan-g-PNIPAM kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları.....	158
Çizelge 4.20. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları.....	159
Çizelge 4.21. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları.....	159
Çizelge 4.22. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşların çözümlü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları.....	161
Çizelge 4.23. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri uygulanmış kumaşların çözümlü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA / Tukey test sonuçları.....	162
Çizelge 4.24. PNIPAM-ko-MAM-2 kopolimeri uygulanmış kumaşların çözümlü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/ Tukey test sonuçları .....	162
Çizelge 4.25. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşların çözümlü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları.....	163
Çizelge 4.26. ASTM 2149 test yöntemi göre <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538) bakterisine karşı antibakteriyel aktivite değerleri.....	164
Çizelge 4.27. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların yıkama sonrası kumaş gramaj kaybı.....	165
Çizelge 4.28. Ham kumaş ve PNIPAM-KYP kumaş numunesinin damla test sonuçları .....	179
Çizelge 4.29. PNIPAM-KYP ve ham kumaşlarının standart atmosfer koşulları altında ve 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA analiz sonuçları .....	183

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)
AKÇS	Alt kritik çözelti sıcaklığı
AMPA	2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorür
APS	Amonyum persülfat
BTCA	1,2,3,4, Bütantetra karboksilikasit
DSC	Diferanssiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşüm infrared
HEVAH	vinil-2-hidroksietil heksanoat amin
Kitosan-g-PNIPAM	Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-aşı-Kitosan)
SEM	Elektron taramalı mikroskop
sn	Saniye
MAM	Metakrilamit
NIPAM	<i>N</i> -izopropilakrilamid
pKa	Asit ayrışma sabiti
pKb	Bazik ayrışma sabiti
PNIPAM	Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid)
PNIPAM-ko-MAM	Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-ko-metakrilamit)
PHEVAH	Poli (vinil-2-hidroksietil heksanoat amin)
TG	Termogravimetrik
ÜKÇS	Üst kritik çözelti sıcaklığı
VCL	<i>N</i> -vinilkaprolaktam

## 1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiye paralel olarak yaşam standardı yükselen tüketicilerin tekstillerden beklentileri de değişmekte, moda ve tasarımın yanı sıra koruma, performans ve fonksiyonellik de talep edilen özellikler arasında yer almaktadır. Kullanıcının aktivitesine ve çevredeki değişikliklere uygun olarak fizyolojik ihtiyaçlarındaki değişikliklere uyum sağlamasında giysinin aktif role sahip olma gereksinimi gittikçe daha fazla önem kazanmaktadır. "Aktif konfor düzenlemesi" olarak bilinen bu yenilikçi özelliğe akıllı polimer kaplama teknolojisi kullanılarak ulaşılabilmektedir. Akıllı polimerlerin uygulanması ile birlikte, ortamda meydana gelen değişiklikleri (sıcaklık, nem, pH vb.) algılayıp yorumlayabilen ve uygun şekilde cevap verebilen tekstil malzemeleri üretilmektedir (Jocic, 2016).

Akıllı polimerler son yıllarda tüm dünyada araştırmacılar tarafından büyük ilgi gören polimerler arasında yer almaktadır. Akıllı polimerlerin akıllı olarak tanımlanmasını sağlayan karakteristik özellikleri çevresel değişimlere tersinir tepkiler verebilmeleridir. Bu tür polimerler sıcaklık, pH, iyonik konsantrasyon, ışık dalgası, çözücü, gerilim vb. değişken çevresel koşullarda, şekil, çözünürlük ve yüzey karakteristik özelliklerinin bir veya bir kaçında değişime maruz kalmakta ve çözeltiden jel fazına geçiş yapabilmektedirler. Bu grup polimerler arasında en yaygın kullanılan polimerler ise ısıya duyarlı polimerlerdir (Jassal vd., 2006; Jian ve Xu, 2014; Zhang vd., 2019).

Isıya veya sıcaklığa duyarlı polimerler, ısı ile uyarılmaları durumunda aniden ve geri dönüşümlü olarak hacimsel faz değişimi sergileyebilmektedirler. Bu polimerler, belirli bir sıcaklığa ulaştıklarında, şişme ve büzülme davranışı sergilemekte, hidrofilik-hidrofobik özelliklerini tersinir olarak değiştirmektedirler. Bu özellikleri sayesinde birçok kullanım alanı bulmaktadırlar. Son yıllarda bu tür polimerlerin membran, silika, metalik materyaller, polimer filmler, parçacıklar ve selüloz lifine uygulanması ile ilgili değişik çalışmalar yürütülmüştür (Jian ve Xu, 2014).

Isıya duyarlı polimerler sahip oldukları karakteristik özellikler sayesinde tekstil alanında büyük potansiyel ve fırsatlar sunmaktadır. Bu polimerler, ısı düzenleme ve nem yönetimi yaparak giysinin konfor özelliğini geliştirmek ve yara sargısı veya cilt bakımı için aktif maddelerin kontrollü salınımını sağlamak amacıyla farklı tekstil materyallerine uygulanabilmektedir (Stular vd., 2017a).

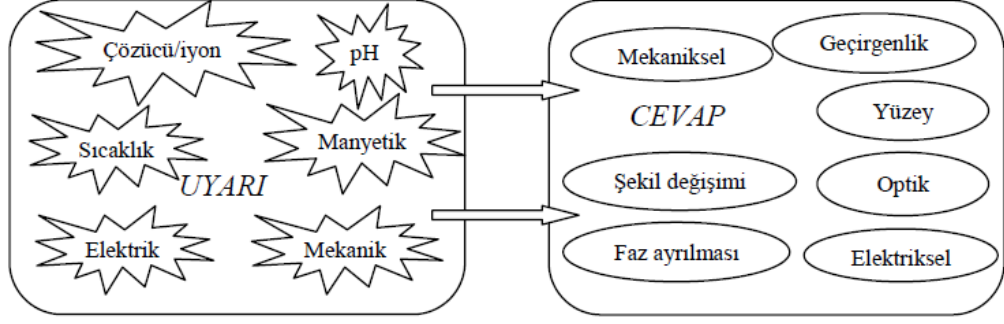
Isıya duyarlı polimerlerin sunmuş oldukları özellikleri sayesinde tekstil alanındaki kullanımları giderek önem kazanmakta ve bu konu üzerine yapılan araştırmaların giderek arttığı görülmektedir. Yapılan literatür araştırması sonucunda, araştırmaların genellikle ısıya duyarlı polimerin faz değiştirme sıcaklık aralığının tekstil ürünlerine uygun hale getirilmesi ve tekstil ürünlerine uygulanması üzerine odaklandığı görülmüştür. Isıya duyarlı akıllı tekstil ürünlerinin, ya sentezlenen ısıya duyarlı polimerin çeşitli yöntemler ile kumaşa uygulanması ya da ısıya duyarlı monomerin direkt olarak kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda genellikle, ısıya duyarlı polimer ile modifiye edilmiş tekstil materyallerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak sergiledikleri hidrofил-hidrofob özelliklerindeki değişimi belirlemek amacıyla ıslanma özellikleri ve şişme davranışlarının incelendiği görülmüştür. Ancak nem yönetimi üzerine yapılan çalışmaların sınırlı sayıda kaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, polimer uygulamasının kumaşın eğilme rijitliği kopma dayanımı ve yırtılma mukavemeti vb., özelliklerine etkisinin incelenmediği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında çevre koşullarındaki değişime tepki veren akıllı tekstil materyallerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, akıllı tekstil materyallerinin üretilmesi üç bölümde gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde, ısıya duyarlı polimerlerin üretimine odaklanılmıştır. Bu kapsamda, ısıya duyarlı polimerler insan vücut sıcaklığına yakın sıcaklık aralığında faz değişimi gösteren *N*-izopropilakrilamid ve *N*-vinilkaprolaktam monomerleri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Isıya duyarlı polimerlerin sentezi aşamasında yapıya kitosan kopolimeri ve metakrilamit komonomeri ilave edilerek hem ısıya hem pH' a duyarlı kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise sentezlenen

polimerlerin tekstil materyallerine uygulanmasına odaklanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin pamuklu kumaşa uygulanması çift banyolu emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve pamuklu kumaşa ısı (sıcaklık) değişimine bağlı olarak değişen hidrofil-hidrofob özellik kazandırılmıştır. Kumaşların ısıya duyarlılık özellikler; farklı sıcaklıklarda ıslanma davranışlarındaki değişim, su tutma özelliklerindeki değişim ve su buharı geçirgenliklerindeki değişim incelenerek belirlenmiştir. Isıya duyarlı polimerler ile modifiye edilen kumaşlarda elde edilen etkinin yıkamaya karşı dayanımı yanında polimer uygulamasının kumaşların eğilme rijitliği ve yırtılma dayanımı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Aynı zamanda kopolimer ile modifiye edilmiş kumaşların antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde ise ısıya duyarlı monomerlerin direkt olarak kumaş yüzeyinde polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, N-izopropilakrilamid monomeri amonyum persülfat başlatıcısı eşliğinde pamuklu kumaşın yüzeyinde serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Isıya duyarlı özellik kazandırılan kumaşın, sıcaklık değişimine bağlı değişen ıslanma davranışları, su tutma özellikleri ve su buharı geçirgenliği incelenmiştir.

### **1.1. Uyarıya Duyarlı Polimerler**

Çevreden gelen fiziksel veya kimyasal çeşitli uyarılara tepki olarak bir durumdan diğer duruma geçebilen polimerler uyarıya duyarlı polimerler olarak tanımlanmaktadır. Bu polimerler akıllı polimerler olarak da bilinmektedir (Agrawal vd., 2005). Bu polimerleri akıllı yapan karakteristik özellikleri, çevredeki çok küçük değişikliklere cevap verebilme yetenekleridir. Bu polimerleri eşsiz kılan ise yalnızca yapılarında meydana gelen hızlı makroskopik değişiklikler değil aynı zamanda bu geçişlerin tersinir olmasıdır. Uyarıya duyarlı polimerler, sıcaklık, pH, iyonik konsantrasyon, ışık dalgası, çözücü, gerilim gibi çevresel koşulların değişiminde, şekil, çözünürlük ve yüzey karakteristik özelliklerinin bir veya bir kaçında değişime maruz kalmakta hatta çözeltiden jel fazına geçiş yapabilmektedirler (Şekil 1.1) (Sağlam, 2010; Jian ve Hu, 2014).



Şekil 1.1. Çevresel uyarılar ve uyarıya duyarlı polimerlerin uyarılara karşı cevabı (Ekren, 2015)

Son yıllarda uyarıya duyarlı polimerlere ilgi giderek artmakta ve bu malzeme sınıfı tıp, eczacılık, mühendislik, nanobilim, biyokimya ve biyoteknoloji alanlarında geniş bir uygulama yelpazesi için son derece umut vaat etmektedir. Akıllı polimerler ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği için akıllı yüzeyler, kontrollü gözeneklilik ve seçiciliği olan akıllı membranlar, kimyasal valfler, biyosensör, akıllı cihazlar, yapay kaslar, boya, yiyecek endüstrisi gibi birçok alanda başarıyla kullanılabilir (Bashari vd., 2013; Sun vd., 2017; Fedorczyk vd.,2019). Uyarıya duyarlı polimerler cevap verdikleri uyarı tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Bilinen uyarıya duyarlı polimerler şunlardır:

- Isıya (sıcaklığa) duyarlı polimerler,
- pH'a duyarlı polimerler
- İyonik güce duyarlı polimerler
- Kimyasal maddelere duyarlı polimerler
- Işığa duyarlı polimerler
- Elektrik alana duyarlı polimerler
- Manyetik alana duyarlı polimerler

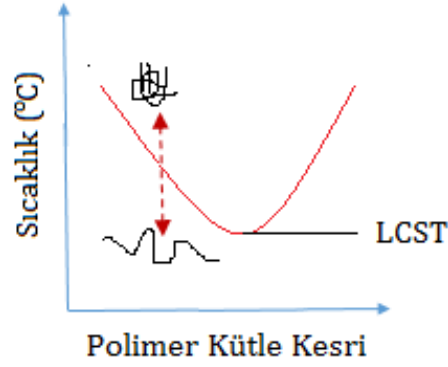
### 1.1.1. Isıya duyarlı polimerler

Isıya ya da sıcaklığa duyarlı polimerler, uyarıya duyarlı polimerler arasında en yaygın kullanılan polimerlerdir. Bu polimerlerin eşsiz özelliklerinden biri, polimerlerin kritik çözelti sıcaklıklarının bulunmasıdır. Kritik çözelti sıcaklığı, polimer fazı ve çözücünün sürekli olmayarak ayrıldığı sıcaklıktır (Wang, 2004).

Isıya duyarlı polimerler yapılarında buldukları hidrofilik ve hidrofobik gruplar sayesinde sahip oldukları kritik çözelti sıcaklığı civarında meydana gelen küçük sıcaklık değişimleri ile birlikte polimer zincirleri ve su molekülleri arasındaki hidrofobik ve hidrofilik etkileşimleri değişmektedir. Bu değişim ile birlikte polimer moleküllerinin zincirleri toplanmakta (büzüşme) ya da genişlemektedir (şişme) (Uludağ, 2014).

Isıya duyarlı polimerler sahip oldukları kritik çözelti sıcaklığına göre alt kritik çözelti sıcaklığına (AKÇS) sahip olan polimerler ve üst kritik çözelti sıcaklığına (ÜKÇS) sahip olan polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Isıya duyarlı polimerler arasında daha çok tercih edilen AKÇS'ye sahip ısıya duyarlı polimerler, kritik sıcaklığın altında çözücü içerisinde çözülmüş durumda bulunurlarken, kritik sıcaklığın üstünde faz ayrımı meydana gelmektedir (Şekil 1.2). Genel olarak bakıldığında, sıcaklığa bağlı olarak polimer zincirlerinin hidrofilik karakteri değişim göstermekte ve bu da polimerin çözünürlüğünü etkilemektedir. Suda çözülmüş polimerde üç tip etkileşim vardır. Bunlar; polimer moleküllerinin kendisi arasında, polimer-su molekülleri arasında ve su moleküllerinin kendi arasındaki etkileşimlerdir. AKÇS tipine sahip ısıya duyarlı polimerler, AKÇS altında tamamen çözülmüş durumdadırlar. Termodinamik açıdan bakıldığında, sıcaklık artışı ile birlikte Gibbs serbest enerjisi negatif yönde artmaktadır. Yani su molekülleri ile polimer arasındaki etkileşim azalırken diğer iki etkileşim artmaktadır. Gibbs serbest enerjisindeki meydana gelen değişim ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), entropinin, entalpinin ( $\Delta H$ ) ve sıcaklığın değişimine bağlıdır. Su moleküllerinin düzensizliği ve kendi arasındaki etkileşimlerin daha baskın hale gelmesinden dolayı entropi artmaktadır. Bunun sonucu olarak da polimer çözücünden ayrılarak çökmektedir (Şimşek, 2016). Yani, Şekil 1.2' de de gösterildiği gibi AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklarda AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerler hidrofobik özellik göstermektedir.





Şekil 1.2. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin faz diyagramının şematik gösterimi

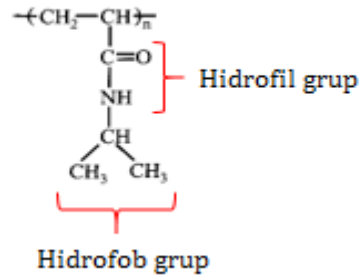
AKÇS tipi polimerlere Poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAM), Poli(N,N-dietilakrilamid), Poli(N-metil vinil ether), Poli(N-vinilkaprolaktam), Poli(N-vinil izobütülamid), poli(etilen oksit) ve poli(propilen oksit) blok kopolimerleri örnek olarak verilebilir (Aguilar ve Roman, 2014; Gandhi vd., 2015). Çizelge 1.1’de söz konusu polimerler ve bu polimerlerin AKÇS değerlerine ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 1.1. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlere ait örnekler ve AKÇS değerleri (Gandhi vd., 2015)

Polimer Adı	Sıvı İçindeki Faz Değişim Sıcaklığı (AKÇS) (°C)
Poli (N,N-dietilakrilamid)	32-34
Poli (N-izopropil akrilamid)	30-34
Poli (N-metil vinil ether)	37
Poli (N-vinilkaprolaktam)	30-50
Poli (N-vinil izobütülamid)	35
Poli (etilen oksit) ve Poli(propilen oksit) blok kopolimerleri	20-85

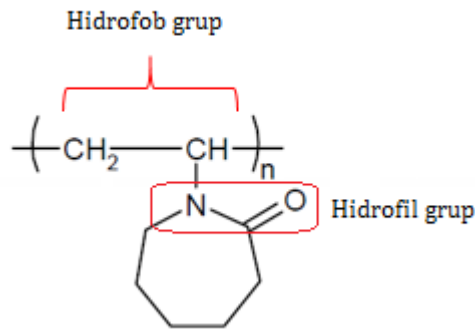
AKÇS tipi polimerler arasında en yaygın kullanılan polimerler PNIPAM polimerleridir. PNIPAM polimerinin AKÇS değerinin vücut sıcaklığına yakın bir aralıkta olması ve belirgin bir faz geçişinin olması bu polimeri cazip hale getirmektedir (Hengrui, 2012; Uludağ, 2014). PNIPAM polimerinin AKÇS sıcaklığının fizyolojik sıcaklığa yakın bir aralıkta olması, bu polimerin kontrollü ilaç salınım sistemleri ile biyo malzemelerin hazırlanmasındaki kullanımını

arttırmaktadır (Karakoç vd., 2013). Bu polimer, hidrofobik ana zincir ve hidrofobik izopropil grupları ile hidrofilik amid gruplarına bulunduran yan gruptan oluşmaktadır (Şekil 1.3). Bu polimerin AKÇS değeri Çizelge 1.1'de belirtildiği gibi 30-34 °C aralığındadır.



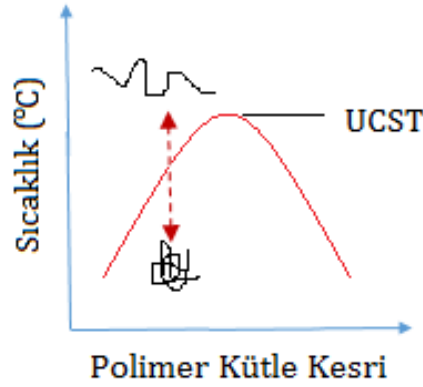
Şekil 1.3. PNIPAM polimerinin kimyasal yapısı

AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerden vücut sıcaklığına yakın AKÇS değerine sahip bir başka ısıya duyarlı polimer de Poli(N-vinilkaprolaktam) (PVCL)'dir. PVCL polimeri, noniyonik bir polimer olmakla birlikte, suda ve organik çözücülerde çözünebilme, yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olma gibi özelliklere sahiptir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı biyomedikal uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 1.4'te verilen polimerin kimyasal yapısından da görüldüğü gibi, PVCL polimeri yapısında hidrofilik karboksilik ve amit grupları (laktam halkası) ile hidrofob polimer zinciri bulundurmaktadır (Kozanoğlu, 2008; Scmoljohom, 2006).



Şekil 1.4. PVCL polimeri kimyasal yapısı

Isıya duyarlı polimerlerin diğ er grubu ise üst kritik çözelti sıcaklığına (ÜKÇS) sahip olan polimerlerdir. Bu polimerler, AKÇS'ye sahip olan polimerlerin tam tersi çözünme davranışı sergilemektedirler. Bu tip ısıya duyarlı polimerler, ÜKÇS altında büzüşürken, ÜKÇS üzerinde şişmiş durumda bulunurlar (Şekil 1.5). Polimer hidratlaşmasının çözünme üzerindeki termodinamik etkisi bütün polimerler için aynı olup,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  negatiftir (AKÇS tipi polimerlerin davranışındaki prensip gibi). Ancak ÜKÇS tipi polimerlerin davranışını anlatabilmek için Gibbs serbest enerji denkleminde başka bir entalpik terimin yani polimer zincirlerinin çok moleküllü birleşimi için  $\Delta H$ 'ın verilmesi gerekmektedir. Eğer polimerler güçlü moleküler birleşmeye sahipse ve çözünme sırasında kaybedilen enerji kazanılan enerjiden büyükse polimer çözünmez hale gelmektedir (ÜKÇS altındaki sıcaklıklarda). Artan sıcaklık ile birlikte, polimerlerin arasındaki çok moleküllü birleşimlerinin etkileşim gücü polimer zincirindeki hidrofil kısımların baskın olmasından dolayı azalmakta ve buda polimerin çözünür hale geçmesiyle sonuçlanmaktadır (Hoogenboom, 2014). Poli(akrilik asit) ve poli(akrilamid) polimerleri ÜKÇS tipi ısıya duyarlı davranış sergileyen polimerlere örnek olarak verilebilir (Gandhi vd., 2015).

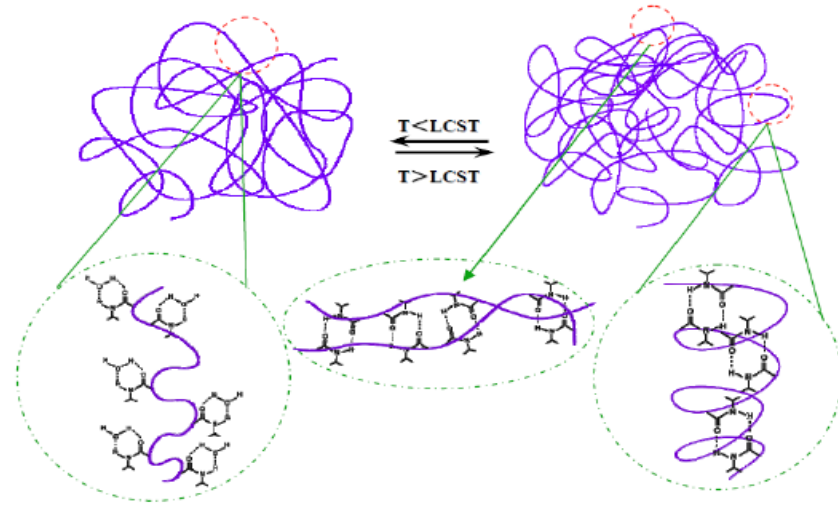


Şekil 1.5. ÜKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin faz diyagramının şematik gösterimi

#### 1.1.1.1. AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin çalışma prensibi

AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerler, yapılarındaki hidrofilik ve hidrofobik gruplar sayesinde sıcaklık artışına bağlı olarak hidrofilik durumdan hidrofobik duruma geçmektedirler. Söz konusu bu değişim, her polimerin kendine ait olan AKÇS

değerinde gerçekleşmekte ve polimerin zincir yapısında değişim meydana gelmektedir. Şekil 1.6' da, AKÇS tipi ısıya duyarlı polimerlerin arasında en yaygın olarak kullanılan PNIPAM polimerinin AKÇS değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda su içerisinde molekül yapısındaki değişimi gösteren şematik görünüm verilmiştir. AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklarda, PNIPAM polimer zinciri uzatılmış formda olup, polimer zincirindeki amit grupları (hidrofil gruplar) ile yapıya alınan su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmakta ve polimer şişmektedir. Yani polimer hidrofil karakter sergilemektedir. Sıcaklık AKÇS değerine yaklaştığında polimer zincirleri aniden yay gibi kıvrımlı hale gelmekte ve su molekülleri ile hidrofil grupları arasındaki hidrojen bağları zayıflamaktadır. Bu aşamada yapıdaki polimerin yapısından su ayrılmakta ve bu proses boyunca ısı absorbe edilmektedir. AKÇS sıcaklığının üstüne çıktığında ise polimer yapısındaki hidrofobik izopropil gruplarının polimer içi vanderwalls etkileşimleri arttığı için polimer agretatları (kümeleşmeleri) meydana gelmekte ve polimer büzüşmektedir (Jassal vd., 2006; Hengrui,2012).



Şekil 1.6. PNIPAM'nın düşük ve yüksek sıcaklıktaki su içindeki molekül yapısının değişimi (Hengrui, 2012)

### 1.1.1.2. Isıya duyarlı polimerlerin AKÇS değerinin ayarlanması

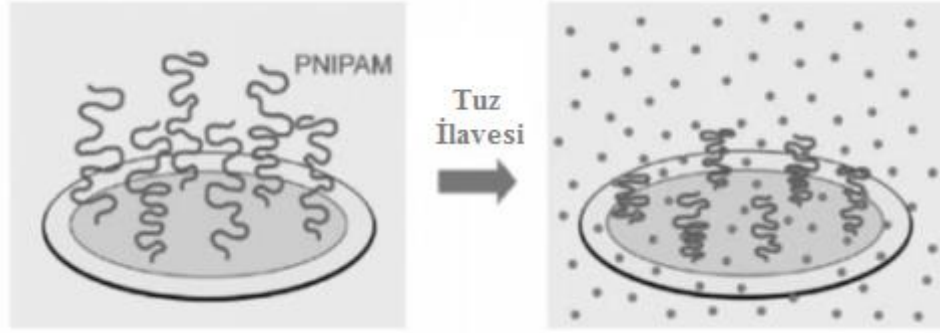
İstenilen uygulamaya bağlı olarak ısıya duyarlı polimerlerin AKÇS sıcaklıklarını ayarlanabilmektedir. Özellikle giysi uygulamaları düşünüldüğünde iklim koşulları ile en iyi şekilde eşleşebilen farklı AKÇS sıcaklıklarına sahip bir tekstil

hayal edilebilmektedir (Crespy ve Rossi, 2007). Isıya duyarlı polimerlerin AKÇS sıcaklıklarının ayarlanması üç farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlar şunlardır:

- Katkı maddesi ilavesi,
- Monomer yapı dizaynı,
- Kopolimerizasyon

***Katkı maddesi ilavesi:*** Isıya duyarlı polimerler ile etkileşebilecek çeşitli katkı maddeleri ilaveleri ile polimerin AKÇS değeri düşürülebilmekte ya da yükseltilebilmektedir. Tüm katkı maddeleri çözücü kalitesini değiştirebilir ve bu nedenle katkı maddesi ilavesi polimer-çözücü etkileşimlerini değiştirebilir. AKÇS değerini etkileyen katkı maddelerine tuz, sürfaktan, sakkarit vb. örnek olarak verilebilmektedir.

Isıya duyarlı polimerlerin AKÇS değerini tuz ilavesi ile birlikte düşmektedir. Tuz iyonları ile su moleküllerinin arasındaki güçlü etkileşimden dolayı su moleküllerinin hareketi kısıtlanmaktadır. Su moleküllerinin birçoğu bu güçlü etkileşim içerisinde. Diğer kalan kısım ise hidrat iyonları ile polarize olmaktadır. Isıya duyarlı polimerin dehidrasyon olmuş kısımları ile tuz iyonlarıyla etkileşime geçen su moleküllerinin miktarındaki artış ile faz değişim sıcaklığında düşüş görülmektedir (Crespy vd., 2009). Bu düşüş, kullanılan tuzun türüne göre değişmektedir. Örneğin,  $(SO_4)^{-2}$ ,  $(SO_3)^{-2}$  gibi iki değerli anyonlar  $Cl^-$  gibi tek değerli anyonlara göre AKÇS sıcaklığını düşürmede daha etkilidir. Farklı tür tuzların anyonlarının AKÇS sıcaklığının azalmasına etkisi  $(SO_4)^{-2} \sim (SO_3)^{-2} > Cl^-$  olarak sıralanmaktadır (Mori vd, 2004). Şekil 1.7'de ortama tuz ilavesi sonrasında PNIPAM moleküler yapısındaki değişimi gösteren şematik görünüm verilmiştir.



Şekil 1.7. Tuz ilavesinin ısıya duyarlı polimerler üzerindeki etkisi (Jhon vd, 2007)

Sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi anyonik ya da setilpiridinium klorit gibi katyonik sürfaktanların ilavesi ile polimerin faz değişimi gerçekleştirdikleri AKÇS değeri artmakta ve ilave edilen yüzey aktif madde miktarı arttıkça AKÇS değeri yükselmektedir. Bu etki, polimer-yüzey aktif madde agregalarının içine nüfuz eden yüzey aktif madde iyonlarının ozmatik basıncından dolayı polimer makromoleküllerinin şişmesi ile açıklanabilmektedir. Bu ozmotik basıncın etkisi özellikle yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında belirgin olmaktadır. Kıvrımlı makromoleküler zincirlerin içerisindeki benzer yüklerle yüzey aktif maddelerin birbirini itmesinden dolayı zincir uzatılmış formda bulunmakta ve polimer şişmektedir. Bu da polimerin AKÇS değerinin artmasına neden olmaktadır (Makhaeva vd., 1998; Jassal vd., 2006).

AKÇS değerini etkileyen bir diğer katkı maddesi de sakkarittir. Sakkarit ilavesi ile non-polar polimer yapıları artacağından dolayı polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşim artmakta ve AKÇS değeri düşmektedir (Crespy ve Rossi., 2007).

Bunlara ek olarak bu polimerler organik çözücülerin içinde çözünebilmektedirler. Çözünürlük çözücü ile hidrojen bağı olması ile ilişkilidir. Beklenildiği gibi polimerin sulu çözelti içindeki çözünürlüğü arttığında daha fazla hidrofilik etkileşimler oluşması ile hidrojen bağı sayısında artış meydana gelmekte ve AKÇS değerinde artışa sebep olmaktadır (Jassal vd., 2006).

**Monomer yapı dizayını:** Monomerdeki kimyasal grupların varlığı hidrofilik ve hidrofobik dengeyi etkilemektedir. İstenilen AKÇS sıcaklığını elde etmek için ana zincir veya yan gruplardaki değişim ile bu denge ayarlanabilmektedir. Polimer molekülünde hidrofil grup sayısı arttıkça su molekülleri ile polimerin hidrofil grupları arasındaki H bağı sayısı artacağı için AKÇS değeri artmaktadır. Tam tersi durumda ise, yani hidrofob grup sayısı arttıkça, H bağı sayısı azalacağı için AKÇS değeri düşmektedir (Jassal vd., 2006). Dolayısıyla yapıyı hidrofob hale getirerek AKÇS değeri düşürülebilirken, polimeri hidrofil hale getirirerek AKÇS değeri yükseltilebilmektedir.

**Kopolimerizasyon:** AKÇS değerini ayarlamanın diğer bir yolu da ısıya duyarlı monomer ile hidrofilik ya da hidrofobik yapıdaki komonomerlerin kopolimerizasyonudur. Monomer yapının dizayınında olduğu gibi hidrofob yapıdaki komonomer ilavesi AKÇS değerini düşürürken, hidrofilik yapıdaki komonomer ilavesi AKÇS değerini arttırmaktadır. Bu yöntemde, AKÇS değerini ayarlamanın yanında kopolimerizasyon sırasında pH'a duyarlı kısımlar içeren komonomerler kullanılarak çift uyarıya (pH ve sıcaklık gibi) cevap verebilen kopolimerler elde edebilmek mümkündür (Jassal vd., 2006).

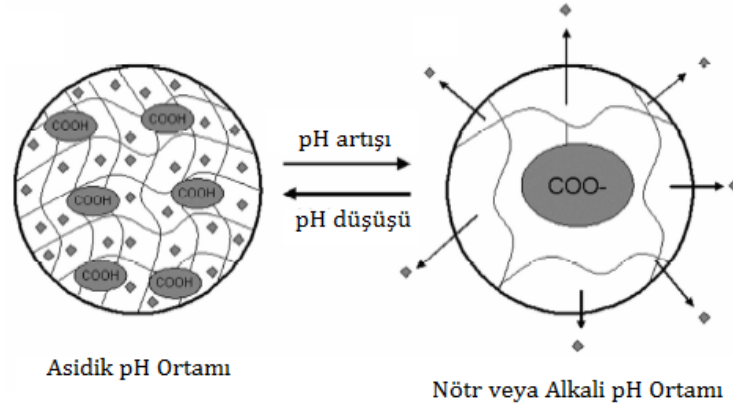
Yapılan çalışmalar incelendiğinde, AKÇS değerini ayarlamak için araştırmacıların genellikle kopolimerizasyon yöntemi kullandığı görülmüştür. Örneğin, Chen ve arkadaşları (2015), NIPAM monomeri ve farklı oranlarda hidrofilik yapıdaki *N*-hidroksimetil akrilamid (NHMAMm) komonomerinin kopolimerizasyonu sonucu AKÇS değeri 33- 87 °C arasında değişen kopolimerler sentezlemişlerdir. Başka bir çalışmada, Cai ve arkadaşları (2002) hidrofilik yapıdaki akrilik asit komonomerini kullanarak NIPAM monomerinin kopolimerizasyonu sonucunda AKÇS değerini 35,9 °C olarak belirlemişlerdir. Stoika ve arkadaşları ise NIPAM monomeri ve hidrofob yapıdaki 11-akrilolminoundekanoik asit komonomerini kullanarak gerçekleştirdikleri kopolimerizasyon sonucunda kopolimerin AKÇS değerinin azaldığını ve AKÇS değerinin 19,8 °C olduğunu belirtmişlerdir (Cai vd., 2002; Stoica vd, 2007; Chen vd., 2015).

### 1.1.2. pH'a Duyarlı Polimerler

pH'a duyarlı polimerler, değişken koşul olarak pH değişimine tepki verebilen akıllı polimerlerdir. Bu polimerlerin yapılarında asidik veya bazik iyonlaşabilen gruplar bulunmaktadır. pH'a duyarlı polimerin yapısındaki iyonlaşabilen bu gruplar, pH değişimine bağlı olarak ortamdaki proton almakta veya proton vermektir. Bu durum, polimer zincirinin konformasyonunun değişmesine neden olmakta ve bu da polimerin şişmesi ya da büzüşmesi ile sonuçlanmaktadır (Reyes-Ortega, 2014; Özkahraman, 2014).

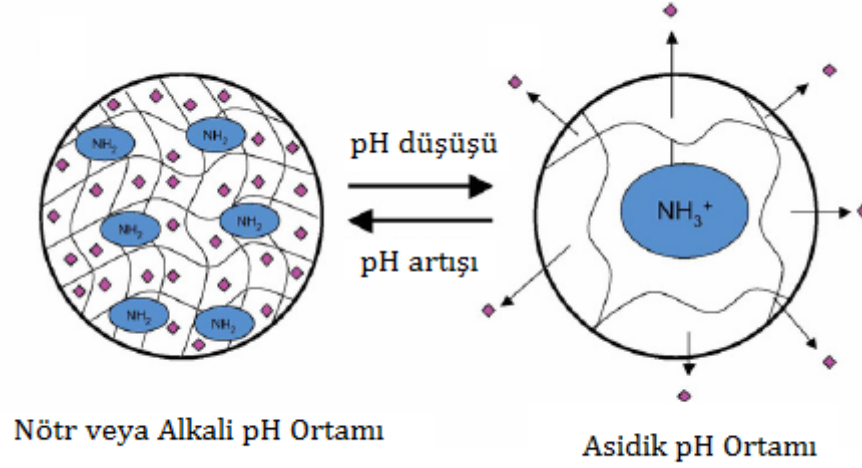
pH'a duyarlı polimerler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel grup bulundurmalarına göre sınıflandırılmaktadırlar. pH'a duyarlı polimerlerden biri, karboksilik asit veya sülfonik asit gibi asidik fonksiyonel gruplar içeren polimerlerdir. Asidik yan grup bulunduran pH'a duyarlı polimerler, ortamın pH'ı düşük olduğunda iyonik halde olmadıkları için büzölmüş durumda bulunurlar. pH'a duyarlı polimerlerin asidik yan grupları nötr veya alkali çözeltilerde ise iyonize olmaktadır. Asidik yan grupların iyonize olması polimerin pKa olarak bilinen asit ayrışma sabitinin logaritmik değerine bağlıdır. Ortamın pH değeri pKa değerinden büyük olduğunda asidik yan gruplar iyonlaşmaktadır. İyonize gruplar arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı polimerin moleküler konformasyonu değişmekte ve polimer şişmektedir (Şekil 1.8). Söz konusu polimerler, yaygın olarak ilaç salınımı için kullanılmaktadır (Grainger ve El-sayed, 2010; Şimşek, 2016).





Şekil 1.8. Asidik yan gruplar içeren pH'a duyarlı polimerlerin şişme davranışının şematik görünümü (Grainger ve El-sayed, 2010)

pH'a duyarlı polimerlerin ikinci sınıfı bazik fonksiyonel grup yani kationik grup içeren polimerlerdir. Poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) ve poli(vinil amin) yaygın olarak kullanılan pH'a duyarlı kationik polimerlerdir. Bu polimerler, asidik grup içeren polimerlerin aksine pH 8 ya da daha yüksek pH değerlerinde yapı değişimi gösterirler. Şekil 1.9'da bazik fonksiyonel grup içeren pH'a duyarlı polimerlerin şişme davranışının şematik görünümü verilmiştir. Şematik görünümünden de görüldüğü gibi, bazik fonksiyonel grup içeren pH'a duyarlı polimerler, nötr ve alkali ortamda iyonize durumda değildirler ve bu ortamda polimer büzüşmüş durumda bulunmaktadır. Ancak, pH değeri kationik grup içeren polimerin  $pK_b$  (bazik iyonlaşma sabiti) değerinin altına düşer düşmez kationik gruplar proton almakta ve pozitif yüklü grupların birbirini elektrostatik etkileşimle itmesinden dolayı polimer şişmektedir (Grainger ve El-sayed, 2010).

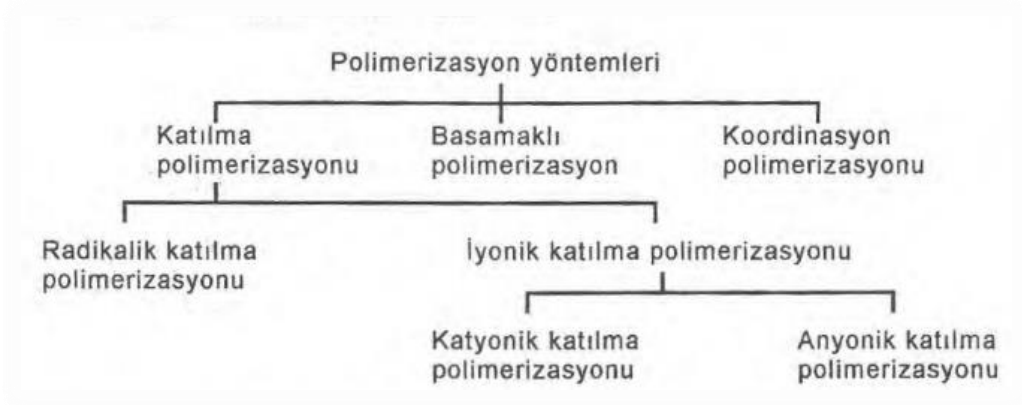


Şekil 1.9. Bazik yan gruplar içeren pH'a duyarlı polimerlerin şişme davranışının şematik görünümü (Grainger ve El-sayed, 2010)

## 1.2. Isıya Duyarlı Polimerlerin Sentezi

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak elde edilen uzun zincirlerdir. Polimer sentezinde aynı tür monomerler kullanılırsa elde edilen polimere "homopolimer" denilirken, zincirinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunduran polimerlere "kopolimer" denir (Saçak,2010).

Polimerlerin sentez mekanizması, temelde, basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma (zincir) polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi arasında radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik katılma polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Şekil 1.10'da polimer sentez yöntemleri verilmiştir. Şekil 1.10'da verilen polimer sentez yöntemleri çoğaltılabilir ya da kendi arasında alt gruplara ayrılabilir. Halka açılması polimerizasyonu, ara yüzey polimerizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon alt gruplara verilebilecek örneklerden birkaçıdır. Örneğin, ara yüzey polimerizasyonu basamaklı polimerizasyon yöntemi iken elektrokimyasal polimerizasyon elektroliz ile başlatılan radikalik veya iyonik karakterde yürüyen katılma polimerizasyonudur (Saçak, 1998; Brahima, 2016).



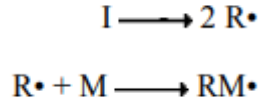
Şekil 1.10. Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri (Saçak, 1998)

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, ısıya duyarlı homopolimer ve kopolimerlerin sentezi için çoğunlukla serbest radikal katılma polimerizasyonu yönteminin kullanıldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, atom transfer radikal polimerizasyon yönteminde kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu bölümde, çalışmada kullanılan radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi olan serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi detaylı olarak anlatılmıştır.

### 1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, serbest radikal ile başlatılan zincir polimerizasyonunun en yaygın kullanılan tipidir. Serbest radikal polimerizasyonu, radikaller üzerinden yürüyen bir polimerizasyon türü olup üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; başlama, büyüme ve sonlanmadır.

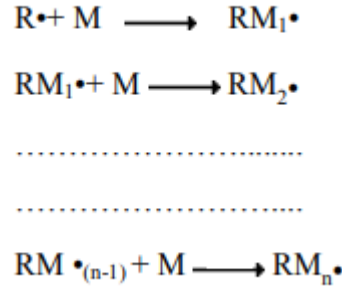
Başlama aşamasında monomer molekülleri termal, fotokimyasal ya da başlatıcılar ile radikaller meydana getirmektedir. En yaygın kullanılan yöntem başlatıcı ile radikal oluşturma yöntemidir. Ortama ilave edilen radikal başlatıcı monomer ile reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturmaktadır (Saçak,1988; Gezgin, 2012; Çelik, 2012). Şekil 1.11’de şematik olarak gösterilmiştir. Şemada I başlatıcıyı, R radikali, M monomeri RM monomerik radikali temsil etmektedir (Gezgin, 2012).



Şekil 1.11. Serbest radikal polimerizasyonu başlama aşamasında meydana gelen reaksiyonun şematik görünümü

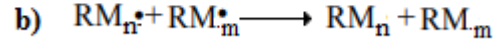
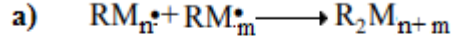
Organik peroksitler ve azo bileşikler polimerizasyon sırasında en çok kullanılan başlatıcılardır. Bunlara; benzoil peroksit, Azo-bis-izobütironitril (AIBN), Dikümil peroksit, N - Nitrosoakrilanilit, p-Brombenzen diazo hidroksit ve Persülfatlar örnek olarak verilebilir (Çelik, 2012).

Büyüme aşamasında ise monomerler aktif merkezlere yani büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer katılmakta ve polimer zinciri hızla büyümektedir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Serbest radikal polimerizasyonu büyüme aşamasının şematik görünümü

Sonlanma aşamasında, polimer zincirleri aktifliğini kaybetmekte ve polimerizasyon sonlanmaktadır. Bunlardan birincisi, iki aktif zincirin aktif uçlarının birbirine bağlanarak daha uzun bir zincir meydana getirmesidir (Şekil 1.13a). İkincisi ise orantısız sonlanmadır. Orantısız sonlanmada, Şekil 1.13b'de gösterildiği gibi, Hidrojen atomu bir radikalden diğerine geçmekte ve iki polimerden birinin ucunda olefinik bir çift bağ oluşurken diğerinde doymuş bir bağ meydana gelmektedir (Gezgin 2012).



Şekil 1.13. Serbest radikal polimerizasyonu sonlanma aşamasının şematik görünümü

### 1.3. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması

Son yıllarda, uyarıya duyarlı polimerin katı yüzeyler üzerine modifikasyonu ile elde edilen yüzeylere olan ilgi giderek artmaktadır. Bunlardan biri de sıcaklık değişimine bağlı yüzey ıslanabilirliğini değiştiren ısıya duyarlı polimerlerdir. Bu polimerler ile ilaç salınımı, medikal tekstil, nem yönetimini vb. alanlarda kullanılmak üzere yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Bu polimerlerin tekstil yüzeylerine uygulanması birçok yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler fiziksel adsorpsiyondan kovalent etkileşimlere kadar çeşitlendirilebilmektedir. Bu bölümde ısıya duyarlı polimerlerin tekstil yüzeyine uygulanması fiziksel modifikasyon ve kimyasal modifikasyon olmak üzere iki bölüm olarak anlatılmıştır.

#### 1.3.1. Fiziksel modifikasyon

Isıya duyarlı polimerlerin fiziksel yöntemler ile tekstil yüzeyine modifikasyonu polimer ile tekstil yüzeyi arasındaki fiziksel etkileşime dayanmaktadır. Fiziksel modifikasyona kaplama metodundan bazı yöntemler örnek olarak verilebilmektedir. Bunlar; spreysel kaplama, döndürmeli kaplama (spin coating), daldırıp-kaplamadır.

Yüzey modifikasyonu için kullanılan bu yöntemlerin hepsinin tekniği birbirinden farklı olmasına rağmen, ortak noktası çözücüdeki çözücüye uzaklaştırarak yüzey üzerinde kaplamanın elde edilmesidir. Bu yöntemler, basit donanım ve işlem gerektirdiği için endüstride kolaylıkla kullanılabilir. Ancak, tekstil ve polimer arasındaki etkileşimler oldukça zayıftır ve bozulabilir. Bu dezavantajın

üstesinden ise kovalent bağlama ile gelmektedir (Hengrui, 2012; Chen vd., 2015).

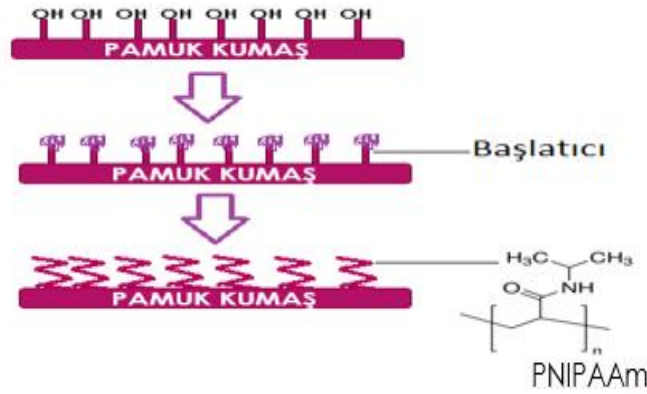
### 1.3.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon ile tekstil yüzeyi ve polimer arasında güçlü kovalent bağlar oluşmaktadır. Isıya duyarlı polimerin tekstil yüzeyine kovalent bağ ile bağlanması iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar, sentezlenen bir polimerin yüzeye aşılması ve tekstil yüzeyi üzerinde doğrudan polimer sentezi gerçekleştirilmesidir (Seeber vd, 2011).

Sentezlenen bir polimerin yüzeye aşılması yönteminde, fonksiyonel grupları bulunan polimer molekülleri ile yüzeyde yer alan tamamlayıcı fonksiyonel gruplar tepkimeye girer ve bu da, tekstil yüzeyi ve polimer zincirleri arasında kovalent bağların oluşumu ile sonuçlanır. Bu bağlar, kimyasal çevre koşullarına karşı dayanıklıdır. Tekstil yüzeylerini modifiye etmek için kullanılan bu yöntem, detaylı prosedürler içermediği için kimyasal bakış açısından diğer yöntemlere göre daha kolaydır (Zhao ve Brittain, 2000; Seeber vd., 2011). Isıya duyarlı polimerlerin tekstil yüzeyine aşılması üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, genellikle emdir-kurut-fikse ve kaplama yöntemlerinin kullanıldığı görülmüştür. Örneğin, Wang ve arkadaşları çalışmalarında P(N-izopropilakrilamid-etilenglikolmetakrilat) (PNIPAM-ko-EGMA) kopolimerlerini emdirme-kurutma ve fikse yöntemi ile kumaşa uygularken, Lavric ve arkadaşları da aynı yöntemi kullanarak pamuklu kumaşa poli(N-izopropilakrilamid)-kitosan (PNCS) mikrojenlerini uygulamışlardır. Diğer bir taraftan, kaplama yöntemini kullanan Wang ve arkadaşları çalışmalarında sentezlemiş oldukları PEG-PCL-PEG üçlü blok kopolimerini pamuklu kumaşa uygularken, Liu ve arkadaşları poli(N-tertbütillakrilamid-ko-akrilamid) (p(NTBA-ko-AAm)) kopolimeri ile kaplama yöntemini kullanarak pamuklu kumaşı modifiye etmiştir (Liu vd, 2009; Wang vd., 2015; Lavric vd, 2012; Wang vd., 2017).

Diğer bir yöntem ise başlatıcı ilavesi ile monomerlerin tekstil yüzeyinde polimerleştirilmesidir (Chen vd., 2015). Bu yöntemde ilk adımda başlatıcı tekstil

malzemesine emdirilmektedir. Daha sonra monomer yüzeyde serbest radikal, iyonik, halka açılma polimerizasyonu ve kontrollü radikal polimerizasyonu yöntemleri ile polimerleştirilmektedir. Bu teknikler arasında en çok kullanılan yöntem kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan atom radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemidir (Jiang vd., 2012; Wu vd., 2016a). Ancak ATRP yönteminin bazı dezavantajları vardır. ATRP yöntemi sadece karışık bir proses olmayıp aynı zamanda reaksiyon koşulları da zorludur. Çünkü aşılama polimerizasyonu öncesinde ve sonrasında reaksiyon sisteminden oksijeni uzaklaştırmak için özel bir prosedüre ihtiyaç vardır. ATRP yöntemi dışında, serbest radikal polimerizasyonu da kullanılan bir diğer yöntemdir (Jian ve Xu, 2014). Şekil 1.14'te ısıya duyarlı polimerin pamuklu tekstil yüzeyinde polimerleşmesine ait şematik görüntüsü verilmiştir. Şekil 1.14'te verilen şematik görüntüden de görüldüğü gibi, potasyum peroksidisülfat (KPS), seryum, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi başlatıcılar ile ısıya duyarlı polimerler pamuk-lif zinciri boyunca bulunan hidroksil grupları üzerinden tekstil yüzeyine bağlanırlar (Jian ve Xu, 2014).



Şekil 1.14. Isıya duyarlı polimerlerin tekstil yüzeyinde polimerleşmesine ait şematik görünüm

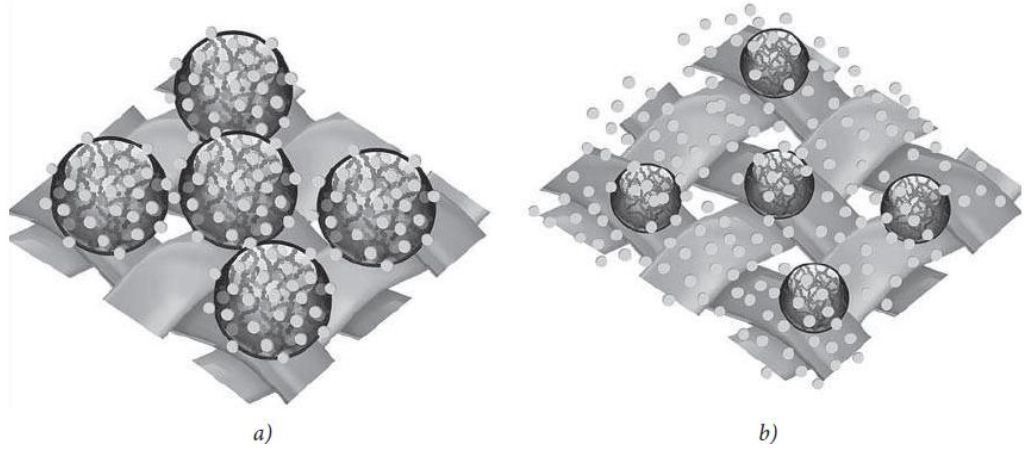
#### 1.4. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları

Son yıllarda tekstil endüstrisinde çevreye veya bir uyarıya duyarlı akıllı polimerlere oldukça fazla ilgi gösterilmektedir. Akıllı polimerler arasında önemli bir grubu oluşturan ısıya duyarlı polimerler, sıcaklık değişimine göre şişme ve büzüşme davranışı sergileyerek hidrofil-hidrofob özelliklerinde tersinir değişim

göstermektedirler (Crespy ve Rossi 2007). Isıya duyarlı polimerler göstermiş oldukları bu özellikleri sayesinde ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, akıllı tekstil materyalleri olmak üzere farklı alanlarda kullanılmaktadır (Schmaljohann, 2006; Silva vd., 2007; Bikram ve West, 2008; Tourrette vd., 2009). Tekstil alanında yapılan çalışmalar incelendiğinde, ısıya duyarlı polimerlerin mikrojel, hidrojel veya polimer olmak üzere farklı formlarda tekstil ürünlerine uygulandığı görülmüştür (Kulkarni vd., 2010; Bashari vd., 2013; Xioa vd., 2017; Sun vd., 2017; Lübben vd., 2017). Tekstil alanında ısıya duyarlı polimerler ilaç salınım sistemlerinde, kozmetik ve cilt bakımında, su içerisinde kendi kendini temizleyen yüzey eldesi, akıllı filtrasyon sistemlerinde ve konforu geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

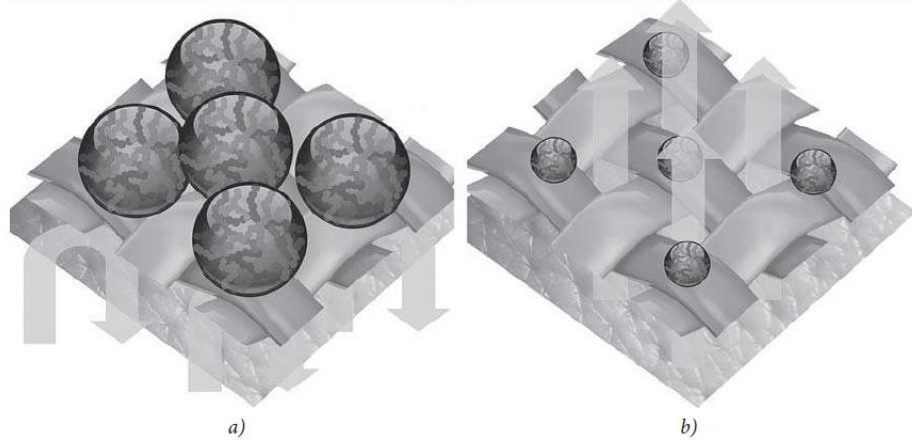
Isıya duyarlı polimerlerin ya da hidrojellerin tekstil alanındaki kullanım alanlarından biri medikal ve hijyenik tekstillerdir. Isıya duyarlı polimerler, aktif maddelerin medikal veya hijyenik tekstillerden kontrollü bir şekilde salınması için kullanılmaktadır. Elde edilen tekstil ürünleri, daha hızlı yara iyileşmesi ya da cilt bakımını sağlamaktadır. Isıya duyarlı polimerler etken maddeleri düşük sıcaklıklarda ( $T < AK\dot{C}S$ ) polimerin yapısında tutmakta ve polimerler sıcaklık artışına bağlı uyarılana kadar etken maddeler polimerin yapısında bulunmaktadır. Uyarıcının (sıcaklık artışı) etkisi ile aktif madde dışarı salınmaktadır. Hidrojelin ya da polimerin sıcaklık değişimine bağlı tersinir şekilde şişmesi ve büzülmesi, aktif maddelerin çevreye kademeli ve kontrollü salınımını sağlamaktadır. Şekil 1.15'te etken maddedinin ısıya duyarlı polimerlerden salınım mekanizmasının şematik görünümü verilmiştir (Stular vd., 2017a).





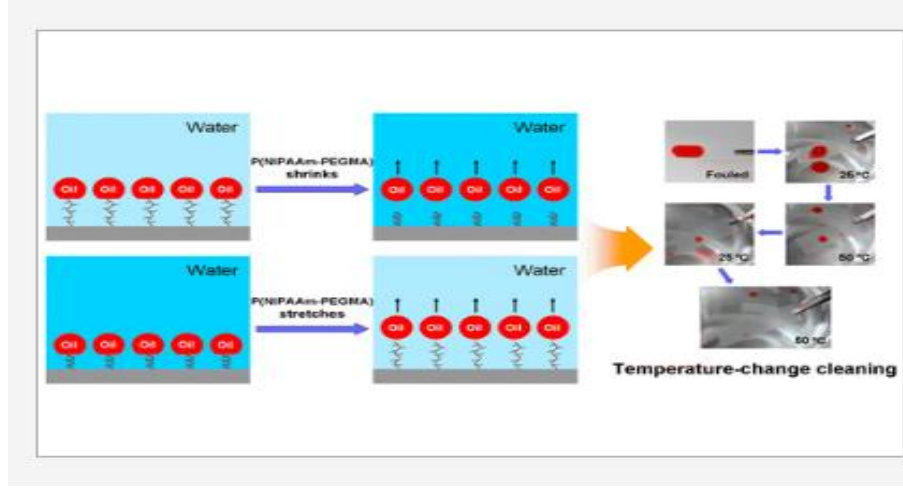
Şekil 1.15. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların etken madde salınımının şematik görünümü (a: AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklar; b: AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklar)(Stular vd., 2017a)

Isıya duyarlı polimerlerin tekstil alanındaki diğer bir kullanım amacı tekstil ürününde konforu geliştirmesidir. Konforun artırılması için, vücut neminin ve sıcaklığın tekstil ile aktif dengelenmesi çok önemlidir. Tekstil liflerinde bulunan ısıya duyarlı polimer veya hidrojeller, çevre koşullarındaki değişiklikleri tespit edip cevap vererek kullanıcıyla etkileşime girebilir. Düşük sıcaklıklarda, polimer şiş durumda bulunduğu için tekstil malzemesinin gözenekliliği azalır. Söz konusu durum, vücut buharının tutulmasına ve dolayısıyla cildin yüzeyinde ısı birikmesine neden olmaktadır. (Şekil 1.16). Buna karşılık, sıcaklık artışı ile polimer uyarılarak büzüşmekte ve kumaş gözenekliliği artmaktadır. Böylece cildin yüzeyinden tekstil materyalinin çevresine doğru daha fazla su buharı ve ısı geçişi olmakta ve tekstil malzemesinde nefes alabilirlik sağlanmaktadır (Stular vd., 2017a). Sağlamış olduğu bu özellikten dolayı, koruyucu giysilerde, spor giysilerinde ve çorap ve ayakkabıda kullanılabilmektedir (Crespy ve Rossi, 2007).



Şekil 1.16. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların su buharı geçirgenliğinin şematik görünümü (a: AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklar; b: AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklar) (Stular vd., 2017a)

Isıya duyarlı polimerler su içerisinde yağ/su karışımlarını ayırmak üzere tekstil yüzeyine uygulanmaktadır. Isıya duyarlı polimer uygulanmış tekstil yüzeyi hidrofillik ve polimerin şişme-büzüşme davranışından dolayı yağ/su karışımından yağı uzaklaştırabilmektedir. Şekil 1.17’de verilen şematik görünümünden de görüldüğü üzere, ısıya duyarlı polimerler sıcaklık AKÇS değerinin altında olduğunda hidrofillik özellikleri sayesinde yağı absorblarken, sıcaklık AKÇS değerinin üzerine ulaştığında polimerin şişme-büzüşme davranışı sergilemesi ile yağı yapısından uzaklaştırmaktadır. Yani, kendi kendine yüzeyi temizlemektedir. Bu işlem tersinir olarak gerçekleşmektedir (Ye vd., 2015; Wu vd., 2016b).



Şekil 1.17. Isıya duyarlı polimer uygulanmış tekstil ürünlerinin yağ/su ayrımının şematik gösterimi (Ye vd., 2015)

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Isıya Duyarlı Polimerlerin Sentezi

Fedorczyk ve arkadaşları (2019) çalışmalarında poli(N-izopropilakrilamid)-b-(Polistren) (PNIPAM-b-PS) blok kopolimerini ATRP yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Blok kopolimerin ısıya duyarlı özelliğini farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri DSC analizi ve dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümleri ile belirlemişlerdir. DSC analizi sonrasında termogramda endotermik pik elde edilememiş ancak beklenen sıcaklık aralığında çizginin yükselmesi gözlemlenmiş ve %0,5 w/w oranında sentezlenen PNIPAM-b-PS kopolimerin faz ayrımının 30-37,5 °C aralığında gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, beklenildiği gibi moleküler yapıya hidrofob yapıdaki polistren ilavesinin kopolimerdeki içeriğine orantılı olarak AKÇS değerinin azaldığını görmüşlerdir. DLS analizi sonucunda elde edilen bulgulara göre, sıcaklık artışına bağlı olarak blok kopolimerlerin sayıca ortalama hidrodinamik çaplarının blok kopolimerin yapısındaki PNIPAM polimerinin büzüşmesinden kaynaklı azaldığını tespit etmişlerdir (25 °C'de 600 nm iken 40°C'de 300 nm). Araştırmacılar, sentezlenen polimerlerin ısıya duyarlı özelliği ve biyouyumluluğundan dolayı ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, rejeneratif tıp gibi birçok alanda kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Fedorczyk vd., 2019).

Dong ve arkadaşları (2018), radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak adamantil gruplar içeren kopolimer sentezlemişlerdir. Kopolimer sentezi için monomer olarak N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve N,N-dimetilakrilamid (DMAM)'i, komonomer olarak ise 2-metil-2-adamantimetakrilat (AdMA)'yı kullanmışlardır. Başlatıcı olarak AIBN kullandıkları çalışmalarında kopolimerlerin sentezi için çözücü olarak tetrahidrafuran (THF)'yi kullanmışlardır. Sentezlemiş oldukları kopolimerlerin kimyasal yapısını FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize etmişler ve kopolimerleri radikal polimerizasyonu yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlediklerini belirtmişlerdir. Kopolimerlerin moleküler ağırlıklarını jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile incelemiş ve kopolimerlerin sayıca ortalama moleküler ağırlığının 4000 ile 8600 arasında

değiştiğini tespit etmişlerdir. Kopolimerlerin ısıya duyarlı özelliklerini farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri UV-vis spektrofotometre ve dinamik ışık saçılım analizi ile incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kopolimerlerin AKÇS tipi ısıya duyarlı özellik gösterdiğini ve kopolimerin moleküler yapısındaki hidrofobik karakterdeki AdMA içeriği arttıkça kopolimerin bulanıklaşma sıcaklığının arttığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, kopolimerlerin faz ayrılma sıcaklık aralıklarını karşılatırdıklarında ise Poli(DMAM-ko-AdMA) kopolimerinin Poli(NIPAM-ko-AdMA) kopolimerine göre daha geniş bir faz ayrılma sıcaklık aralığına sahip olduğunu belirlemişlerdir (Dong vd., 2018).

Liu ve arkadaşları, Cu (II) (bakır) iyonlarını sudan uzaklaştırmak için Alginat-g-PNIPAM (Alg-g-PNIPAM) kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimeri elde etmek için öncelikli olarak radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak PNIPAM homopolimerini sentezlemiş daha sonrasında yapıya sodyum alginatı aşlamışlardır. Alg-g-PNIPAM kopolimerini GPC ve <sup>1</sup>H NMR analizi ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve polimerin sayıca ortalama moleküler ağırlığının 23.800 g/mol olduğunu tespit etmişlerdir. Öte yandan, sudan Cu (II) iyonunu uzaklaştırma performansını oda sıcaklığı ve 50°C' de gerçekleştirdikleri analizler ile incelemiştir. Analiz sonuçlarına göre, Alginat polimerinin PNIPAM homopolimerine aşılmasının PNIPAM homopolimerinin ısıya duyarlı özellik sergilemesinden dolayı Cu (II) iyonunu uzaklaştırma performansını geliştirdiğini ve Alginat polimerine göre oldukça fazla miktarda Cu (II) iyonunu çöktürerek su içerisinde uzaklaştırdığını tespit etmişlerdir (Liu vd., 2019).

Zhang ve arkadaşları (2019) çalışmalarında geniş bir sıcaklık aralığına sahip ısıya duyarlı polimer geliştirmek için polilaktik ana polimer zinciri ve norbornen (IPA) yan zincir grubunu kullanmışlar ve sentezi halka açılma polimerizasyon yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sentez sonrasında farklı moleküler ağırlıklara sahip polietilen glikol monometil eter (MPEG) polimerini sentezlenen polimere aşlamışlardır. Araştırmacılar çalışmada, farklı moleküler ağırlıklara sahip MPEG'in (MPEG<sub>350</sub>, MPEG<sub>550</sub>, MPEG<sub>750</sub>), IPA/MEG gruplarının ve polimerizasyon derecesinin faz değişim sıcaklığı olan AKÇS üzerindeki etkisine

odaklanmışlardır. Sentezlenen polimerlerin AKÇS değerlerini UV-vis spektrofotometre ölçümleri ile belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, kullanılan MPEG polimerinin moleküler ağırlıkları arttıkça hidrofil grupların sayısı arttığı için AKÇS değerinin arttığı ve AKÇS değerinin 28,6 - 72,5 °C arasında değiştiği görülmüştür. Öte yandan, sentezlenen polimerlerde hidrofob IPA yan gruplarını miktarı arttıkça AKÇS değerinin düştüğünü, aşılana hidrofilik MPEG polimeri miktarı arttıkça AKÇS'nin arttığını tespit etmişlerdir. Polimer zincirinin uzunluğunda AKÇS değerini etkilediğini tespit etmişler ve polimerizasyon derecesi arttıkça polimerin çözünübilirliği azaldığı için AKÇS değerinin düştüğünü görmüşlerdir. Sonuç olarak, polimerin AKÇS değerini polimer zincir uzunluğu, moleküler yapıdaki hidrofil ve hidrofobik gruplar değişimi ile ayarlanabileceğini ve biomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere vücut sıcaklığına yakın AKÇS değerine sahip ısıya duyarlı polimerler elde edebileceklerini belirtmişlerdir (Zhang vd., 2019).

Kubo ve arkadaşları (2018), poli(N-izopropilakrilamid-ko-2-hidroksietilmetakrilat) kopolimerini başlatıcı kullanmadan ultrasonik ışınlama yöntemini kullanarak etanol/su karışımı içerisinde sentezlemişlerdir. Araştırmacılar çalışmada, çözücü içerisindeki etanol miktarının, monomer konsantrasyonunun ve ultrasonik güç yoğunluğunun polimer dönüşümünün süresi üzerindeki etkilere odaklanmışlardır. Bu amaç doğrultusunda, sentezlemiş oldukları polimerlerin moleküler ağırlıklarını GPC analizi ile belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra, kopolimerlerin ısıya duyarlı özelliklerini sıcaklığı ayarlanabilen ultraviyole görünür spektroskopisi ile incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, çözücü içerisindeki hacimce optimum etanol miktarı %60 olarak belirlenmiştir. Ultrasonik güç yoğunluğu arttıkça polimerizasyon süresinin kısaldığı ancak, ortamda daha fazla radikal oluştuğu için polimerlerin moleküler ağırlıklarının düştüğü tespit edilmiştir. Monomer konsantrasyonu arttıkça, polimer dönüşümü ve moleküler ağırlığın arttığını görülmüştür. Isıya duyarlı özellikleri incelendiğinde ise kopolimerlerin NIPAM miktarı azaldıkça AKÇS değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bu da, 2-hidroksietilmetakrilat komonomerinin yapısındaki hidroksil grupları ile NIPAM monomerinin amit gruplarının hidrojen

bağı oluşturmaya kopolimer molekülünün hidrofobluğunun artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Kuba vd.,2018).

Shtanko ve arkadaşları hem pH'a hem ısıya duyarlı poli (vinilkaprolaktam-ko-akrilik asit) (poli(VCL-ko-AA)) kopolimerini serbest radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak farklı çözücülerde gerçekleştirmiş ve çözücünün polimerizasyon üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında çözücü olarak izoproponal (IPN), dimetilformamid (DMF) ve izoproponal ve su karışımı (IPA+H<sub>2</sub>O)'nı kullanmışlar ve başlatıcı olarak AIBN kullandıkları polimer sentezini 70 °C'de 24 saat boyunca gerçekleştirmişlerdir. Çözücünün polimer sentezi üzerindeki etkisini moleküler ağırlık tayini (GPC ile) ve titrasyon ile polimer bileşimini inceleyerek belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, farklı çözücülerde sentezlenen üç kopolimerlerin bileşimlerinin ve moleküler ağırlıklarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Kopolimer bileşiminde en yüksek akrilik asit (AA) içeriği ve en yüksek moleküler ağırlık, IPA+H<sub>2</sub>O çözücüsünde sentezlenen kopolimerde elde edilirken, polimerlerin moleküler ağırlıklarının 7500-26.400 g/mol arasında değiştiği tespit edilmiştir. Farklı çözücülerde sentezledikleri poli(VCL-ko-AA) kopolimerin AKÇS değerlerini UV-vis spektrofotometre ile 540nm dalga boyunda gerçekleştirdikleri analizler ile incelemişler ve AKÇS değerinin 33-35 °C aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Kopolimerin pH'a duyarlı özelliklerini farklı pH'larda bulunan su içerisindeki faz ayrımı davranışlarını inceleyerek belirlemişler ve düşük pH değerlerinde kopolimerin AA ve vinilkaprolaktam gruplarının arasında hidrojen bağı oluşmasından dolayı çözünmediğini görmüşlerdir (Shtanko vd, 2003).

Kozanoğlu ve arkadaşları çalışmalarında N-vinilkaprolaktam monomerini serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanarak 50 °C, 60 °C ve 70 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta polimerize etmişlerdir. Polimer sentezi hekzan çözücüsü içerisinde AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar sürenin ve sıcaklığın polimer sentezine etkisine odaklanmış ve polimerizasyon süresi arttıkça polimer oluşumunun arttığını tespit etmişlerdir. Buna ek olarak, aynı polimer oluşumu yüzdesinin yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürelerde elde edildiğini görmüşlerdir. Polimerlerin kimyasal yapısını <sup>1</sup>H NMR ve FT-IR

analiziyle, AKÇS değerini DSC analiziyle ve termal dayanımını TGA ile analiziyle karakterize etmişlerdir. FT-IR ve NMR analiz sonuçlarına göre, polimer sentezinin polimerin yapısındaki kaprolaktam halkasında herhangi bir değişim olmadan (C=C) karbon-karbon çift bağı üzerinden gerçekleştiğini görmüşlerdir. Polimerin AKÇS değerini 32-34 °C aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. TGA analiz sonuçlarına göre polimerin 380 °C'de bozunmaya başladığı ancak önemli kütle kaybının 480 °C'de olduğunu tespit etmişlerdir (Kozanoğlu vd., 2011)

Stoica ve arkadaşları, N-izopropilakrilamid monomerini üç farklı komonomer ile farklı konsantrasyonda kopolimerize etmişler ve komonomer ilavesinin AKÇS değeri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Komonomer olarak ,  $\gamma$ -akrilolaminobütrik asit (n=3), 6-akrilolaminohekzanoik asit (n=5) ve 11-akrilolaminoundekanoik asit (n=10) kullanırken, polimer sentezini için monomer/ komonomer oranını 6/1, 9/1, 12/1 olmak üzere üç farklı oran seçmişlerdir. Araştırmacılar, kopolimer sentezini isoproponal çözücüsü içerisinde AIBN başlatıcısı eşliğinde 65 °C'de 24 saat boyunca gerçekleştirmişlerdir. Polimerlerin karakterizasyonu GPC, DSC ve UV-vis spektrofotometre analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, komonomer ilavesinin polimerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediği ve polimer zincir uzunluğu arttığı için kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının düştüğünü tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra, hidrofob karakterdeki komonomer ilavesi ile birlikte AKÇS değerinin düştüğü ve sentezlenen polimerlerin AKÇS değerinin 12,3 -34,9°C aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin moleküler ağırlığının ise 3500-10100 g/mol arasında değiştiğini görmüşlerdir (Stoica vd., 2007).

## **2.2. Isıya Duyarlı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları**

Sun ve arkadaşları, kontrollü ilaç salınımı yapabilen pamuklu kumaşları geliştirmek amacıyla ısıya duyarlı mikrojelleri hazırlamış ve pamuklu kumaşlara emdirme yöntemini kullanarak uygulamışlardır. Çalışmalarında öncelikli olarak serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanarak PVCL (poli(N-vinilkaprolaktam)) polimerini sentezlemiş sonrasında sentezledikleri polimeri



oligosakkarit (COS) ile aşlamış ve COS-g-PVCL kopolimerini elde etmişlerdir. Isıya duyarlı gözenekli COS-g-PVCL mikrojelleri elde etmek için  $\text{CaCO}_3$  temelli şablonlama metodunu kullanmışlardır. Mikrojellerin karakterizasyonu sonucu elde edilen bulgulara göre, UV-vis spektrofotometre ile 450 nm dalga boyunda gerçekleştirilen analiz ile COS-g-PVCL mikrojellerin AKÇS değeri 34 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak mikrojellerin çapının 1µm' den 500 nm' ye düştüğü görülmüştür. Bunlara ek olarak, mikrojel uygulanmış kumaşların sıcaklığa bağlı ilaç salınım davranışları incelemiş ve sıcaklık artışı ile mikrojellerde meydana gelen büzüşme ile ilaç salınımının gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Kumaşların su buharı geçirgenlik değerlerini farklı koşullarda incelemişler ve 20 °C'de su buharı geçirgenlik değeri ham kumaştan düşük iken, 40 °C'de mikrojellerin büzüşmesi ve kumaş gözeneklerini açmasından dolayı ham kumaşın su buharı geçirgenliği değerine yaklaştığını belirlemişlerdir (Sun vd., 2017).

Jassal ve arkadaşları (2006) yılında yaptıkları bir çalışmada, serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanarak *N*-tert bütül akril amid (NTBA) ve akrilamid monomerlerinden farklı oranlarda lineer ko-polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen polimerden çapraz bağlanmış jel yapıları üretmişlerdir. DSC analizi sonrasında elde edilen bulgulardan, kopolimerlerinin AKÇS değerinin kopolimerin moleküler yapısındaki NTBA monomer oranına bağlı olarak 38-17 °C aralığında değiştiğini ve NTBA monomer miktarı arttıkça AKÇS değerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda çapraz bağlı jel yapılarının şişme oranının da NTBA içeriğindeki artışla azaldığını belirlemişlerdir. Çalışmanın devamında sentezlenen kopolimer distile edilmiş suda % 20 konsantrasyonda çözüp, daldırıp-kaplama metodu ile ipliklere uygulanmıştır. Uygulamada çapraz bağlayıcı olarak 1,2,3,4-bütan tetra karboksilik asit (BTCA) kullanılmıştır. Modifiye edilen ipliklerin 15 -35 °C aralığında geniş bir faz geçiş sıcaklık aralığına sahip olduğunu görmüşlerdir. Kopolimer uygulanmış ipliklerin de ısıya duyarlı hidrofilik özellik sergiledikleri yani düşük sıcaklıkta suda yüksek şişme oranları (% 4500), yüksek sıcaklıklarda ise düşük şişme oranları (% 800) sergiledikleri tespit edilmiştir (Jassal vd., 2006).

Jocic ve arkadaşları, sıcaklığa ve pH'a duyarlı mikro jellerin pamuklu kumaşlara uygulanması için yeni bir yöntem geliştirdikleri çalışmalarında N-izopropilakrilamid ve kitosan monomerlerini kullanarak sürfaktansız dispersiyon metodunu ile çift uyarıya tepki verebilen mikro jelleri (PN/CS) sentezlemişlerdir. Mikro jellerinin sıvı ortamdaki ısıya duyarlılığı UV spektrofotometre ile incelenmiş ve AKÇS değerini 34,5 °C olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar çalışmada, PN/CS mikro jellerinin pamuklu kumaşa uygulanmasında "basit banyolu uygulama prosesi" adını verdikleri yeni bir metot geliştirmişlerdir. PN/CS mikro jelleri pamuklu kumaşa uygulamadan önce pamuklu kumaşlar kimyasal metotlar ile fonksiyonelleştirilmiştir. Uygulama sırasında pamuklu kumaş PN/CS süspansiyon çözeltisi içerisine konulup oda sıcaklığında 2 saat boyu karıştırılmış ve sonrasında kumaş numuneleri oda sıcaklığında kurutulmuştur. Modifiye edilmiş kumaşların pH' a duyarlılığı, farklı pH'larda (pH5, pH7, pH9) gerçekleştirilen gravimetrik analizler ile incelenmiştir. Beklenildiği gibi asidik ortamda PN/CS mikro jellerindeki kitosanın varlığından dolayı modifiye edilmiş kumaşların şişmesi artmıştır. Alkali ortamda da artış gözlenirken, söz konusu bu artışın NIPAM'nın 20 °C' de şişmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Mikrojel uygulanmış pamuklu kumaşların nem tutma özellikleri incelendiğinde ise sıcaklık ve bağıl nem artışı ile nem tutma özelliklerinin arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda kumaş yapısındaki polimer molekülünün NIPAM kısmının hidrofob özellik gösterdiği düşünüldüğünde bu sonucun beklenmedik bir sonuç olduğu ve bunun yüksek sıcaklıklardaki nem desorpsiyonu ve absorblaması arasındaki yarıştan kaynaklandığını belirtmişlerdir (Jocic vd., 2009) .

Crespy ve arkadaşları, iki farklı komonomer kullanarak N-vinilkaprolaktam esaslı kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu yönetimi ile sentezlemişler ve pamuklu kumaşa emdirme yöntemiyle uygulamışlardır. Çalışmada, komonomer olarak akrilol klorür (AC) ve metakrilik asit (MAM) olmak üzere iki farklı komonomer kullanmışlardır. Sentezlenen kopolimerlerin kimyasal yapıları <sup>1</sup>H NMR analiziyle, moleküler ağırlıkları Zimm-plot metoduyla, AKÇS değerlerini ise DSC analizi ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, %11 ve %22 MAM komonomeri içeren kopolimerlerin moleküler ağırlıklarının sırasıyla

1,110x10<sup>6</sup> g/mol ve 6,805x10<sup>6</sup> g/mol olduğu tespit edilmiştir. %22 MAM içeren kopolimerin AKÇS değeri 36 °C, AC içeren kopolimerin AKÇS değeri 35,8 °C olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar sentezlemiş oldukları kopolimerleri pamuklu kumaşlara kaplama yöntemiyle fosfor katalizörü eşliğinde reaksiyon ortamını pH 3'e ayarlayarak uygulamışlardır. Polimer uygulanmış kumaşların yüzey morfolojileri ve yüzeyin kimyasal yapısı sırasıyla SEM ve XPS analizleri ile incelenmiştir. Kumaşların su içindeki ısıya duyarlı davranışları incelendiğinde, kumaşların AKÇS sıcaklığına yakın bölgelerde (23-38°C) faz değişim davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Kumaşların su buharı geçirgenlikleri ise 23 °C ve 40 °C farklı bağıl nem (%30, %50 ve %80) içeren iklimsel odalarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, düşük sıcaklık ve düşük bağıl nemde modifiye edilmiş kumaşlarla ham kumaşın su buharı geçirgenlik değerlerinin çok yakın olduğu görülmüştür. Ancak, yüksek bağıl nem ve sıcaklıkta polimer uygulanmış kumaşların su buharı geçirgenlik değerlerinin ham pamuğa göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun pamuk yüzeyinde bulunan polimerlerin AKÇS sıcaklığının üstünde olmasından dolayı büzüşükleri ve pamuk lifleri arasındaki mesafelerin artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çalışmada kopolimer uygulanmış olan tekstil yüzeylerinin faz değişim sıcaklıklarının 23-38°C aralığında olmasından dolayı spor giysilerinde, medikal alanlarda yara iyileştirici gibi alanlarda kullanılabileceği belirtilmiştir (Crespy vd., 2009) .

Kulkarni ve arkadaşları çalışmalarında, pH ve sıcaklığa duyarlı pamuklu kumaş geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bu amaç için öncelikli olarak sürfaktansız emülsiyon polimerizasyon yöntemini kullanarak poli(N-izopropilakrilamid-kitosan) (PNCS) mikropartiküllerini üretmişlerdir. Üretmiş oldukları mikropartiküllerin pH'a ve ısıya duyarlılığını, farklı sıcaklık ve pH'larda gerçekleştirdikleri dinamik ışık saçılım spektrometresi ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, PNCS mikropartiküllerin sıcaklık artışına bağlı olarak 25-34 °C aralığında kademeli bir şekilde boyutunun azaldığı görülürken, partikül boyutunun 760 nm'den 190 nm'ye düştüğü tespit edilmiştir. pH'ın 20°C'deki partikül boyutu üzerindeki etkisi incelediğinde, pH arttıkça kitosanın iyonikliğini kaybetmesinden dolayı PNCS mikropartiküllerin çapının azaldığını görülmüştür. PNCS mikropartiküllerini pamuklu kumaşlara BTCA çapraz bağlayıcısı eşliğinde

emdirme-kurutma-fikse metodu ile uygulamışlardır. PNCS mikropartiküllerin kumaşa bağlandığını XPS analiz ile ispatlamışlar ve yıkamaya karşı dayanımın iyi olduğunu, 5 yıkama sonrasında kumaş yapısında % 80 PNCS mikropartiküllerinin bulunduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, fonksiyonelleştirdikleri kumaşların ısıya ve pH'a duyarlı özelliklerini sırasıyla Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (ESEM) ve absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile incelemişlerdir. ESEM görüntülerinden, kumaşın yüzeyini kaplayan PNCS mikropartiküllerin 20°C'de şişmiş durumda bulunurken, 40 °C'de büzüşmüş durumda olduğunu görmüşlerdir. Absorpsiyon kapasitesi sonuçlarına göre, sıcaklık artışı ile birlikte fonksiyonelleştirilen pamuklu kumaşların ısıya duyarlı özellik sergilemesinden dolayı su alma kapasitelerinin düştüğü görülmüştür. Kitosanın alkali ortamda başlangıçtaki su alma kapasitesini etkilemediği ancak, sıcaklık artışına bağlı PNCS mikropartiküllerin yapısındaki suyun kitosanın hidrofob özellik sergilemesinden dolayı daha yavaş uzaklaştığı belirlenmiştir. Fonksiyonelleştirdikleri pamuklu kumaşın sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak su alımını düzenlediğini belirtmişlerdir (Kulkarni vd., 2010).

Lavric ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada poli(N-izopropilakrilamid)-kitosan (PNCS) mikrojellerini sentezlemiş ve pamuklu kumaşlara uygulayarak kumaşa fonksiyonel özellik kazandırmışlardır. Uygulama sırasında emdirme-kurutma-fikse yöntemini kullanırken, çapraz bağlayıcı olarak BTCA' yı kullanmışlardır. Fonksiyonel özellik kazandırdıkları kumaşların nem yönetim özelliklerini incelemek amacıyla sıcaklığın, bağıl nemin ve uygulanan mikrojel konsantrasyonunun su buharı geçirgenliği (WVTR) ve nem içeriği (MC) üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Analiz sonuçlarına göre, uygulanan PNCS mikrojel konsantrasyonunun su buharı geçirgenliğini ve nem içeriğini önemli seviyede etkilemediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, bağıl nemin her iki özelliği de etkilediği görülmüştür. Bağıl nemin artması ile birlikte polimerlerin şiştiği ve gözenekleri kapattığı için su buharı geçirgenliğinin azaltmıştır. Aynı zamanda, bağıl nem artışı ile nem içeriğinin arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın nem içeriği ve su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisini incelediklerinde ise sıcaklık artışı ile birlikte gözenekler açıldığı için su buharı geçirgenliğinin arttığı, nem içeriğinin ise azaldığını belirlemişlerdir. Isıya duyarlı özellikleri dışında

fonsiyonelleştirdikleri pamuklu kumaşların beyazlık derecesine ve buruşmazlık açısını ölçmüşlerdir. Analiz sonuçlarında fonsiyonelleştirdikleri kumaşın beyazlık derecesinde çok az bir azalmanın olduğunu belirtmişlerdir. Buruşmazlık özelliğinin ise ham kumaşa göre daha iyi olduğunu görmüşlerdir. Bütün bu sonuçlar ile PNCS mikrojelinin pamuklu kumaşa dahil edilmesiyle, nem içeriğinin yanı sıra nem geçirme özellikleri fizyolojik aralıktaki küçük sıcaklık değişimi ile kontrol edilebileceğini ve nem yönetimi yapabileceğini gösterdiğini belirtmişlerdir (Lavric vd., 2012).

Zafar ve arkadaşları akıllı antibakteriyel kumaşlar için ısıya duyarlı nanojel üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada serbest radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak N-izopropilakrilamid monomeri ile gümüş içerikli ısıya duyarlı nanojelleri üretmişlerdir. Çalışmada gümüş ilavesini polimerizasyon boyunca ve polimerizasyon sonunda olmak üzere iki farklı aşamada gerçekleştirmişler. Nanojellerin AKÇS değerleri DSC analizi ile 30,5 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen nano jelleri pamuklu kumaşa emdirme yöntemi ile uygulanırken, uygulama sonrası kumaşları 30 °C'de 15 saat bekleterek kurutmuşlardır. Kumaşların yüzey morfoloileri SEM ve SEM-EDX analizi ile incelenmiş ve gümüş içerikli nanojellerin yüzeye başarılı bir şekilde dağıldığı görülürken, kumaş yapısındaki gümüşün varlığını kanıtlamışlardır. Kumaşların antibakteriyel aktiviteleri agar difizyon test yöntemine göre gram pozitif ve gram negatif bakterilerine karşı 36 -37°C' de gerçekleştirilen analizler ile incelenmişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, 36-37°C sıcaklık aralığında kumaşlarda bakterilerin gelişmediğini tespit etmişlerdir. Nano jel uygulanmış kumaşların her ikisinde de antibakteriyel aktivite elde edilirken, polimerizasyon boyunca gümüş ilavesi ile üretilen nanojellerin uygulanmış olduğu kumaşların anti bakteriyelliğinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Zafar vd., 2014).

Bashari ve arkadaşları çift etkili poli N-izopropilakrilamid-ko-kitosan (PNCS) hidrojjellerini sürfaktansız emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Çalışmalarında sentezlemiş oldukları PNCS hidrojjellerini farklı oranlarda BTCA kullanılarak pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle uygulamışlardır. Çalışma sonuçlarına göre, PNCS hidrojjellerinin AKÇS değeri 32

°C olarak belirlemişler ve yapıya kitosan ilavesinin AKÇS değerini etkilemediğini tespit etmişlerdir. pH ve sıcaklığın nano partiküllerin hidrodinamik boyutu üzerindeki etkisini inceledikleri Zetasizer Nano ZS analiz sonuçlarına göre, 20 °C'de düşük pH'larda hidrojellerin şiş durumda olduğu (87,71 nm) ve pH değeri arttıkça hidrojelin yapısındaki kitosan varlığından dolayı hidrojellerin boyutlarının küçüldüğü (67,9 nm) görülmüştür. PNCS hidrojel uygulanan kumaşların ısıya duyarlı özelliklerini farklı sıcaklıklardaki su absorpsiyon kapasitesi ve su tutma değerlerini belirleyerek incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, kumaşların 31-32 °C civarında su absorblama kapasitesinin düştüğünü ve uygulama sırasında BTCA miktarının artmasının su tutma kapasitesini olumsuz etkilediğini görmüşlerdir (Bashari vd., 2013).

Chen ve arkadaşları atom transferi radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemini kullanarak reaktif gruplar içeren poli(N-izopropilakrilamid-ko-N-hidroksimetilakrilamid) kopolimerini sentezleyerek pamuklu kumaşlara uyguladıkları çalışmada komonomer olarak hidrofilik N-hidroksimetilakrilamid'i (NHMAMm) kullanmışlardır. Kopolimer sentezi sırasında farklı oranlarda komonomer ilavesinin AKÇS değeri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kopolimerlerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR, termo gravimetrik analiz (TG) ve FT-IR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kopolimerlerin AKÇS değerleri ise UV-vis spektrofotometre ile belirlenmiş ve NHMAMm mol yüzdesi arttıkça AKÇS değerinin de lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada vücut sıcaklığına en yakın AKÇS değerine sahip kopolimer %3.8 mol NHMAMm içeren polimer olarak belirlenirken, söz konusu kopolimer, sitrik asit çapraz bağlayıcısı eşliğinde 2 kez daldırma ve 2 kez emdirme prosesleri ile pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Uygulama sonrası SEM analiz sonuçlarına göre, kumaşın ince bir film gibi kaplandığı görülmüştür. Elde edilen kumaşın ısıya duyarlı özelliği, sıcaklık artışına bağlı su alma kapasitesi ve temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, elde edilen kumaşların 37°C'den sonra temas açısının yükseldiği ve aniden hidrofilik hidrofobik etkinin değiştiği görülmüştür (Chen vd., 2015).

Wang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada PNIPAM-Kitosan hidrojelini serbest radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak sentezlemiş ve pamuklu kumaşa çapraz bağlayıcı eşliğinde uygulamışlardır. Çalışmada hidrojel sentezini PNIPAM/Kitosan oranı 4/1, 2/1, 4/3, 1/1 olmak üzere dört farklı oranda gerçekleştirmişler ve hidrojelini UV-Vis spektroskopisi, FT-IR, TG ve DSC analizleri ile karakterize etmişlerdir. UV-vis spektroskopisi ve DSC analiz sonuçlarına göre, sentezlenen bütün hidrojellerin AKÇS değerinin 33 °C civarında olduğunu belirlemişlerdir. TG analiz sonuçlarına göre ise termal stabilitesi en yüksek hidrojel 4/3 oranında sentezlenen hidrojel olarak belirlemişler ve kumaş uygulamasında söz konusu orandaki hidrojel kullanmışlardır. Hidrojin kumaşa uygulanmasını, kumaşı önce polimer çözeltisine daha sonra çapraz bağlayıcı olarak kullanılan gluteraldehitin % 5 lik çözeltisine daldırma işlemi ile gerçekleştirmişlerdir. Kumaş yüzeyindeki hidrojel varlığını SEM ile incelemiş ve kimyasal olarak varlığını FTIR analizi ile ispatlamışlardır. Kumaşın ısıya duyarlılık özelliğini incelemek için ise 25 °C ile 40 °C arasındaki temas açısı ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Temas açısının hidrojin AKÇS değeri olan 33 °C 'den itibaren keskin bir şekilde arttığını ve kumaşın ısıya duyarlılık özelliği sergilediğini tespit etmişlerdir. Hidrojel uygulanmış kumaşın antibakteriyellik aktivitesini ise GB/T 20944.2-2007 Çin test standardına göre incelemişler ve modifiye pamuklu kumaşın *Staphylococcus aureus (S. aureus)* ve *Escherichia coli (E. coli)* 'ye karşı bakteriyel indirgenmesinin %99'dan fazla olduğunu tespit etmişlerdir (Wang vd., 2016).

Lübben ve arkadaşları 2017 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, radikal polimerizasyonu yöntemini kullanarak P(N-izopropilakrilamid-ko-N-tert-bütillakrilamid) kopolimerini sentezlemişlerdir. Farklı oranlarda monomer/komonomer oranında sentezledikleri kopolimerlerin AKÇS değerlerinin 13-32 °C arasında değiştiğini lazer ışını ile tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, sentezlemiş oldukları kopolimeri kaplama yöntemi ile polyester kumaşa uygulamışlardır. Modifiye ettikleri kumaşın su buharı direncini permatest ile karakterize ederken, bağıl difüzyon süresini bağıl nem içeriğindeki artışı kap metodunu kullanarak belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, 20 °C'de farklı kalınlıklarda kapladıkları kumaş numunelerinin su buharı direncinin

ham kumaşa göre önemli seviyede arttığı görülmüştür. Aynı zamanda, 20 °C' de kaplama kalınlığındaki artış ile bağıl nem içeriği artarken, 40 °C' de bağıl difüzyon süreleri ham kumaşa aynı değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, kopolimerin uyarıldığı sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda, gözeneklerin kapalı olmasından dolayı daha az buharın yayılması ve kopolimerin uyarıldığı sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda gözeneklerin açılmasından dolayı neredeyse ham kumaşa eşit miktarda su buharı yayılmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Lübben, vd., 2017).

Wang ve arkadaşları çalışmalarında farklı komonomer oranlarına sahip P(N-izopropilakrilamid-ko-etilenglikolmetakrilat)PNIPAM-ko-EGMA kopolimerlerini atom transfer radikal polimerizasyon yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin moleküler ağırlıkları jel kromatografisi ile incelenmiş ve 23.600-43.800 g/mol arasında değiştiğini görmüşlerdir. Kopolimerlerin AKÇS değerini ise UV-vis spektrofotometre ile incelemişler ve 20:0, 19:1, 18:2, 17:3 (NIPAM:EGMA) olmak üzere 4 farklı oranda sentezlemiş oldukları kopolimerlerdeki komonomer miktarı arttıkça AKÇS değerinin arttığını ve sırasıyla 32 °C, 34 °C, 40 °C, 46 °C olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezlemiş oldukları 19:1 ve 18:2 oranlarındaki kopolimerleri pamuklu kumaşa emdirme yöntemiyle strik asit çapraz bağlayıcısı eşliğinde uygulamışlardır. Araştırmacılar, FTIR ile polimerin kumaşa bağlandığını ispat ederlerken, SEM analizi ile polimerin yüzeye ince bir film şeklinde kapladığını görmüşlerdir. Kumaşların ısıya duyarlı özelliklerini 30°C ve 40 °C'de gerçekleştirdikleri hava ve su geçirgenlikleri analizler ile incelemişler ve elde edilen bulgulara göre, kopolimerin AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıkta gözenekli bir PNIPAM-ko-EGMA katmanı oluştuğunu ve hava/su buharı geçirgenliğini önemli seviyede arttırdığını tespit etmişlerdir. Kumaşların yıkama haslığını incelemek amacıyla 6 yıkama yapmışlar ve etken madde miktarlarının çok az azaldığını tespit etmişlerdir. Bu analizlere ek olarak PNIPAM-ko-EGMA kopolimeri ile modifiye ettikleri kumaşların *S. aureus* (ATCC 29213) and *E. coli* bakterilerine karşı anti bakteriyellik özelliklerini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında kumaş yapısındaki PNIPAM-ko-EGMA kopolimerinin hidrofilik bir katman oluşturması ile bakterinin kumaşa adezyonunu engellediği görülmüştür. Araştırmacılar,



PNIPAM-ko-EGMA kopolimerinin kumaşa uygulaması ile birlikte yüksek sıcaklıklarda hava ve nem geçirgenliği ile konfor regülasyonuna sahip, oda sıcaklığında ise bakteriyel adezyonu engelleyen çift etkili bir kumaş ürettiklerini belirtmişlerdir (Wang vd., 2017).

Xiao ve arkadaşları (2017), serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile Poli(vinilkaprolaktam-ko-hidroksietil akrilamid) P(VCL-ko-HEAA) kopolimerini sentezlemiş ve farklı konsantrasyonlarda polimer oranı ile emdirme yöntemini kullanarak pamuklu kumaşa applike etmişlerdir. Öncelikli olarak çalışmalarında P(VCL-ko-HEAA) kopolimerini karakterize etmişler ve kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının 160 °C olduğunu ve termal bozunmasının 420 °C'de başladığını tespit etmişlerdir. AKÇS değerinin ise 34,5 °C olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada sentezlemiş oldukları kopolimeri üç farklı konsantrasyonda (150 g/L, 200 g/L, 250 g/L) BTCA çapraz bağlayıcısı eşliğinde başarılı bir şekilde kumaşlara uygulamışlar ve söz konusu kumaşların morfolojilerini, ısıya duyarlı özelliklerini incelemişlerdir. Kumaş karakterizasyonu sonucu elde edilen bulgulara göre, uygulanan polimer konsantrasyonu arttıkça aşılama verimliliğinin arttığı belirlenirken, SEM analizi ile polimerlerin kumaş yapısındaki varlığını tespit etmişlerdir. Kumaşların ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediğini belirlemek amacıyla oda sıcaklığı ile 50 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerini incelemişler ve oda sıcaklığında modifiye kumaş ile ham kumaşın su buharı geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğunu görmüşlerdir (Xiao vd, 2017).

Liu ve arkadaşları çalışmalarında sentezlemiş oldukları poli(N-tertbütüilakrilamid-ko-akrilamid) (p(NTBA-ko-AAm)) kopolimerini kaplama metodunu kullanarak pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Çalışma sırasında metanol çözücüsü içerisinde hazırlamış oldukları kopolimeri dört farklı oranda pamuklu kumaşa BTCA çapraz bağlayıcısı ve SHP katalizörü eşliğinde uygulamışlar ve uygun konsantrasyonu tespit etmişlerdir. Uygulama sonrasında polimerin kumaşa kimyasal olarak bağlanıp bağlanmadığını incelemek amacıyla FTIR analizi yapmışlar ve kopolimerin kumaşa kimyasal olarak bağlandığını tespit etmişlerdir. Kopolimer kaplı kumaşların morfolojisini ise SEM analizi ile incelemişler ve elde edilen görüntülerden kumaşa %0,98 ile %3,17 oranında

kopolimer kaplamanın yetersiz olduğunu tespit etmişlerdir. %8,08 oranında kaplama ile liflerin ince bir tabaka ile kaplandığını, %14,14 oranında kopolimer uygulaması ile kumaş yüzeyinin tamamıyla kaplandığını belirlemişlerdir. P(NTBA-ko-AAm) kopolimeri ile modifiye ettikleri kumaşların ısıya duyarlılık özelliklerini incelediklerinde ise %0,98, %3,17 ve % 8,08 konsantrasyonlarında kopolimer ile modifiye edilen kumaşların kumaş yüzeyindeki madde miktarlarının yetersiz gelmesinden dolayı ısıya duyarlılık özelliği sergilemediğini ve %14,14 konsantrasyonunda kopolimer ile modifiye edilen kumaşın ısıya duyarlılık özelliği sergilediğini tespit etmişlerdir. Söz konusu kumaşın 32 °C civarında faz değişiminin başladığı ve 32-60 °C gibi geniş bir aralıkta büzüşmenin meydana geldiğini görmüşlerdir. Kumaşların su iticilik yeteneği incelendiğinde ise konsantrasyon arttıkça modifiye kumaşın su iticilik özelliğinin arttığını ve bu artışın sebebinin kumaş yüzeyindeki polimerlerin su ile şişmesi ve gözenekleri kapatarak su geçişini azaltması veya bloke etmesinden kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir (Liu vd., 2009).

### **2.3. Isıya Duyarlı Polimerlerin Kumaş Yüzeyinde Polimerizasyonu**

Ye ve arkadaşları, kendi kendini temizleyebilen bir yüzey elde etmek için NIPAM monomeri ile farklı oranlarda polietilen glikolmetakrilat (PEGMA) polimerini plazma uyguladıkları polipropilen yüzeye aşlamışlardır. Elde edilen P(NIPAM-PEGMA) yüzeyin farklı sıcaklıklardaki morfoljisini AFM ile incelerken, yüzeyin farklı sıcaklıktaki ıslanabilirliğini temas açısı ölçümleriyle, kendi kendine temizleme özelliğini ise yüzeyde kalan kirin ağırlığını belirleyerek gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, sıcaklık arttıkça polipropilen yüzeydeki aşlanmış polimerin moleküler yapısındaki NIPAM grupları hacimsel faz değiştirerek şişmiş durumdan büzüşmüş duruma geçtikleri için yüzey pürüzlülüğünü azaltmaktadır. Söz konusu azalma moleküler yapıdaki PEGMA içeriği arttıkça daha az olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, sıcaklık artışına bağlı olarak yüzeyin su ile yaptığı temas açısında ani bir artış gözlemlenmiş ve maksimum temas açısı değeri 66° olarak belirlenmiştir. Polipropilen yüzeydeki polimerin moleküler yapısındaki hidrofilik yapıdaki PEGMA içeriği arttıkça temas açısı değerlerinin düştüğü görülmüştür. Su içerisinde gerçekleştirdikleri kendi

kendine yüzey temizleme analizi sonuçlarına göre, elde edilen yüzeylerde PEGMA içeriği arttıkça geriye kalan kirin azaldığı görülmüş ve ağırlıkça %0,2-1,6 aralığında kir kaldığı tespit edilmiştir (Ye vd., 2015).

Li ve arkadaşları çalışmalarında PNIPAM polimerini oksijen plazma uygulaması ile pamuklu kumaşlara aşılama ve monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi reaksiyon koşullarının polimerin kumaşa aşılama üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Pamuklu kumaşların yüzeyi oksijen plazma uygulaması ile aktif hale getirilmiş ve monomer içeren çözeltilerin içerisine koyularak belirlenen sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, monomer konsantrasyonu arttıkça kumaşa aşılama oranının arttığı belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin aşılama oranı üzerindeki etkisi incelendiğinde ise polimerin kumaşa aşılama oranının 8 saate kadar arttığı, 14 saatten sonra yavaşladığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun AKÇS değerinin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde aşılama verimliliğinin yüksek olduğu ancak AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklarda kumaşa aşılama oranının düşük olduğu belirlenmiştir. PNIPAM aşılama kumaşların AKÇS değerleri 32°C -34 °C civarında belirlenirken, SEM ve FTIR analizi ile PNIPAM polimerinin oksijen plazma uygulaması ile pamuklu kumaşlara başarılı bir şekilde aşılandığı tespit edilmiştir (Li ve Lui, 2014).

Wu ve arkadaşları, aminoliz yöntemi ile NH<sub>2</sub> grupları oluşturdukları poliester kumaşın yüzeyinde NIPAM monomerinin polimerizasyonunu atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemini kullanarak gerçekleştirmiş ve elde edilen kumaşı karakterize etmişlerdir. Çalışmada öncelikli olarak kumaş yüzeyinde polimerizasyon aşamasında sıcaklık ve polimerizasyon süresinin polimerin kumaşa aşılama üzerindeki etkisini incelemiş, optimum sıcaklık ve polimerizasyon süresini 60 °C'de 8 saat olarak belirlemişlerdir. Karakterizasyon aşamasında ise elde edilen modifiye kumaşın morfolojisini, kimyasal yapısını ve ısıya duyarlı özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, SEM analiz sonuçlarına göre kumaş yüzeyinde polimerizasyon sonrasında polimerin kumaş yüzeyini ince bir tabaka halinde kapladığını görürken, FT-IR analizi ile kumaş yapısındaki varlığını kimyasal olarak ispatlamışlardır. Kumaşın ısıya duyarlı özelliğini ise

farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri lif çapı ve temas açısı ölçümleri ile incelemiştirler. Kumaşın polimer kaplı liflerinin çapının düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak 29 µm iken yüksek sıcaklıklarda ani bir şekilde lif çapının azaldığını ve 22 µm olduğunu belirtmişlerdir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre ise 25 °C'de 0° olan açının 50 °C'de 120° olduğunu görmüşler ve PNIPAM aşılama polyesteer kumaşın sıcaklık artışına bağlı olarak değişken hidrofilik/hidrofobik özellik sergilediği sonucuna varmışlardır (Wu vd., 2016a).

Jian ve Xu çalışmalarında, sıcaklık ve başlatıcı miktarının poli(N-izopropilakrilamid) polimerinin pamuklu kumaş yüzeyinde polimerizasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. PNIPAM polimerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonunu amonyum persülfat (APS) başlatıcısı eşliğinde serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Maksimum aşılama verimliliğini (%42,8) 60 °C'de 0,06 mol/L başlatıcı kullanarak elde etmişlerdir. Kumaşların ısıya duyarlı özelliğini DSC analizi, farklı sıcaklıktaki ıslanma süresi ve temas açısı ölçümleri ile incelemiştirler. Elde edilen bulgulara göre, aşılama verimliliği %10'un altında olan kumaşların ısıya duyarlı özellik sergilemediği görülmüştür. Aşılama verimliliği %10'un üzerinde olan kumaşların temas açılarının 20 °C'de 0° iken, 41°C'de 100°-120° arasında değiştiği ve en yüksek değere maksimum aşılama değerine sahip kumaşın sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunu yanı sıra, ıslanma süresini söz konusu kumaş numunesi için 20 °C'de 0 sn, 41 °C'de 180 sn olarak belirlemişlerdir. Aşılama verimliliği %10'un üzerinde olan kumaş numunelerinin AKÇS değerlerinin yaklaşık 33°C olduğunu ve aşılama verimliliği maksimum olan kumaşın bariz bir şekilde ısıya duyarlı özellik sergilediğini tespit etmişlerdir (Jian ve Hu, 2014).

Jiang ve arkadaşları ısıya duyarlı pamuklu kumaş üretmeyi amaçladıkları çalışmalarında ısıya duyarlı N-izopropilakrilamid monomeri kullanarak atom transfer radikal polimerizasyonu metodu ile kumaş yüzeyinde polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Kumaş yüzeyinde polimerizasyon öncesi pamuklu kumaşlar 1H,1H,2H,2H-per florodesiltrioksilan (PFDTs) ile kaplanarak tekstil yüzeyinin yüzey enerjisi düşürülmüş yani hidrofob karakter kazandırılmıştır. Uygulamada PFDTs ile birlikte farklı oranlarda (3-aminopropil) trioksilan

(APS) ilave edilmiştir. Buradaki amaç APS ile hem PFDTs'nin hem de daha sonra yüzeyde sentezlenecek poli(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) polimerinin yüzeye bağlamasını sağlamaktır. Çalışmada modifiye edilmiş kumaşın morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile analiz edilirken, kimyasal bileşimi XPS ile analiz edilmiştir. Modifiye edilmiş kumaşın hidrofil/hidrofob özellikleri ise 25 °C ve 60 °C'de gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 25 °C'de APS/PFDTs oranı 400/0, 1/1, 1/3, 1/7, 1/19 olan kumaş numunelerinin süperhidrofilik etki gösterirken, PFDTs oranı fazla olan 1/39 kumaş numunesinin yüzeyinin süper hidrofob etkisi gösterdiği görülmüştür. Buna karşın, 60 °C sadece APS uygulanmış olan APS/PFDTs oranı 400/1 olan kumaşın yüzeyinin hidrofil etki gösterdiği ve diğer kumaş numunelerinin yüksek sıcaklıkta PNIPAM polimerinin büzülmesi sonucu ortaya çıkan PFDTs sayesinde süper hidrofobik karakter gösterdiğini tespit etmişlerdir (Jiang vd., 2012)

Liu ve arkadaşları çalışmalarında ısıya duyarlı ve antibakteriyel aktivite özelliğine sahip dokusuz yüzey kumaş elde etmeye odaklanmışlardır. Bu amaç için çalışmalarında öncelikli olarak farklı oranlarda N-isopropilakrilamid/poliüretanın (NIPAM/PU) dokusuz yüzeyde polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonrasında NIPAM/PU ile modifiye edilen dokusuz yüzeyin kitosan ile modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kumaş yüzeyinde polimerizasyon sırasında başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) kullanmışlardır. Modifiye kumaşların yüzey morfolojisini incelemek amacıyla gerçekleştirdikleri SEM analizi sonucu elde edilen görüntülerden yüzeyin hidrojel ile kaplı olduğunu ve kitosan ile modifikasyon sonucunda yüzeyde herhangi bir değişimin olmadığını gözlemlemişlerdir. Söz konusu kumaşın AKÇS değerini DSC analizi ile araştırmışlar ve 33 °C olarak belirlemişlerdir. NIPAM/PU ile modifiye edilmiş dokusuz yüzey numunelerinin ısıya duyarlı olarak şişme ve büzüşme özelliği sergilediği ve farklı oranlarda kullanılan NIPAM/PU'nun şişme oranı üzerindeki etkisinin çok düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Kumaş yüzeyinde polimerizasyon sonucu kitosan ile modifikasyonun ise söz konusu özellik üzerinde önemli bir etkisi olmadığını belirlemişlerdir. Modifiye edilmiş

kumaşların antibakteriyel aktivitelerini dinamik şişe sallama (shake flask) metoduna göre *Staphylococcus aureus*(*S. aureus*, gram pozitif) ve *Escherichia Coli* (*E. Coli.*, Gram negatif) organizmalarını kullanarak gerçekleştirmişler ve numunelerin antibakteriyel etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışma kapsamında üretilen modifiye dokusuz yüzeylerin medikal ve kozmetik alanlarında kullanılabilirliğinin uygun olduğunu belirtmişlerdir (Liu vd., 2008).

Hu ve arkadaşları çalışmada sentezlemiş oldukları vinil kaplı poliüretan aniomer (UPUA) ve NIPAM monomeri APS başlatıcısı eşliğinde selüloz /polyester karışımı dokusuz yüzeyin üzerinde polimerize etmişlerdir. Elde edilen dokusuz yüzeyi, SEM, FT-IR spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektrometre (XPS) analizleri ile karakterize etmişler ve aşılana polimer yüzdesinin monomer konsantrasyonuna bağlı olduğunu tespit edilmiştir. Düşük monomer konsantrasyonlarında, NIPAM ve UPUA monomerlerinin yüzeye aşılama oranının düşük olduğu görülürken, daha yüksek konsantrasyonlarda dokusuz yüzeyin ince veya kalın katmanlarla kaplandığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar, çalışmalarında elde ettikleri yüzeyin ısıya duyarlı özelliklerini DSC analizi ve farklı sıcaklık ve pH'larda gerçekleştirilen su absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, farklı oranlarda monomer konsantrasyonu ile modifiye edilen yüzeyin AKÇS değerinin 33°C civarında olduğu ve moleküler yapıdaki poliüretanın varlığının PNIPAM polimerinin AKÇS değerini çok etkilemediği tespit edilmiştir. Su absorpsiyon kapasitesi sonuçlarına göre, kumaş yüzeyine aşılana polimer miktarı arttıkça kumaşların su absorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa duyarlılığının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı, yeterince fazla miktarda polimer ihtiva eden kumaşlarda AKÇS (32 °C) sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda su emme kapasitesinin ciddi şekilde azaldığı belirlenmiştir. Öte yandan, pH değeri 1'den 13'e doğru kademeli olarak artırıldığında modifiye dokusuz yüzeyin su emme kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen hem ısıya hem pH'a duyarlı modifiye yüzeyin, akıllı bir yara iyileştirici ve cilt bakım kozmetik materyali olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir (Hu vd, 2006).

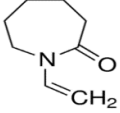
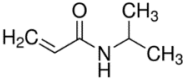
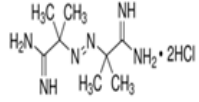
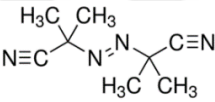
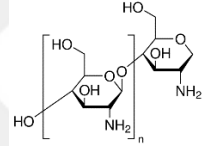
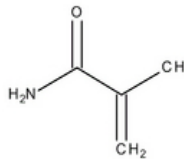
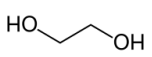
### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında ısıya duyarlı ve hem ısıya hem de pH'a duyarlı polimer sentezlemek amacıyla monomer olarak *N*-vinilkaprolaktam (Sigma-Aldrich, % 98) ve *N*-izopropilakrilamid (Sigma-Aldrich,  $\geq$ % 99) kullanılmıştır. Polimer sentezi için başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorür (AMPA) (Acros Organics, % 97) ve 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) (Sigma-Aldrich, % 98) kullanılmıştır. *N*-izopropilakrilamid esaslı polimer sentezi sırasında çözücü olarak distile su kullanılırken *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin sentezi sırasında toluen (Tekkim,  $\geq$ % 99,5) kullanılmıştır. *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin sentezi sırasında monomeri hidroliz etmek amacı ile Etilen glikol (ISOLAB,  $\geq$ % 99) kullanılmıştır.

Çalışma sırasında tüm kimyasallar temin edildikleri şekilde kullanılmıştır. Hem ısıya hem pH'a duyarlı kopolimer sentezi için kitosan (Acros Organics) ve metakrilamid (Acros Organics, % 98) kullanılmıştır. Polimer sentezi sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Polimer sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı	Kullanım Amacı
<i>N</i> -vinilkaprolaktam (VCL)	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO		Isıya duyarlı monomer
<i>N</i> -izopropilakrilamid (NIPAM)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ON		Isıya duyarlı monomer
2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorür (AMPA)	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>		Başlatıcı
2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>		Başlatıcı
Kitosan	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>		Kopolimer
Metakrilamid (MAM)	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO		Komonomer
Etilen glikol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		VCL monomerini hidroliz etmek için

Isı ve pH' a duyarlı kumaş üretiminde, sentezlenen *N*-izopropilakrilamid veya *N*-vinilkaprolaktam esaslı homopolimer ve kopolimerler kullanılmış olup Çizelge 3.2'de polimerler ve özellikleri verilmiştir.



Çizelge 3.2. Kumaşa uygulama sırasında kullanılan polimerler ve AKÇS değerleri

Polimer Adı	Polimer Kısaltması	AKÇS (°C)
Poli(N-izopropilakrilamid)	PNIPAM	31-32
Poli (vinil-2-hidroksietil heksanoat amin)	PHEVAH	34-35
Kitosan- graft-poli(N-izopropilakrilamid)	Kitosan-g- PNIPAM	31-32
Poli(N-izopropilakrilamid-ko-Metakrilamid )	PNIPAM-ko-MAM-2	34

Polimerlerin kumaşa uygulanması sırasında çapraz bağlayıcı olarak 1,2,3,4 Bütantetrakarboxilik asit (BTCA) (Sigma Aldrich) kullanılırken, katalizör olarak sodyum hipofosfit (SHP) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Isıya duyarlı ve hem ısı hem pH duyarlı polimerlerin kumaşa uygulanması sırasında Söktaş Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş firmasından temin edilen, ön terbiye işlemleri gerçekleştirilmiş, %100 pamuklu dokuma kumaş kullanılmıştır. Söz konusu pamuklu dokuma kumaş 151 g/m<sup>2</sup> gramaj, 61 tel/cm çözgü sıklığı ve 38 tel/cm atkı sıklığına sahiptir.

Sentezlenen polimerlerin kumaşa uygulanmasından önce kumaşlar katyonikleştirme veya ıslatıcı ile yıkama işlemlerinden geçirilmiştir. Katyonikleştirilme işlemi sırasında Setaş firmasından temin edilen Setamordant T, %20'lik Sodyum hidroksit çözeltisi ve TritonX 100 (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Kumaşları ıslatıcı ile yıkama sırasında ise non-iyonik yüzey aktif madde olan Span 20 (Merck) kullanılmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde ısıya duyarlı polimerin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, ısıya duyarlı monomer olarak N-izopropilakrilamid kullanılmıştır. Polimerizasyon su içinde gerçekleştirilmiş olup, başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Merck) kullanılmıştır. Anteks firmasından temin edilen ön terbiye işlemi görmüş % 100 pamuklu dokuma kumaş numune olarak kullanılmıştır. Kumaş 126,5 g/m<sup>2</sup> gramaj, 40 tel/cm atkı sıklığı ve 61 tel/cm çözgü sıklığına sahiptir.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Isıya ve pH'a duyarlı polimer sentezi

Tez çalışmasında sadece ısıya duyarlı ve hem ısıya hem de pH'a duyarlı olmak üzere iki grup polimer sentezlenmiştir. Poli-*N*-izopropilakrilamid (NIPAM) homopolimeri ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimer sadece ısıya duyarlı özellik gösterirken, *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) monomerinin kitosan polimeri ve metakrilamit (MAM) monomeri ile kopolimeri ise hem ısı hemde pH duyarlı özellik sergilemektedir. Çalışmada, polimer sentezi serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin sentezi *N*-izopropilakrilamid esaslı ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin sentezi olmak üzere iki başlık altında anlatılmıştır.

#### 3.2.1.1. *N*-izopropilakrilamid esaslı polimer sentezi

Çalışma kapsamında, *N*-izopropilakrilamid esaslı ısıya duyarlı ve hem ısıya hem pH'a duyarlı polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Isıya duyarlılık özelliğinin yanında polimere pH'a duyarlılık özelliği kazandırmak için polimer sentezi sırasında kitosan ve metakrilamit gibi pH'a duyarlı özellik kazandıracak moleküller yapıya ilave edilmiştir.

**Homopolimer sentezi:** *N*-izopropilakrilamid esaslı homopolimerin sentezi distile su çözücü ortamında 80 °C'de 5 saat süreyle serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak AMPA kullanılmıştır. 1 g *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) monomeri ve 0,4 g AMPA sırasıyla 10 mL ve 5 mL distile su içerisinde ayrı ayrı tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Başlatıcı içeren çözelti sulu monomer çözeltisinin içerisine ilave edilmiş ve 10 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda başlatıcı ve monomeri içeren sulu çözelti cam deney tüplerine dökülmüş ve cam deney tüpleri içerisindeki çözelti 60 saniye boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Kapakları kapatılan deney tüpleri 80 °C ayarlanmış su banyosunun

içerisine yerleştirilmiş ve 5 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonrasında çözücü olarak kullanılan su uzaklaştırılarak kuru toz homopolimerler elde edilmiştir. Şekil 3.1'de polimer sentezinin gerçekleştirildiği sıcaklığı ayarlanabilen termostatlı su banyosuna ait görüntü verilmiştir.



Şekil 3.1. Polimer sentezi için kullanılan su banyosuna ait görüntü

**Metakrilamit ile kopolimer sentezi:** Hem ısıya hem de pH'a duyarlı özellik sergilemesi beklenen p(N-izopropilakrilamid-ko-Metakrilamit) (PNIPAM-ko-MAM) kopolimerinin sentezi de serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimer sentezi sırasında başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorür (AMPA) kullanılırken çözücü olarak distile su kullanılmıştır. PNIPAM-ko-MAM kopolimer sentezinde NIPAM/MAM oranları 9/1, 9,5/0,5 ve 9,75/0,25 olarak kullanılmıştır. Kopolimer sentezinin üretim aşaması ise şu şekildedir: NIPAM ve MAM monomerleri sırasıyla 15 mL ve 5 mL distile su içerisinde ayrı ayrı çözülmüştür. Monomerler distile su içerisinde çözüldükten sonra komonomer olarak kullanılan MAM monomerinin sulu çözeltisi NIPAM monomerinin sulu çözeltisinin içerisine dökülerek belli bir süre karıştırılmıştır. Ardından NIPAM/MAM sulu çözeltisinin içerisine molce %1 oranında AMPA başlatıcısı ilave edilmiş ve yaklaşık olarak 5 dakika kadar karıştırılmıştır. NIPAM/MAM ve başlatıcı bulunun su çözeltiler cam deney tüplerine boşaltılmış ve 60 saniye boyunca azot gazına maruz bırakıldıktan sonra tüplerin kapakları kapatılmıştır. Su banyosunda 80 °C'de 5 saat süre ile kopolimer

sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonrasında çözücü olarak kullanılan distile su uzaklaştırılarak toz ko-polimer elde edilmiştir.

**Kitosan ile aşı kopolimeri sentezi:** Kitosan ile aşı kopolimer sentezi, NIPAM monomeri ile kitosan polimeri kullanılarak 60 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) kullanılırken, çözücü olarak distile su kullanılmıştır. Sentezin ilk adımımda 0,25 g kitosan polimeri %0,8'lik asetik asit sulu çözeltisinde 24 saat boyu karıştırılarak çözünmüştür. Daha sonra kitosan çözeltisi 30 dakika boyunca N<sub>2</sub> (Azot) atmosferi altında karıştırılmıştır. İkinci adımda 1 g NIPAM monomeri 30 mL distile su içerisinde ayrı bir yerde çözöldükten sonra damla damla reaksiyon kabı içerisinde bulunan kitosan çözeltisine damlatılmıştır. Son adımda ise reaksiyon ortamının sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış ve sıcaklık 60 °C'ye ulaşır ulaşmaz 5 mL su içerisinde çözünmüş olan 0,02 g APS başlatıcısı reaksiyon kabına damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon azot atmosferi altında gerçekleştirilmiş ve üç saat sonunda reaksiyon sonlandırılmıştır (Wang vd., 2015). Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra sentezlenen polimer çözeltisindeki su uzaklaştırılarak toz halinde kopolimer elde edilmiştir. Çizelge 3.3'te tez kapsamında sentezlenen *N*-izopropilakrilamid esaslı homopolimer ve kopolimerlerin içerikleri ve üretim Őartları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında sentezlenen *N*-izopropilakrilamid esaslı polimerler

Sentezlenen Polimerin Adı	Kullanılan Monomer	Kullanılan Kopolimer/ Komonomer	Monomer/ Komonomer Oranı
Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid) (PNIPAM)	NIPAM	-	-
Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-ko-kitosan) (Kitosan-g-PNIPAM)		Kitosan	1/0,25
Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-ko-metakrilamit)-1 (P(NIPAM-ko-MAM)-1)		Metakrilamit (MAM)	9/1
Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-ko-metakrilamit)-2 (P(NIPAM-ko-MAM)-2)		Metakrilamit (MAM)	9,05/0,5
Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid-ko-metakrilamit)-3 (P(NIPAM-ko-MAM)-3)		Metakrilamit (MAM)	9,75/0,25

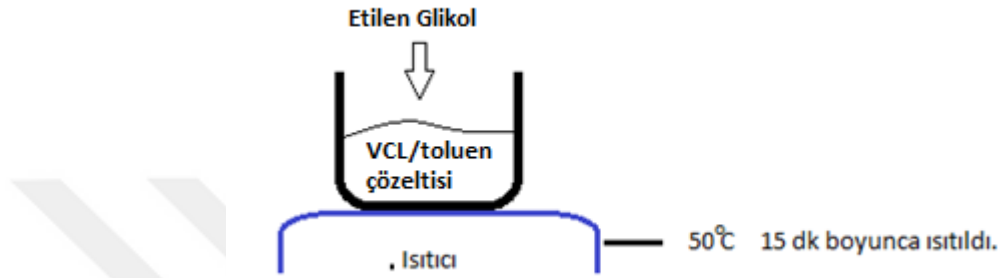
### 3.2.1.2. *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimer sentezi

*N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin sentezi serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak, polimer sentezi sırasında literatürden farklı olarak sentez öncesinde *N*-vinilkaprolaktam monomeri etilen glikol içerisinde hidroliz edilmiştir. Hidroliz aşamasında *N*-vinilkaprolaktam monomerinin yapısındaki halkalı yapı açılarak farklı yapı ve moleküler ağırlığına sahip yeni monomer elde edilmiştir. Polimer sentezi elde edilen yeni monomer ile gerçekleştirilmiştir.

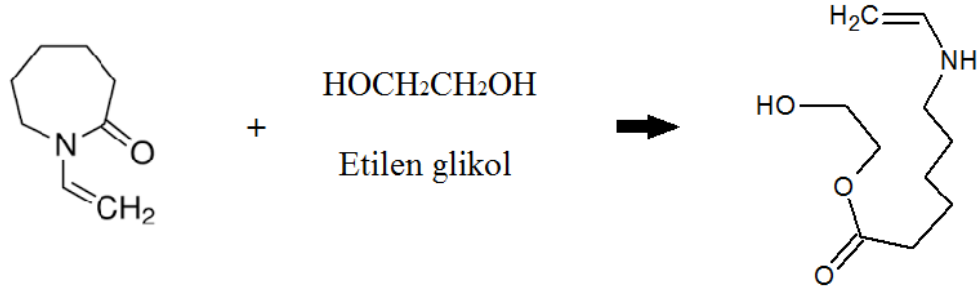
#### ***N*-vinilkaprolaktam monomerinin hidrolizi**

*N*-vinilkaprolaktam monomerini hidroliz etmek amacıyla etilen glikol kullanılmıştır. Hidroliz aşamasında öncelikli olarak *N*-vinilkaprolaktam monomeri 1 g monomer için 15 mL toluen çözücüsü içerisinde çözülmüştür. İkinci aşamada, hidroliz edici kimyasal olarak kullanılan etilen glikol, etilen

glikol:monomer oranı 1:1 mol olacak şekilde N-vinilkaprolaktam/toluen çözeltisi içerisine ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Yaklaşık olarak 5 saat karıştırmanın ardından sıcaklık 50 °C'ye çıkartılarak 15 dakika daha karıştırılmış ve hidroliz işlemi sonlandırılmıştır. Şekil 3.2'de hidroliz prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3.3'te VCL monomerinin etilen glikol ile hidrolizi sonrasında elde edilen yeni monomerin yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2. N-vinilkaprolaktam monomerinin hidroliz edilme yönteminin şematik gösterimi

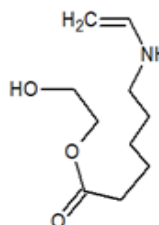


Şekil 3.3. VCL monomerinin etilen glikol ile etkileşimi sonrasında elde edilen monomerin yapısı

### ***Hidroliz sonucu elde edilen N-vinilkaprolaktam esaslı yeni monomerin adlandırılması***

N-vinilkaprolaktam monomerinin etilen glikol ile hidrolizi sonucu elde edilen yeni N-vinilkaprolaktam esaslı monomerin isimlendirilmesi için “Chemsketch” programı kullanılmıştır. İsimlendirme sırasında monomerlerin yeni kimyasal yapısı programa çizilerek adlandırma yapılmıştır. Çizelge 3.4’ te hidroliz sonucu elde edilen yeni monomerin ismi ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çeşitli kimyasallar ile hidroliz edilmesi sonucu elde edilen yeni monomerin özellikleri

<b>Monomer</b>	<b>Hidroliz edici kimyasal</b>	<b>Elde edilen monomerin adı</b>	<b>Elde edilen monomerin Kimyasal yapısı</b>
N-Vinilkaprolaktam	Etilen glikol	Vinil-2-hidroksietil heksanoat amin (HEVAH)	

### ***Hidroliz sonucu elde edilen monomerlerden polimer sentezi***

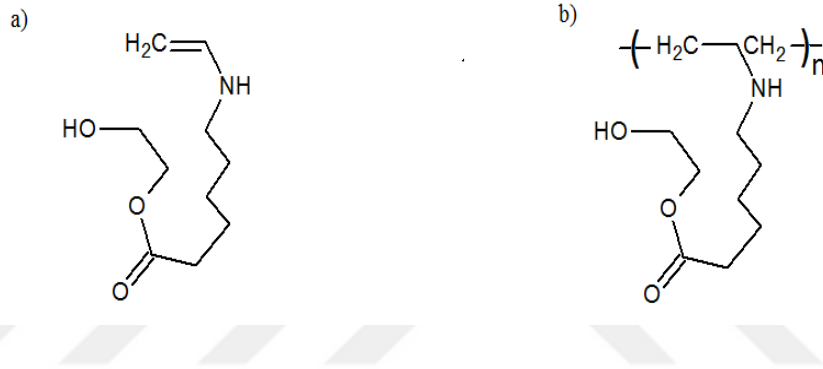
Hidroliz sonucunda elde edilen yeni monomerin polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sırasında çözücü olarak toluen kullanılırken başlatıcı olarak toluende çözülebilen AIBN kullanılmıştır. Polimer sentezi aşamaları ise şu şekilde:

- ✓ Başlatıcı ve monomer içeren çözeltiler cam tüpe dökülmüştür,
- ✓ 60 saniye azot gazına tutularak tüpün ağzı kapatılmıştır,
- ✓ 80 °C’de su banyosunda 8 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5' te tez çalışması kapsamında sentezlenen *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerin adı verilirken, Şekil 3.4' te hidroliz edilen monomer ve sentezlenen polimerin kimyasal yapısı verilmiştir.

Çizelge 3.5. *N*-vinilkaprolaktam monomerinden üretilen polimer ve özellikleri

Polimerin Adı	Monomeri
Poli(vinil-2-hidroksietil heksanoat amin) (PHEVAH)	vinil-2-hidroksietil heksanoat amin (HEVAH)



Şekil 3.4. *N*-Vinilkaprolaktam monomerinin etilen glikol ile hidrolizi sonucu elde edilen monomer (a) ve polimerin (b) moleküler yapısı

### 3.2.1.3. Polimer karakterizasyonu

Sentezlenen *N*-izopropilakrilamid ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşüm infrared (FT-IR) spektroskopisi analizi ve Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H NMR) ile incelenmiştir. Polimerlerin moleküler ağırlığı ise kriyoskopi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin ısıya duyarlılık özellikleri bulanıklaşma testi ile belirlenmiştir. Polimerlerin faz değişimi gösterdikleri ve alt kritik çözelti sıcaklığı olarak bilinen AKÇS değeri, hazırlanan polimer çözeltilerinin belirli bir sıcaklık aralığında sıcaklığın 1 °C artırılması durumunda çözelti rengindeki (bulanıklık/şeffaflık) değişim incelenerek belirlenmiştir. Ayrıca DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizi ile de AKÇS değeri belirlenmiştir.



### ***FT-IR (Fourier dönüşüm infrared) spektroskopisi analizi***

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisinde IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir.

Çalışmada sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısını incelemek için FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR analizi Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Uygulamalı Temel Bilimler ve Teknolojiler Laboratuvarında mevcut Perkin Elmer Spectrum BX cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler oda sıcaklığında, KBr pellet tekniği ile  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte,  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  orta infrared bölgesinde  $2\text{ cm}^{-1}$  aralıklarla 16 tarama sayısı ile yapılmıştır.

### ***$^1\text{H}$ NMR analizi***

NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. NMR Spektroskopisinde absorpsiyon bantları "pik", absorpsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafik "NMR spektrumu" olarak adlandırılır. Tez çalışması kapsamında sentezlenen polimer ve kopolimerlerin kimyasal yapıları FT-IR analizinin yanı sıra  $^1\text{H}$  NMR analizi ile de incelenmiştir.  $^1\text{H}$  NMR analizi projeden karşılanmak üzere Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama merkezinde mevcut olan BRUKER 400 MHz model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PNIPAM polimeri ve Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin analizleri sırasında çözücü olarak  $\text{D}_2\text{O}$  (ağır su) kullanılmıştır. N-vinilkaprolaktam esaslı HEVAH monomeri ve PHEVAH polimeri ile NIPAM monomeri, MAM komonomeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR analizi sırasında çözücü olarak dötero dimetil sülfoksit

(DMSO) kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen spektrumlarda monomerin yapısındaki karbonlar arasında bulunan çift bağın sentezlenen polimere ait spektrumda bulunmaması ya da eser miktarda bulunmasıyla polimer sentezinin gerçekleştiği ispatlanmıştır.

### ***Moleküler ağırlığın belirlenmesi***

Sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlığını belirlemede kriyoskopi yöntemi kullanılmıştır. Kriyoskopi yöntemi sayıca-ortalama mol kütlesi belirleme yöntemlerinden biridir ve bu yöntem ile moleküler ağırlık belirlenirken içinde organik madde çözülmüş olan bir çözeltinin donma noktasında meydana gelen alçalmadan yararlanılmaktadır.

Analiz sırasında çözücü olarak donma noktası bilinen su kullanılmıştır. İlk olarak molekül ağırlıkları belirlenecek olan polimerler su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra sulu polimer çözeltileri soğutulmak için buz banyosunun içerisine yerleştirilmiş ve içerisine termometre yerleştirilmiştir. Her 10 saniyede bir termometreden sıcaklık okunmuş ve sıcaklığın sabit kaldığı nokta belirlenmiştir. Sıcaklığın sabit kaldığı nokta sulu polimer çözeltisinin donma noktası olarak belirlenmiştir ve Eşitlik 3.1' den yararlanılarak polimerlerin moleküler ağırlıkları hesaplanmıştır. Her bir polimer numunesi için deney 3 defa tekrarlanmış ve ortalama donma noktası bulunmuştur. Bu eşitlikteki  $\Delta T_d$  donma noktası alçalması, M çözünenin molekül ağırlığı,  $W_1$  ve  $W_2$  ise sırasıyla çözücü ve çözünenin gram ağırlığıdır.  $K_d$  donma sıcaklığı düşmesi sabiti olup, bu değer su için  $1,86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ 'dir.

$$\Delta T_d = \frac{1000 \times K_d \times W_2}{M \times W_1} \quad (3.1)$$

### ***Bulanıklaşma Testi***

Isıya duyarlı polimerler, yapılarında bulundukları hem hidrofilik hem de hidrofobik gruplar sayesinde polimerlerin AKÇS sıcaklığının altında ve üstünde farklı formlarda bulunmaktadır. Bu polimerler AKÇS değerinin üstünde hidrofobik özellik gösterdikleri için sulu çözeltileri bu sıcaklığın üstünde bulanık halde bulunmaktadır. Bulanıklaşma testi ile 20- 45 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık değişimine bağlı olarak polimer çözeltilerinde meydana gelen bulanıklaşma gözlemlenerek sentezlenen polimerlerin ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediği incelenmiştir.

Sentezlenen polimerlerden distile su içerisinde % 1'lik çözeltiler hazırlanarak küçük cam kaplara dökülmüştür. Hazırlanan cam kaplar sıcaklığı ayarlanabilen emülsiyon sistemine bağlı su dolu reaktör kabının içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 3.5). Test sırasında, 20-45 °C sıcaklık aralığında sıcaklığın her 5 °C artırılması sonrası polimer çözeltilerinde bulanıklaşmanın olup oluşmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.5. Bulanıklaşma testi ve AKÇS değerinin belirlenmesi sırasında kullanılan sıcaklığı ayarlanabilen emülsiyon sistemi

### ***AKÇS değerinin belirlenmesi***

Isıya duyarlı polimerlerin faz değişiminin başladığı sıcaklık olarak bilinen AKÇS değerini belirlemek amacıyla sentezlenen polimer çözeltilerinin daha düşük

sıcaklık artışı ile ısıtılması sırasında çözeltilerde meydana gelen bulanıklaşma izlenmiştir. Bulanıklaşma testinde olduğu gibi sentezlenen polimer çözeltilerinin distile su içerisinde %1'lik sulu polimer çözeltileri hazırlanmış ve küçük cam tüplere dökülmüştür. Hazırlanan sulu polimer çözeltileri sıcaklığı ayarlanabilen emülsiyon sistemine bağlı su dolu reaktör kabının içerisine yerleştirilerek 30 °C ile 40 °C aralığında sıcaklığı 1°C arttırarak ısıtılmış ve her sıcaklık artışı sonrası görüntü alınarak polimerin sulu çözeltisinin bulanıklaşmaya başladığı sıcaklık tayin edilmiştir.

### ***DSC analizi***

Tez çalışması kapsamında sentezlenen polimerlerin en düşük kritik çözelti sıcaklığı olarak bilinen AKÇS değerini belirlemek için DSC analizi uygulanmıştır. DSC analizi ile çalışma kapsamında sentezlenen polimer ve kopolimerlerin AKÇS değerleri belirlenmiş ve daha önce görsel olarak belirlenen AKÇS değerleri ile karşılaştırılmıştır. Analizler Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümünde bulunan Netsch Polyma cihazı kullanılarak dakikada 5 °C ısıtma ve soğutma hızında, 0-60 °C aralığında azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2. Isıya duyarlı polimerlerin kumaşa uygulanması**

Tez çalışmasının bu bölümünde öncelikli olarak polimerlerin pamuklu dokuma kumaşlara emdirme yöntemiyle uygulaması ile ilgili çalışma detaylarına yer verilmiştir. İkinci olarak ise polimer ve kopolimerler ile modifiye edilmiş kumaşların karakterizasyonu gerçekleştirilerek kumaşların ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediği araştırılmıştır.

#### **3.2.3.1. Kumaş uygulaması için numune hazırlama**

Tez çalışması kapsamında sentezlenen polimerlerin kumaşa uygulanması öncesinde temin edilen ham pamuklu dokuma kumaş üzerinde olası kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla noniyonik yüzey aktif madde ile yıkanmıştır. Bu işlem

aşamasında kumaş 2 g/L non-iyonik yüzey aktif madde (Span 20) ile 60 °C'de 40 dakika yıkanmış ve sonrasında durulanmıştır.

Homopolimer olarak sentezlenen PNIPAM (poli(N-izopropilakrilamid)) ve PHEVAH polimerlerinin kumaşa uygulama sırasında polimer yapılarındaki anyonik gruplar göz önünde bulundurularak katyonikleştirilmiş kumaş kullanılmıştır. Uygulama öncesinde söz konusu pamuklu kumaşlar katyonikleştirme işlemine tabi tutulmuştur.

**Katyonikleştirme işlemi:** Pamuklu kumaşın katyonizasyon işlemi için 1:50 flotte oranında 3 g/L TritonX100, 150 g/L Setamordant T, 25 g/L NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Çektirme işlemi Gyrowash makinesinde 80 °C'de 40 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Uygulama sonrası kumaşlar ilk olarak 2 g/L asetik asit çözeltisi ile ardından 3 g/L noniyonik ECE deterjan ile yıkandıktan sonra soğuk su ile durulanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

### 3.2.3.2. Isıya duyarlı polimerlerin kumaşa uygulanması

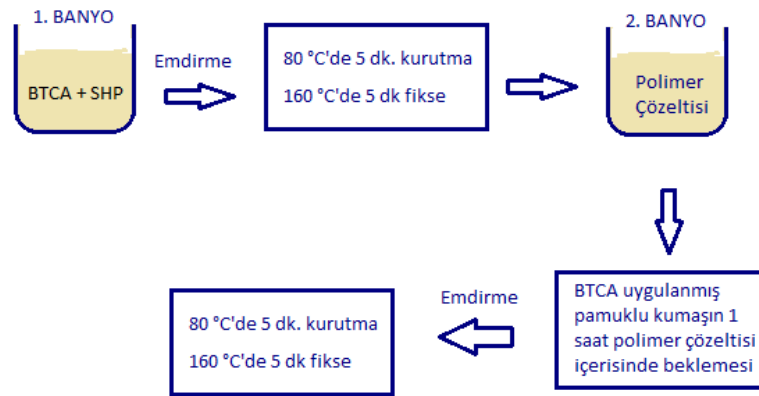
Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin kumaşa uygulanması çift banyolu emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Polimerleri kumaşa emdirme işlemi SDÜ, Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında mevcut olan fulard (Ataç-FY 350 Laboratuvar Tipi Yatay Fulard) ve fikse (Werner Mathis Marka DHe Tipi Laboratuvar Buharlı Fikse Cihazı) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazlara ait görüntüler Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Fluard ve fikse cihazlarına ait görüntüler

Aplikasyonda çift banyo prosesi kullanılmış ve kumaşlara birinci banyoda çapraz bağlayıcı ve katalizör içeren çözelti uygulanırken, ikinci banyoda polimer çözeltisi emdirilmiştir. Şekil 3.7' de emdirme yöntemi kullanılarak çift banyolu sistem ile polimerlerin kumaşa uygulanmasının şematik görüntüsü verilmiştir. Birinci banyo çözeltisi hazırlanırken 1 g polimer için 3,75 g BTCA çapraz bağlayıcısı kullanılırken, çapraz bağlayıcı katalizör oranı 4/1 olarak kullanılmıştır. Şekil 3.7' de şematik gösterimi verilen proses akışına göre ham kumaşa 1. Banyodaki çapraz bağlayıcı ve katalizörden oluşan sulu çözelti fluarında 2 bar basınç altında 2m/d hız ile emdirilmiştir. Ardından kumaş 80 °C'de 5 d kurutma 160 °C'de 5 d fikse işlemine tabi tutulmuştur. Prosesin ikinci aşamasında ön işlem görmüş ham kumaş polimer aplikasyonu için kullanılmıştır. Hazırlanan kumaş polimer çözeltisinin içerisinde (2.Banyo) 1 saat bekletildikten sonra sırasıyla 80 °C ve 160 °C'de 5 d. kurutma ve fikse işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.6'da çalışma kapsamında emdirme yöntemi ile ısıya duyarlı ve hem ısıya hem pH'a duyarlı polimer uygulanmış kumaşlara ait özellikler ve uygulama koşulları verilmiştir.



Şekil 3.7. Sentezlenen polimerlerin çift banyo sistemi ile kumaşa uygulanmasına ait şematik görünüm

Çizelge 3.6. Emdirme yöntemi ile polimer uygulanmış kumaşlara ait özellikler ve uygulama koşulları

Kumaş Kodu	Kumaş Ön İşlem	Uygulanılan Polimerin Adı	Polimer Konsantrasyonu
PNIPAM-EM-3	Katyonikleştirilmiş pamuklu kumaş	PNIPAM	% 3
PNIPAM-EM-5			% 5
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	Non-iyonik yüzey aktif madde ile yıkanmış pamuklu kumaş	Kitosan-g-PNIPAM	% 3
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5			% 5
PNIPAM-ko-MAM-EM-3	Non-iyonik yüzey aktif madde ile yıkanmış pamuklu kumaş	P(NIPAM-ko-MAM)-2	% 3
PNIPAM-ko-MAM-EM-5			% 5
PHEVAH-EM-3	Katyonikleştirilmiş pamuklu kumaş	PHEVAH	% 3
PHEVAH-EM-5			% 5

Polimerlerin pamuklu kumaşlara aplikasyonu sonrasında kumaş yapısındaki polimer miktarını belirlemek amacıyla polimer aplikasyonu öncesi ve sonrası kumaş ağırlıkları tartılarak kaydedilmiş ve Eşitlik 3.2'den yararlanılarak polimerlerin kumaşlara aşılama verimliliği hesaplanmıştır. Eşitlikteki;  $W_i$  kumaşın polimer aplikasyonu öncesi kuru ağırlığı,  $W_w$  kumaşın polimer aplikasyonu sonrası kuru ağırlığıdır.

$$\text{Aşılama Verimliliği (\%)} = \frac{W_w - W_i}{W_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Çizelge 3.7'de çalışma kapsamında polimer uygulanmış kumaşlara ait aşılama verimliliği sonuçları verilmiştir. Çizelge 3.7'deki veriler incelendiğinde, kumaşa uygulanan polimer konsantrasyonu arttıkça kumaş yapısındaki polimer varlığının arttığı tespit edilmiştir. Öte yandan, kopolimerler ile modifiye edilen

kumaşların yapısındaki polimer varlığının homopolimerler ile modifiye edilen kumaşlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonucun, kopolimerlerin yapısındaki reaktif grupların varlığı nedeniyle kumaşa daha fazla miktarda bağlanmanın gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.7. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşlara ait aşılama verimliliği sonuçları

Kumaşa Uygulanan Polimerin Adı	Kumaş Numune Kodu	Aşılama Verimliliği (%)
PNIPAM	PNIPAM-EM-3	9,72
	PNIPAM-EM-5	11,7
Kitosan-g-PNIPAM	Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	14,2
	Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	17,05
PNIPAM-ko-MAM-2	PNIPAM-ko-MAM-EM-3	19,24
	PNIPAM-ko-MAM-EM-5	20,6
PHEVAH	PHEVAH-EM-3	11,43
	PHEVAH-EM-5	13,34

### 3.2.3.3. Kumaş karakterizasyonu

Isıya duyarlı ve hem ısıya hem pH'a duyarlı polimerler ile modifiye edilen pamuklu kumaşların karakterizasyonu aşamasında modifiye kumaşların morfolojileri, ısıya duyarlılık özellikleri ve polimerin kumaş üzerindeki varlığı kimyasal olarak incelenmiştir. Polimerin kumaş yüzeyindeki varlığı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Kumaşların ısıya duyarlı özellik sergileyip sergilemediğini araştırmak amacıyla polimer uygulanmış kumaşlara farklı sıcaklıklarda damla, absorpsiyon kapasitesi, temas açısı ölçümü, su buharı geçirgenliği testleri uygulanmıştır. Çalışmada ayrıca, yıkama haslığının yanı sıra polimer aplikasyonunun kumaşların eğilme direnci ve yırtılma mukavemetine etkisi de araştırılmıştır. Kopolimer uygulanmış kumaşlarında antibakteriyel aktivite sergileyip sergilemediği de araştırılmıştır.



### ***SEM analizi***

Çalışmada polimer uygulanmış kumaşların yüzey özelliklerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analizler, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Leo 440 Computer Controlled Digital cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numunelerin yüzeyi altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Aynı zamanda PNIPAM polimeri uygulanmış modifiye kumaşlar ve ham kumaşın enine kesit görüntüleri de incelenmiştir. Kumaş numunelerinin enine kesit görüntüleri Süleyman Demirel Üniversitesi, YETEM-Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan FEI QUANTA FEG 250 cihazı ile alınmıştır.

### ***FT-IR spektroskopisi***

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen pamuklu kumaşların kimyasal yapılarını analiz etmek için FT-IR analizi Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi, Perkin Elmer Spectrum BX cihazı kullanılarak, KBr pellet tekniği ile  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte,  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  orta infrared bölgesinde  $2\text{ cm}^{-1}$  aralıklarla 16 tarama sayısı ile oda sıcaklığında yapılmıştır.

### ***Termogravimetrik (TG) analiz***

TG analizi, bir numunenin kütlesinin, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklığa (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği (denge) bir tekniktir.

PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin ve ham kumaşın termal dayanımını incelemek ve yapısındaki polimer miktarını belirlemek amacıyla TG analizi yapılmıştır. TG analizi, hizmet alımı karşılığında Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde, Perkin Elmer

Diamond cihazı kullanılarak 0-500 °C aralığında 10°C /d ısıtma ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

### ***Hidrofil-hidrofob özelliğinin incelenmesi***

Çalışma kapsamında sentezlenen ısıya duyarlı homopolimerler (PNIPAM ve PHEVAH) ve hem ısıya hem pH'a duyarlı kopolimerler (Kitosan-g-PNIPAM ve PNIPAM-ko-MAM) ile modifiye edilen kumaşların ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediğini test etmek için Hengrui'nin tez çalışmasında yapmış olduğu basit bir test yönteminden yararlanılmıştır (Hengrui, 2012). Bu testte ham kumaş ve modifiye edilmiş pamuklu kumaş 20 °C ve 40 °C sıcaklıktaki su içerisine atılmış ve görüntüleri alınarak her bir sıcaklıktaki davranışları gözlemlenmiştir.

### ***Absorbsiyon süresi (damla) testi***

Absorbsiyon süresi testi modifiye edilmiş kumaşların ısıya duyarlılık özelliğini incelemek için gerçekleştirilmiştir. Test öncesinde kumaş numuneleri standart atmosfer koşulları altında 24 saat kondisyonlanmıştır. Test 20 °C ve 40 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta AATCC 79:2018 test standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında 1 mL distile su kumaş yüzeyinden 1 cm uzaklıktan damlatılmış ve kumaş numunesinin suyu tamamıyla emdiği süre belirlenmiştir. Test sonucunda, ham ve modifiye kumaş numunelerinin 20 °C ve 40 °C'de suyu emme süreleri karşılaştırılmıştır. Her bir numune için test 5'er kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır.

### ***Absorbsiyon kapasitesi testi***

Çalışma kapsamında ısıya duyarlı veya hem ısıya hem pH'a duyarlı polimerler ile modifiye edilen pamuklu kumaşların absorpsiyon kapasitesi gravimetrik metot kullanılarak belirlenmiştir. Modifiye kumaşların ısıya duyarlılık davranışını incelemek için test 25-35 °C aralığında sıcaklık 2 °C artırılarak gerçekleştirilmiştir. Teste başlamadan önce tüm numuneler aynı koşullarda olması için oda sıcaklığında su banyosunda 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu

sürenin sonunda her bir kumaş numunesi belirlenen her bir sıcaklıktaki su içinde 5 dakika süre ile bekletilmiş, çıkartıldıktan sonra yaş filtre kâğıdı ile yüzeyindeki akan su uzaklaştırılmış ve tartılarak ağırlığı kaydedilmiştir. Test her bir numune için 5 defa tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. Test sonunda kumaşların su absorblama değerleri Eşitlik 3.3'den hesaplanmıştır. Eşitlikteki WU su absorpsiyon kapasitesini, W<sub>i</sub> testten önceki kumaşın kuru ağırlığını, W<sub>w</sub> ise kumaşın testten sonra kaydedilen ağırlığıdır.

$$WU = \frac{(W_w - W_i)}{W_i} \times 100 \quad (3.3)$$

### ***Kumaşların pH'a duyarlılık özelliklerinin incelenmesi***

Çalışma kapsamında sentezlenen kopolimerler ile modifiye edilen kumaşların ısıya duyarlılık özelliklerinin yanı sıra pH'a duyarlılık özellikleri de araştırılmıştır. Modifiye edilmiş kumaş numunelerinin pH'a duyarlılığının belirlenmesi için kumaşların farklı pH değerlerindeki suyu absorblama kapasiteleri araştırılmıştır. Farklı pH'larda su olarak distile su, asetik asit ile pH 3'e ayarlanmış distile su ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sodyum karbonat) ile pH 10'a ayarlanmış distile su kullanılmıştır. Testler 20 °C'deki sular ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş kumaş numunesi ve ham kumaş 4X4 cm boyutlarında kesilip tartılarak farklı pH'taki suların içerisine atılmış ve 1 saat suyun içinde bekletilmiştir. 1 saat sonunda ham kumaş ve modifiye edilmiş kumaşların ağırlıkları yüzeyindeki akan su uzaklaştırıldıktan sonra tekrar tartılmıştır. Ne kadar su absorbe ettikleri ise kumaşın yaş ağırlığının kuru ağırlığından farkının kuru ağırlığa oranı ile hesaplanmıştır. (Lavric, 2010; Jovic vd.,2009).

### ***Temas açısı ölçümü***

Isıya duyarlı polimerler ile modifiye edilen kumaşların sıcaklığa bağlı olarak hidrofilik karakterindeki değişimi belirlemek için Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan Dataphysics OCA 15 plus model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ham ve modifiye kumaş numunelerinin yüzeyinin su ile yaptığı temas açısı ölçülmüştür. Kumaş

yüzeyindeki temas açısı ölçümleri 25-50 °C aralığında sıcaklık 5°C arttırarak gerçekleştirilirken, ölçümler sırasında su damlasının kumaş yüzeyi ile yapmış olduğu sağ ve soldaki temas açılarının ortalaması alınmıştır. Ölçüm sırasında 15 µl dozajlama hacmi ile çalışılmış ve kumaş yüzeyinin sıcaklığı Fluke Ti100 Thermal Imager marka termal kamera ile kontrol edilmiştir.

### ***Kumaş yüzey enerjisinin belirlenmesi***

PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kodlu kumaş numunelerinin 20 °C ve 40 °C'deki yüzey enerjileri hesaplanmış ve sıcaklık değişiminin kumaş numunelerinin yüzey enerjileri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kumaş numunelerinin yüzey enerjisini hesaplamak için yüzey gerilimleri farklı su, gliserin ve etilen glikol olmak üzere 3 farklı sıvı ile kumaş yüzey temas açısı değerleri ölçülmüştür. Kullanılan sıvıların yüzey gerilimleri Çizelge 3.8' de verilmiştir. Kumaşların farklı sıvılar ile temas açısı değerleri Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan Dataphysics OCA 15 plus model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümlerde, her bir sıvı için kumaş numunelerinin farklı bölgelerinden 15 adet temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her bir sıvı için ölçülen temas açısı değerleri ve sıvıların yüzey gerilimi değerleri kullanılarak Owens & Wendt metodu esas alınarak (Eşitlik 3.4) kumaş numunelerinin yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Eşitlik 3.4'teki  $\gamma_S$ : yüzey enerjisi,  $\gamma_S^D$ : yayılma bileşeni,  $\gamma_S^P$ : polar bileşenidir.

$$(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P)} \quad (3.4)$$

Çizelge 3.8. Kumaşların yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan sıvılar

<b>Sıvı</b>	<b>Yüzey enerjisi (mN/m)</b>
Su	72,8
Etilen Glikol	48,0
Gliserin	63,40

### ***Su buharı geçirgenliği testi***

Su buharı geçirgenliği testi tekstil ve tekstil kompozitlerin su buharı geçiş direncini ölçmek için tasarlanan BS3424 standardına göre kap boyutu değiştirilip modifiye edilerek 20 °C ve 40 °C'de Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan Nuve marka etüv içerisinde gerçekleştirilmiştir. Su buharı geçirgenliği testi öncesinde modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaş standart atmosfer koşulları altında bir gün süre ile kondisyonlanmıştır. Test sonucunda yapılan bitim işleminin kumaşların sıcak ve soğuk olduğu durumda ısıya duyarlılığı ortaya koyacak şekilde su buharı geçirgenliği üzerine etkisinin olup olmadığı değerlendirilmiştir. Test sırasında kumaş numunelerini yapıştırmak için 4,5 cm çapa sahip kaplar kullanılmıştır. Kaplar kumaş numunesi ile arasında 1 cm mesafe kalacak şekilde saf su ile doldurulmuş ve kumaş numuneleri yapıştırıcı yardımıyla su dolu kaplara yapıştırılmıştır. Kumaş numunelerinin yapıştırıldığı su dolu kaplar tartılarak ilk ağırlıkları ölçülmüş ve test başlatılmıştır. 24 saat boyunca birer saat arayla tartımlar yapılarak ağırlıklar kaydedilmiştir. Test sonunda Eşitlik 3.5'teki formül kullanılarak kumaşların su buharı geçirgenlikleri (WVP) hesaplanmıştır (M: Zaman içerisindeki kütle kaybı, t: Ölçüm yapılan süre, A: Su buharının gerçekleştiği kumaş numunesinin alanı (m<sup>2</sup>)).

$$WVP = \frac{24 \times M}{A \times t} \quad (3.5)$$

Ölçümler etüv içerisinde 20 °C ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Su buharı geçirgenlik testleri 4 defa tekrarlanmış ve sonuçlar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olup olmadığını belirlemek için SPSS 20.0 istatistiksel paket programı kullanılmıştır.

### ***Eğilme direnci***

Polimer uygulanmış kumaşların eğilme direncinin tayini TS 1409:1973 standardı esas alınarak Süleyman Demirel üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Wira marka eğilme direnci test cihazında

gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8). Ölçüm öncesinde test edilecek kumaş numuneleri 25 mm x 150 mm boyutlarında atkı ve çözgü yönünde kesilerek hazırlanmış ve standart atmosfer koşulları altında 24 saat boyunca kondisyonlanmıştır. Test sırasında kumaş numuneleri zemine paralel bir şekilde yerleştirilip sürgü ile itilirken ilerlemekte ve ilerleyen kumaşın cihazda bulunan 41,5° eğimli çizgilere paralel olduğu (ya da temas ettiği) noktada sürgü üzerinden sarkma uzunluğu okunmaktadır. Test sırasında her bir kumaş numunesinin atkı ve çözgü yönünde arka ve ön yüzünde ölçümler yapılarak ortalaması alınmıştır. Test sonunda cm cinsinden kaydedilen eğilme uzunlukları ile Eşitlik 3.6 ve Eşitlik 3.7'den yararlanılarak eğilme rijitliği ve eğilme direnci hesaplanmıştır. Eşitlik 3.6 ve Eşitlik 3.7'de yer alan formüllerdeki G: Eğilme rijitliği, W: Kumaşın gramajı, C: Sarkma uzunluğu (Eğilme uzunluğu) ve GO: Eğilme Direnci'dir.

$$\text{Eğilme rijitliği (atkı veya çözgü yönünde); } G = 0,1 \times W \times C^3 \text{ (mg.cm)} \quad (3.6)$$

$$\text{Eğilme direnci; } GO = (G \text{ atkı} \times G \text{ çözgü})^{1/2} \text{ (mg.cm)} \quad (3.7)$$



Şekil 3.8. Wira eğilme direnci ölçüm test cihazı

### ***Yırtılma mukavemeti***

Isıya duyarlı polimer uygulamasının kumaş yırtılma mukavemetine etkisini araştırmak amacıyla yırtılma mukavemeti testi Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında mevcut olan Llyod marka mukavemet test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yırtılma mukavemeti tek

yırtmalı metot olarak bilinen TS EN ISI 13934-2: 2014 test standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu test standardı, kumaşın kısa kenarının ortasında bir pantolon şekli oluşturacak şekilde kesilen numunelerin bir yırtık oluşturacak şekilde çekilmesi ve bu yırtığın ilerlemesi için gereken kuvvetin belirlenmesini kapsamaktadır. Test sırasında numuneler 200 mm X 50 mm boyutlarında kesilmiş ve numunelerin kısa kenarının ortasından 10 mm içeriye doğru pantolon şekli oluşturulacak şekilde kesilerek hazırlanmıştır. Numuneler kumaşın 5 farklı bölgesinden aynı çözgü ipliklerini içermeyecek şekilde hazırlanmış ve çekme cihazına yerleştirilerek kumaşların yırtılma mukavemetleri belirlenmiştir. Test sonunda her bir numune türü için çözgü yönünde uygulanan 5'er testin ortalaması ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

### ***Antibakteriyel aktivite tayini***

Isı ve pH duyarlı Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilen Kitosan-g-PNIPAMEM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kodlu kumaş numunelerinin antibakteriyel aktivite özellikleri ASTM E2149-01 test metodu kullanılarak belirlenmiştir. Test bakterisi olarak gram pozitif bakteri *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılmıştır. Testte kontrol numunesi olarak işlem görmemiş ham kumaş kullanılmıştır. Test hizmet alımı karşılığında Uludağ Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.

Kumaşların antibakteriyel aktivitelerini incelemek için kullanılan ASTM E2149-01 test metoduna göre yapılan shake flask metodu (dinamik çalkalama şişesi) nitel sonuç veren bir test yöntemidir ve antibakteriyel özellikteki kumaşın dinamik koşullar altında mikropların büyümesine karşı gösterdikleri dirençleri ölçmek için tasarlanmıştır. Antibakteriyel aktivite, içerisinde kumaş numunesi bulunan solüsyonun başlangıç anındaki bakteri sayısı ile 1 saat çalkalama sonrasındaki bakteri sayısının oranlanması ile belirlenmektedir (Eşitlik 3.8). Elde edilen oranın azalma eğiliminde olması, numune ile çalkalama işlemi yapılan solüsyondaki bakteri sayısının azalmaya neden olduğunu göstermektedir

(Palamutçu vd., 2009). Eşitlik 3.8’de yer alan formüllerdeki A:Başlangıç anındaki ortalama bakteri sayısı, B:Çalkalama sonundaki ortalama bakteri sayısı’dır.

$$\% \text{ Azalma} = \frac{(A-B)}{A} * 100 \quad (3.8)$$

### ***Yıkama haslığı tayini***

Isıya duyarlı özelliğın yıkamaya karşı kalıcılığını araştırmak amacıyla numuneler Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliğı Bölüm Laboratuvarında mevcut Gyrowash Yıkama ve Kuru Temizlemeye Karşı Renk Haslığı Test cihazında, TS EN 20105-C06: 2001 test standardına göre 30 °C’de 30 dakika yıkamaya tabi tutulmuştur. Numuneler 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama olmak üzere tekrar eden çoklu yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. Yıkama sonrasında kumaş yapısındaki polimer kaybı Eşitlik 3.9’dan hesaplanmıştır (Wang vd., 2017). Eşitlikteki “m” modifiye kumaşın ağırlığı, “m<sub>1</sub>” modifiye kumaşın yıkama sonrası kuru ağırlığı, “m<sub>0</sub>” ham kumaşın ağırlığıdır.

$$\text{Ağırlık kaybı oranı (\%)} = \frac{m-m_1}{m-m_0} \times 100 \quad (3.9)$$

Kumaşlarda sağlanan ısı duyarlı özelliğın 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkamaya karşı kalıcılığı, ağırlık kaybının yanı sıra yıkama sonrası tekrarlanan sıcaklığa bağlı absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile de araştırılmıştır.

### **3.2.3. Isıya duyarlı monomerin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu**

Isıya duyarlı NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu 250 mL reaksiyon kabı, homojenizatör (mekanik karıştırıcı) (Wise Stir HS-50A2), sirkülasyonlu su banyosundan oluşan emülsiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon öncesinde ham pamuklu dokuma kumaş 2 g/L noniyonik yüzey aktif madde ile 60 °C’de 45 dakika yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu sırasında öncelikle



başlatıcı olarak kullanılan 0,4 gram Amonyum persülfat (APS) 60 mL distile su içerisinde çözülmüştür. 6X6 cm<sup>2</sup> boyutlarındaki pamuklu dokuma kumaş başlatıcının bulunduğu çözeltinin içerisine daldırılmış ve kumaşın mekanik karıştırıcı yardımıyla su içerisindeki hareketi sağlanarak 1 saat boyunca azot gazıyla muamele edilmiştir. Daha sonra ortama 1 g NIPAM monomeri ilave edilerek sıcaklık 60 °C'ye çıkartılmış ve reaksiyon 3 saat boyunca devam ettirilmiştir (Jian ve Xu, 2014). Üç saatin sonunda reaksiyon sonlandırılmış ve reaksiyon kabı içerisinde kalan çözelti NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu sonucunda elde edilen kumaş numunesine (PNIPAM-KYP) emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Uygulama sonrasında PNIPAM-KYP kumaş numunesi 80 °C'de 5 dakika kurutulmuş 150 °C'de 2 dakika fikse edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019).

### **3.2.3.1. Kumaş karakterizasyonu**

NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen PNIPAM-KYP kumaş numunesinin kimyasal yapısı FT-IR analizi ile incelenirken morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Kumaşın ısıya duyarlı özelliklerini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda kumaş numunesinin hidrofil-hidrofob özelliğini belirlemeye yönelik analiz ve testler uygulanmıştır. Sıcaklığa bağlı kumaş yapısındaki gözenekli yapının değişimini incelemek için optik mikroskop analizi kullanılmıştır. Sıcaklık değişimine bağlı kumaş hidrofil/hidrofob karakterindeki değişimi belirlemek için ise absorpsiyon kapasitesi, damla testi ve su buharı geçirgenliği testleri ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

PNIPAM-KYP kumaş numunesinin karakterizasyonu sırasında yapılan su buharı geçirgenliği testi ve optik mikroskop dışındaki tüm test ve analizler Bölüm 3.2.2.3'de açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında bulunan Motic marka optik mikroskop cihazı kullanılarak alınmıştır. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin AKÇS değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklıkta görüntüleri alınmış ve kumaşların morfolojileri incelenerek ısıya duyarlı özelliği gösterip göstermediği belirlenmiştir. Su buharı geçirgenliği testinde metot aynı

olmakla birlikte sadece ölçümün yapıldığı ortam değiştirilmiştir. Ölçümler standart atmosfer koşulları altında ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. 40 °C'de gerçekleştirilen su buharı geçirgenliği ölçümleri termostatlı ampul bulunan yalıtımlı poliüretan köpük kutu içerisinde gerçekleştirilmiş ve ortam sıcaklığı sensör ile kontrol edilmiştir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019).



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Polimer Sentezi Analiz Sonuçları

Tez çalışması kapsamında çevre koşullarına tepki verebilen akıllı tekstil materyallerinin üretimi amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda ısı ve pH'a duyarlı NIPAM ve VCL esaslı polimerler sentezlenmiş ve pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Bu bölümde çalışma kapsamında sentezlenen ısıya duyarlı ve hem ısıya hem pH'a duyarlı polimerlerin kimyasal yapısı ve özelliklerini belirlemeye yönelik gerçekleştirilen analiz ve test sonuçlarına yer verilmiştir.

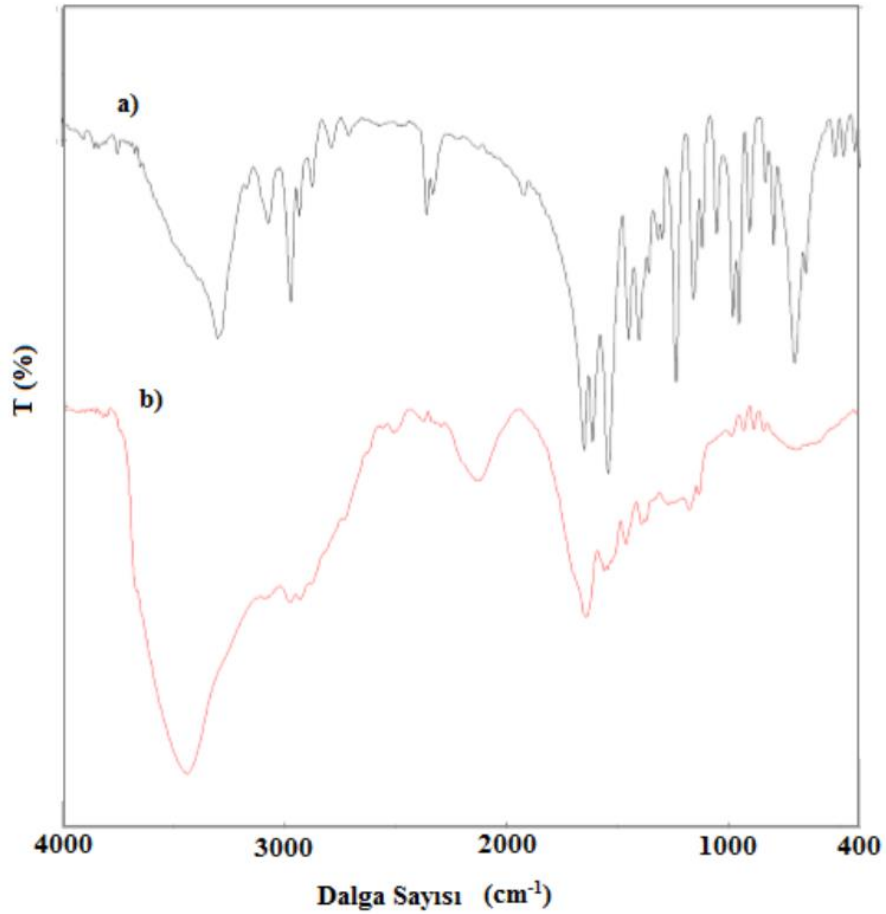
#### 4.1.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerin kimyasal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen her bir polimer için monomer ve polimere ait IR spektrumları birlikte incelenmiş ve polimer sentezinin gerçekleşme durumu açıklanmıştır. FT-IR analiz sonuçları polimerin grubuna göre NIPAM esaslı ve VCL esaslı olmak üzere iki bölümde verilmiştir.

##### 4.1.1.1. NIPAM esaslı polimerlerin FT-IR analiz sonuçları

NIPAM monomeri ve sentezlenen PNIPAM polimerine ait IR spektrumları Şekil 4.1' de verilmiştir. NIPAM monomerine ait IR spektrumu incelendiğinde  $1620\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C=C gerilmine ait pik açığa çıkmıştır. Bu pik NIPAM monomerine ait karakteristik pik olup, polimerizasyon sonrasında PNIPAM ait IR spektrumda kaybolmuştur. Bu durum serbest radikal katılma polimerizasyon reaksiyonu sırasında çift bağların açılması, monomerlerin radikale dönüşmesi ve birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması yani polimerizasyonun gerçekleşmesini ortaya koymaktadır. PNIPAM polimerine ait IR spektrumu incelendiğinde,  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C=O gerilmesine ait amit I bandından kaynaklı yeni bir pik açığa çıktığı görülürken,  $1560\text{ cm}^{-1}$  ve  $1542\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda N-H titreşimine ait amit II bandı görülmüştür. Öte yandan, PNIPAM polimerine ait IR spektrumunda PNIPAM polimer zincirindeki izopropil metil

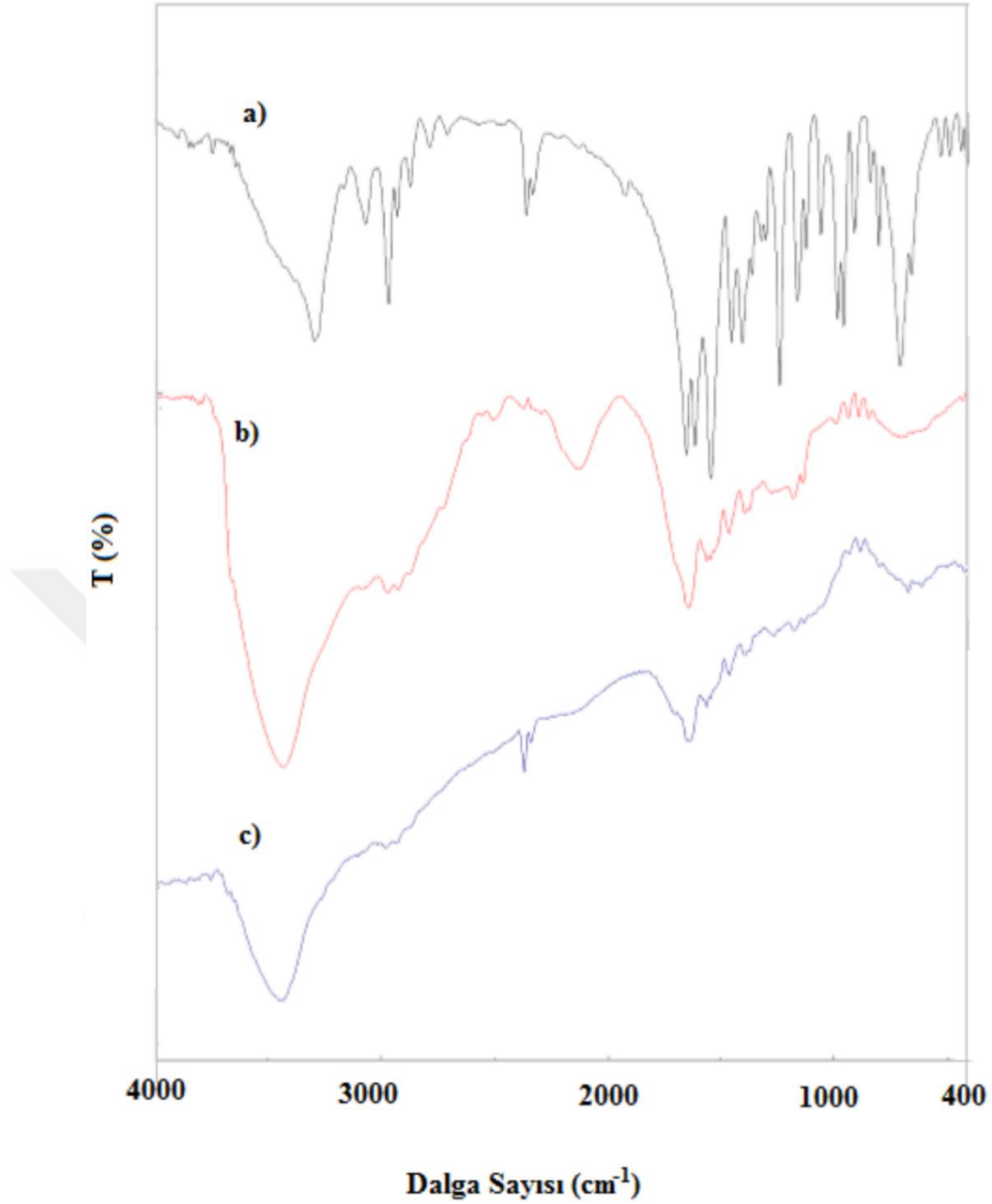
gruplarına ait pikler  $1388\text{ cm}^{-1}$  ve  $1366\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlemlenirken,  $1176\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C-N gerilme pikinin açığa çıktığı görülmüştür. Polimere ait IR spektrumunda  $2974\text{ cm}^{-1}$  ve  $2976\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pikler polimer zincirindeki ve izopropil grubundaki C-H gerilimine ait piklerdir. NIPAM monomerinin IR spektrumunda N-H gerilimlerinden kaynaklı  $3300\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pik, polimere ait IR spektrumunda  $3440\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkmıştır. Elde edilen bulguların literatürdeki bulgularla uyumlu olduğu görülmüş ve PNIPAM polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır (Chen vd., 2015; Wang vd., 2016; Yılmaz, 2017).



Şekil 4.1. PNIPAM polimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri)

Şekil 4.2' de kitosan, NIPAM, PNIPAM ve Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerine ait IR spektrumları verilmiştir. Kitosana ait IR spektrumunda  $3448\text{ cm}^{-1}$  ve  $3295\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında -OH gerilmesi ve -NH<sub>2</sub> asimetrik gerilmesine ait piklerin

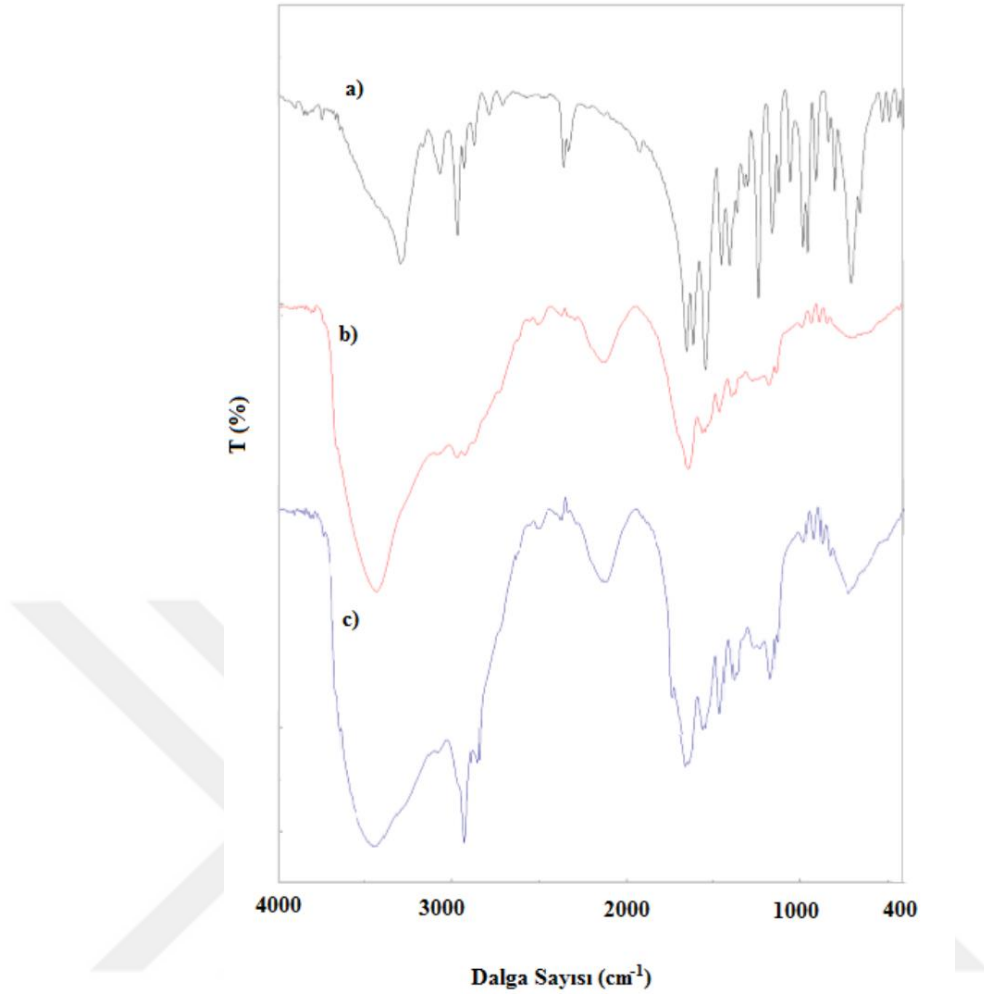
birleşimi ile yayvan bir pik ortaya çıktığı görülmüştür. Kitosanın karakteristik pikleri olan amit I ve amit II pikleri ise sırasıyla  $1660\text{ cm}^{-1}$  ve  $1591\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında ortaya çıkmıştır (Genç, 2016). Öte yandan, Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerine ait IR spektrum incelendiğinde, NIPAM monomerine ait IR spektrumunda  $1620\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan C=C gerilmeye ait pikin kaybolduğu ve  $1702\text{ cm}^{-1}$  ve  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında C=O gerilmesine ait piklerin (amit I) açığa çıktığı görülmüştür. Buna ek olarak,  $1560\text{ cm}^{-1}$  ve  $1542\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda da N-H titreşimine ait amit II bandının açığa çıktığı tespit edilmiştir. Kitosan-g-PNIPAM ve PNIPAM polimerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, kopolimerin IR spektrumunda, PNIPAM polimerinden farklı olarak  $1702\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda kitosandan kaynaklı olarak yeni bir pikin açığa çıktığı görülmüştür. NIPAM monomerinin izopropil grupları, Kitosan-g-PNIPAM IR spektrumunda  $1392\text{ cm}^{-1}$  ve  $1372\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkarken,  $2366\text{ cm}^{-1}$  ve  $2336\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C-H gerilim pikleri tespit edilmiştir. Kopolimere ait IR spektrumunda C=C çift bağının kaybolması ve NIPAM ve kitosana ait karakteristik piklerin kopolimer IR spektrumunda ortaya çıkması aşı kopolimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri, c:Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri)

MAM komonomeri içeren P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerlerinin kimyasal yapısını incelemek amacıyla kopolimer, NIPAM monomeri ve PNIPAM polimerine ait IR spektrumlar birlikte Şekil 4.3'te verilmiştir. Literatürdeki bilgilere göre, MAM komonomerine ait IR spektrumunda N-H gerilimlerine ait pik 3314 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda açığa çıkarken, 2856 cm<sup>-1</sup> ve 2990 cm<sup>-1</sup> arasındaki büyük band CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> grubundaki simetrik ve asimetrik CH gerilim piklerine aittir. Aynı

zamanda IR spektrumunda  $1653\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C=O gerilimine ait pik açığa çıkmaktadır (Derkaoui vd., 2019). Kopolimere ait IR spektrumu incelendiğinde ise NIPAM monomerinde  $1620\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan C=C gerilim pikinin sentez sonrasında kaybolduğu görülmüştür. Kopolimerlere ait IR spektrumu ile PNIPAM polimerine ait IR spektrumu karşılaştırıldığında,  $2928\text{ cm}^{-1}$  ve  $2858\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan C-H gerilim piklerinin şiddetinin MAM monomerinin C-H gerilimlerinden dolayı arttığı görülmüştür. Aynı zamanda MAM monomerinin C=O gerilim piklerinin NIPAM monomerinin C=O gerilim pikleriyle birleşerek kopolimere ait spektrumda  $1654\text{ cm}^{-1}$  ve  $1742\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıktığı görülmüştür. NIPAM monomerinden kaynaklı  $1560\text{ cm}^{-1}$  ve  $1544\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amit II piklerinin açığa çıktığı tespit edilmiştir. Bu piklerin yanı sıra izopropil gruplarına ait pikler  $1388\text{ cm}^{-1}$  ve  $1370\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkmıştır. Elde edilen tüm bu bulgular kopolimerler sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği göstermektedir.



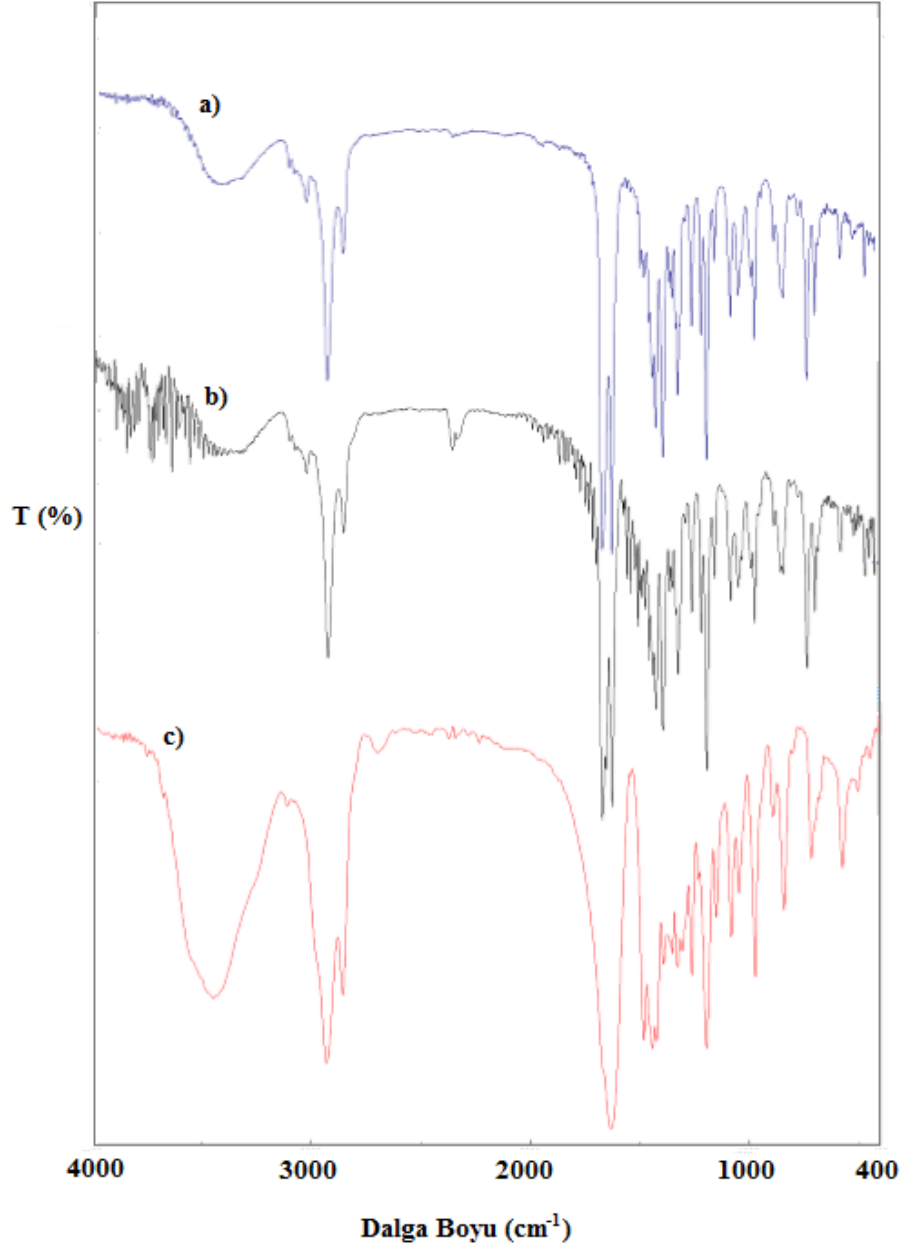
Şekil 4.3. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ve çıkış maddelerine ait IR spektrumları (a:NIPAM monomeri, b:PNIPAM polimeri, c: PNIPAM-ko-MAM-2 kopolimeri)

#### 4.1.1.2.VCL esaslı polimerlerin FT-IR analiz sonuçları

VCL ve VCL monomerinin etilenglikol ile hidroliz edilmesi sonucu elde edilen vinil-2-hidroksietil heksanoat amin (HEVAH) monomeri ve bu polimerden sentezlenen poli(vinil-2-hidroksietil heksanoat amin) (PHEVAH) polimerine ait IR spektrumları Şekil 4.4' te verilmiştir. IR spektrumları incelendiğinde, *N*-vinilkaprolaktam ve HEVAH monomerine ait her iki IR spektrumda da 3029 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda aromatik C-H gerilim piklerinin açığa çıktığı görülmüştür. Ancak, HEVAH monomerinin IR spektrumunda açığa çıkan pikin yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Pik yoğunluğundaki bu azalma, *N*-vinilkaprolaktam monomerinin etilen glikol ile etkileşimi sonucunda hidroliz olması ve monomerin yapısındaki



halkalı yapının açılmasından kaynaklanmaktadır. HEVAH monomerine ait IR spektrumu incelendiğinde, 1670  $\text{cm}^{-1}$  ve 1624  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda sırasıyla karakteristik karbonil piki (C=O) ve karbon-karbon çift bağından (C=C) kaynaklanan gerilim pikinin açığa çıktığı görülmüştür. Bu piklere ek olarak 988  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C=C çift bağına ait gerilim piki tespit edilmiştir. Monomerin IR spektrumunda gören C=C çift bağına ait söz konusu iki pik PHEVAH polimerine ait IR spektrumunda kaybolmuştur. Bu durum, PHEVAH polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Polimere ait IR spektrumunda 1670  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan C=O gerilim piki ile 1628  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan N-H gerilim pikinin birleşerek büyük bir pik açığa çıkardığı görülmüştür. HEVAH monomerinin IR spektrumundan C-H gerilimlerinden kaynaklı olarak 2931  $\text{cm}^{-1}$  ve 2858  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan piklerin PHEVAH polimerinin IR spektrumunda 2939  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda şiddetlenerek çıktığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi, polimer sentezi sonrasında polimer yapısındaki C-H gruplarının artmasıdır. Bu piklere ek olarak PHEVAH polimerine ait IR spektrumunda  $\text{CH}_2$  gerilim pikleri üç pik olarak 1480  $\text{cm}^{-1}$  1441  $\text{cm}^{-1}$  ve 1422  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkmıştır (Demirbağ vd., 2017).



Şekil 4.4. HEVAH monomeri ve bu polimerden sentezlenen PHEVAH polimerine ait IR spektrumları (Demirbağ vd., 2017)

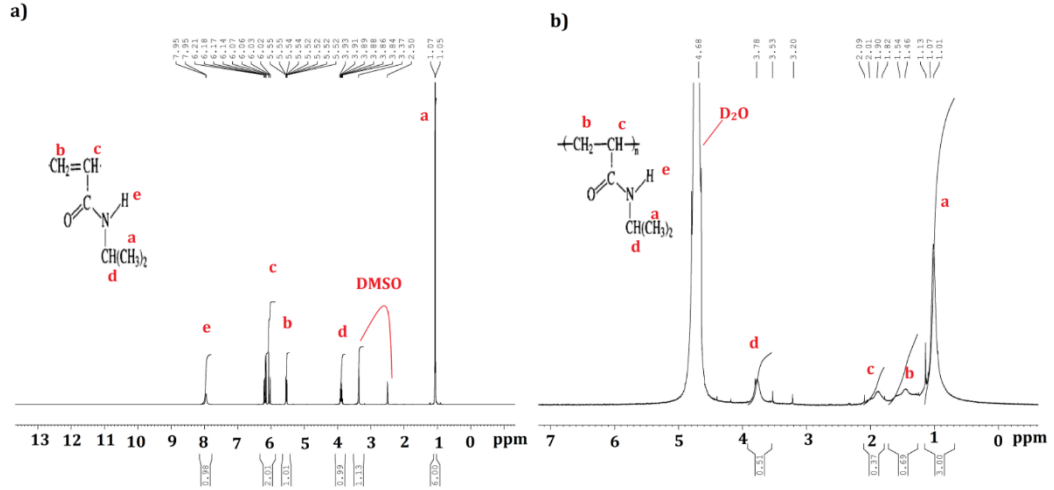
#### 4.1.2. <sup>1</sup>H NMR analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen PNIPAM, Kitosan-g-PNIPAM, P(NIPAM-ko-MAM)-2 ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı PHEVAH polimerinin kimyasal yapıları <sup>1</sup>H NMR analizi ile incelenmiştir. PNIPAM polimeri ve Kitosan-g-PNIPAM aşırı kopolimerinin analizleri sırasında çözücü olarak D<sub>2</sub>O (deuteriyum oksit) kullanılmıştır. *N*-vinilkaprolaktam monomerinin etilen glikol ile hidrolizi sonucu

elde edilen HEVAH monomeri, PHEVAH polimeri ve NIPAM monomeri, MAM komonomeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR analizi sırasında çözücü olarak ise dötero dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Analiz sırasında HEVAH monomeri toluen içerisinde çözülmüş durumda sıvı halde bulunmaktadır.

#### 4.1.2.1. NIPAM esaslı polimerlerin $^1\text{H}$ NMR analiz sonuçları

Şekil 4.5'te NIPAM monomerinin ve PNIPAM polimerinin moleküler yapıları ile birlikte  $^1\text{H}$  NMR spektrumları verilirken, Çizelge 4.1' de söz konusu monomer ve polimere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumundan elde edilen pikler verilmiştir. NIPAM monomerine ait spektrum incelendiğinde, izopropil grubundaki metil protonlarının 1,05-1,07 ppm arasında çıktığı görülmüştür. Monomerin moleküler formülünde "b" ve "c" olarak adlandırılan protonlar spektrumda sırasıyla 5,52-5,55 ppm ve 6,02-6,21 ppm aralığında açığa çıkmıştır. Monomerin izopropil grubundaki tekli proton (d) spektrumda 3,9 ppm'de açığa çıkarken, NH protonun piki spektrumda 7,95 ppm'de çıkmıştır. Spektrumda 2,5-3,8 ppm arasında açığa çıkan pikler ise çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir. Polimere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde ise vinil piklerinin tamamıyla kaybolduğu ve monomer spektrumunda açığa çıkan piklerin polimere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda yer değiştirdiği görülmüştür (Çizelge 4.1). PNIPAM polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda vinil piklerinin kaybolması polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda, 4,8 ppm'de monomer spektrumundan farklı olarak yeni bir pik ortaya çıkmış olup, bu pik polimerin  $^1\text{H}$  NMR analizinde kullanılan  $\text{D}_2\text{O}$  çözücüsüne aittir (Sun vd., 2003).



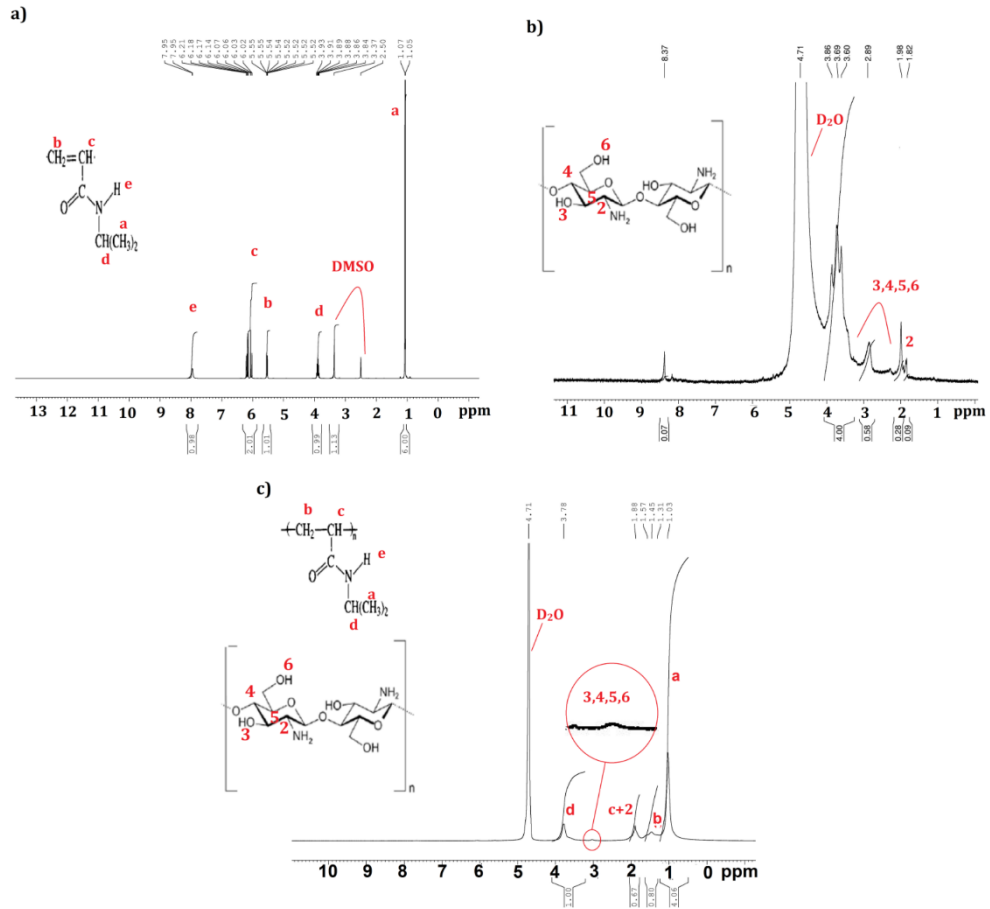
Şekil 4.5. NIPAM monomeri (a) ile PNIPAM polimerinin (b) moleküler yapıları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları

Çizelge 4.1. NIPAM monomeri ve PNIPAM polimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunu analizi

Proton tipi	NIPAM monomerine ait pikler (ppm)	PNIPAM polimerine ait pikler (ppm)
H <sub>a</sub>	1,05-1,07	1,01-1,13
H <sub>b</sub>	5,52-5,55	1,46
H <sub>c</sub>	6,02-6,21	1,8-2,09
H <sub>d</sub>	3,9	3,78
DMSO	2,5-3,8	-
D <sub>2</sub> O	-	4,8

Şekil 4.6'da Kitosan-g-PNIPAM aşırı kopolimeri, NIPAM monomeri ve Kitosan polimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumları verilmiştir. NIPAM monomerine ait spektrumda, monomerin moleküler formülünde "b" ve "c" olarak adlandırılan protonlar 5,52-5,55 ppm ve 6,02-6,21 ppm aralığında, "d" ve "a" ile adlandırılan izopropil grubundaki tekli proton ve metil protonları sırasıyla 3,9 ppm ve 1,05-1,07 ppm arasında çıkmıştır. Kitosan kopolimerinin spektrumunda 3 ppm ve 4 ppm aralığında açığa çıkan pikler ise, glukozamin molekülündeki protonlara (H<sub>3,4,5,6</sub>) ait iken, 1,82-1,98 ppm'de açığa çıkan pik N-asetilglukozaminin üçlü protonundan (H<sub>2</sub>) kaynaklanmaktadır (Bao vd., 2010). Çizelge 4.2' de verilen <sup>1</sup>H NMR spektrumundan elde edilen veriler incelendiğinde, NIPAM ve kitosan

kopolimerinin spektrumunda açığa çıkan piklerin, Kitosan-g-PNIPAM kopolimerine ait spektrumda yerlerinin değiştiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda, Kitosan-g-PNIPAM aşılı kopolimerine ait spektrumda kitosanın moleküler formülünde “3,4,5,6” olarak adlandırılan glukozamin molekülündeki protonlar aşılı kopolimerine ait spektrumda 3 ppm ve 3,2 ppm’de açığa çıkmıştır. Tüm bu bulgular, Kitosan-g-PNIPAM aşılı kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



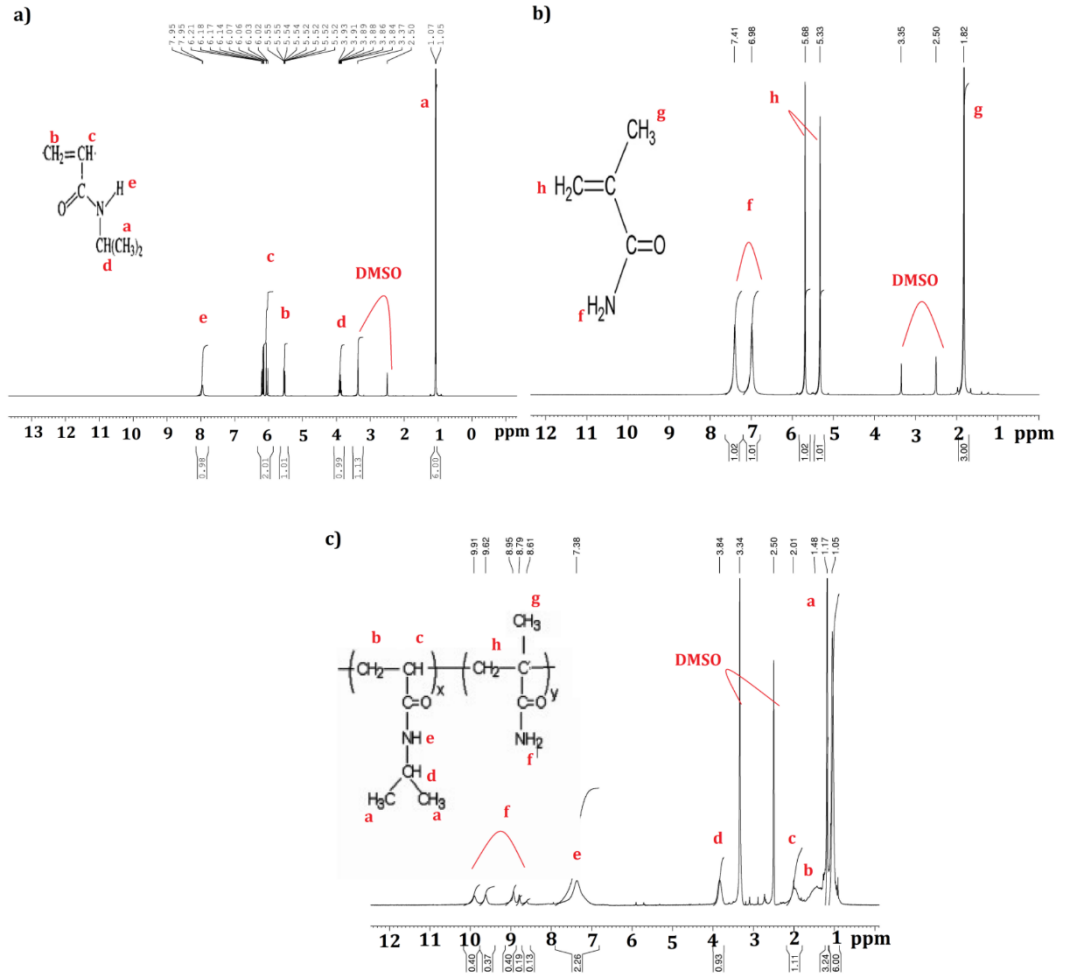
Şekil 4.6. NIPAM monomeri (a), Kitosan polimeri (b) ve Kitosan-g-PNIPAM aşılı kopolimerinin (c) moleküler yapıları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları

Çizelge 4.2. NIPAM monomeri ile Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu analizi

Proton tipi	NIPAM Monomerine Ait Pikler (ppm)	Proton tipi	Kitosan Komonomerine Ait Pikler (ppm)	Proton tipi	Kitosan-g-PNIPAM Kopolimerine Ait Pikler (ppm)
H <sub>a</sub>	1,05-1,07	H <sub>2</sub>	1,82 -1,98	H <sub>a</sub>	1,03
H <sub>b</sub>	5,52-5,55	H <sub>3,4,5,6</sub>	3-4	H <sub>b</sub>	1,31-1,57
H <sub>c</sub>	6,02-6,21	-	-	H <sub>c+2</sub>	1,88
H <sub>d</sub>	3,9	-	-	H <sub>d</sub>	3,78
H <sub>e</sub>	7,95	-	-	H <sub>3,4,5,6</sub>	3-3,2
DMSO	2,5-3,5	D <sub>2</sub> O	4,8	D <sub>2</sub> O	4,71

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu ve spektrumdan elde edilen pikler sırasıyla Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3' te verilmiştir. Şekil 4.7a'da verilen NIPAM monomerine ait spektrum incelendiğinde, monomerin moleküler formülünde "b" ve "c" olarak adlandırılan protonların spektrumda sırasıyla 5,52-5,55 ppm ve 6,02-6,21 ppm aralığında çıktığı görülürken, izopropil grubundaki metil gruplarının 1,05-1,07 ppm arasında çıktığı tespit edilmiştir. "d" ile adlandırılan izopropil grubundaki tekli proton spektrumda 3,9 ppm'de, "e" ile adlandırılan NH grubu protonu spektrumda 7,95 ppm'de açığa çıkmıştır. MAM komonomerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde, metil gruplarının (g) keskin bir şekilde 1,82 ppm'de açığa çıktığı görülmüştür (Şekil 4.7b). Komonomere ait spektrumda 6,98 ppm ve 7,5 ppm'de açığa çıkan pikler, MAM komonomerinin moleküler yapısındaki amin gruplarının protonlarıdır (Derkaoui vd, 2019). Komomerin moleküler yapısında "h" ile adlandırılan vinilik hidrojen protonları (=CH) ise 5,33 ppm ve 5,68 ppm'de açığa çıkmıştır. Çizelge 4.3' te verilen P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumundan elde edilen pikler incelendiğinde, monomer ve komonomere ait piklerin kopolimere ait spektrumda yer değiştirdiği ve vinil gruplarına ait piklerin kaybolduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, MAM komonomerinin moleküler yapısındaki metilen ve metil grupları ile NIPAM monomerinin yapısındaki metil grupları kopolimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 1,05 ppm ve 1,17 ppm'de birleşerek çıkmıştır. Elde

edilen tüm bu bulgular, P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. NIPAM monomeri (a), MAM komonomeri (b) ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin (c) moleküler yapıları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları

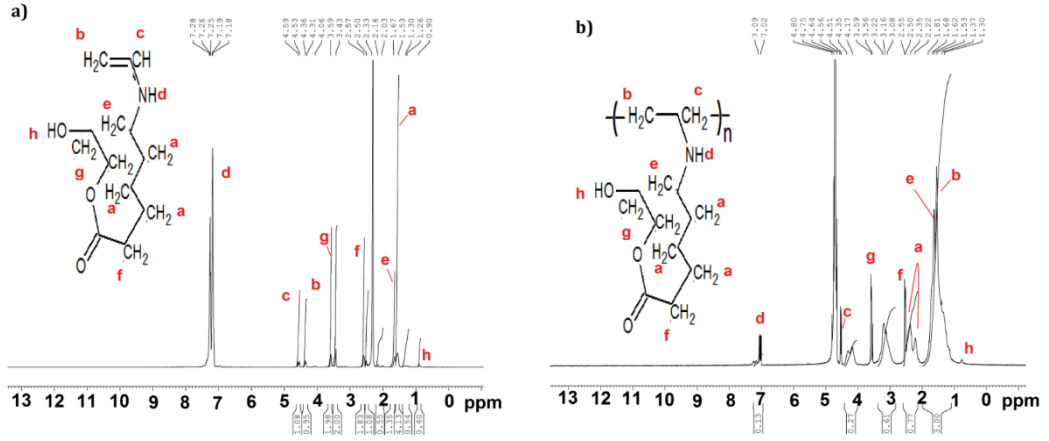
Çizelge 4.3. NIPAM monomeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu analizi

Proton tipi	NIPAM Monomerine Ait Pikler (ppm)	Proton tipi	MAM Komonomeri Ait Pikler (ppm)	Proton tipi	P(NIPAM-ko-MAM)-2 Kopolimerine Ait Pikler (ppm)
H <sub>a</sub>	1,05-1,07	H <sub>f</sub>	6,98-7,5	H <sub>a+g</sub>	1,05-1,17
H <sub>b</sub>	5,52-5,55	H <sub>g</sub>	1,82	H <sub>b+h</sub>	1,48
H <sub>c</sub>	6,02-6,21	H <sub>h</sub>	5,33-5,68	H <sub>c</sub>	2,01
H <sub>d</sub>	3,9	-	-	H <sub>d</sub>	3,84
H <sub>e</sub>	7,95	-	-	H <sub>e</sub>	7,38
	-	-	-	H <sub>f</sub>	9,91-8,61
DMSO	2,5-3,5	DMSO	2,5-3,5	DMSO	2,5-3,5

#### 4.1.2.2. VCL esaslı polimerlerin <sup>1</sup>H NMR analiz sonuçları

VCL monomerinin etilen glikol ile hidroliz edilmesi sonucu elde edilen monomerden sentezlenen PHEVAH polimerine ait <sup>1</sup>H NMR analiz sonuçları Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. HEVAH monomerine ait spektrum incelendiğinde, monomerin moleküler yapısında "b" ve "c" olarak adlandırılan vinil gruplarına ait protonlar sırasıyla 4,36 ppm ve 4,59 ppm'de açığa çıkmıştır. Moleküler formülde "a" ile adlandırılan CH<sub>2</sub> grupları spektrumda 1,53 ppm'de çıktığı görülmüştür. Buna ek olarak, N-H grubuna yakın olan CH<sub>2</sub> grupları 1,67 ppm'de, C=O grubuna yakın olan CH<sub>2</sub> grupları 2,57 ppm'de açığa çıkmıştır. Monomerin spektrumuna 7,25 ppm'de açığa çıkan pik N-H grubuna aittir. Alkol grubundaki proton 0,9 ppm'de görülürken, alkol grubuna yakın CH<sub>2</sub> grupları (g ile adlandırılan) 3,59 ppm'de açığa çıkmıştır. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde, monomerin spektrumunda açığa çıkan piklerin polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda yer değiştirdiği görülmüştür. Vinil gruplarına ait piklerin ise tamamıyla kaybolmadığı ancak, yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Polimere ait spektrumda 4,80 ppm'de açığa çıkan pik ise analiz için çözücü olarak kullanılan D<sub>2</sub>O'ya ait karakteristik piktir. Elde edilen tüm bu sonuçlar, polimer numunesinde monomer kalıntısı olmasına rağmen, PHEVAH polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.





Şekil 4.8. HEVAH monomeri (a) ile PHEVAH polimeri (b) moleküler yapıları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları

Çizelge 4.4. HEVAH monomeri ve PHEVAH polimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu analizi

Proton tipi	HEVAH monomerine ait pikler (ppm)	PHEVAH polimerine ait pikler (ppm)
H <sub>a</sub>	1,53	2,50-2,22
H <sub>b</sub>	4,36	1,53
H <sub>c</sub>	4,59	4,51
H <sub>d</sub>	7,25	7,09
H <sub>e</sub>	1,67	1,68
H <sub>f</sub>	2,57	2,55
H <sub>g</sub>	3,59	3,59
H <sub>h</sub>	0,9	0,8

#### 4.1.3. Polimer molekül ağırlığının belirlenmesi

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlıkları kriyoskopi yöntemi ile belirlenmiş ve analiz sonucu polimerler için hesaplanan moleküler ağırlıkları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlar incelendiğinde, çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlelerinin 4000 g/mol-4700 g/mol aralığında değiştiği görülmüştür. Edinilen bilgiye göre, polimerlerin mol kütlelerinin büyüklüğüne göre yüksek polimerler ve düşük polimerler olarak ikiye ayrıldığı ve mol kütlesi 10.000-20.000'den küçük olan

polimerlere düşük polimerler, daha büyük mol kütlelerine yüksek polimerler denilmektedir (Saçak, 2010). Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlıkları 10.000-20.000'den küçük olduğu için düşük polimerler sınıfına girmektedirler.

Çizelge 4.5. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlıkları

<b>Polimerin Adı</b>	<b>Sayıca Ortalama Mol Kütlesi (g/mol)</b>
PNIPAM	4300
Kitosan-g-PNIPAM	4700
P(NIPAM-ko-MAM)-2	4200
PHEVAH	4000

#### **4.1.4. Bulanıklaşma testi sonuçları**

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediği bulanıklaşma testi ile incelenmiştir. Isıya duyarlı polimerler yapılarındaki hidrofilik ve hidrofobik gruplardan dolayı faz geçiş sıcaklıkları olarak bilinen AKÇS değerinin altında ve üstünde farklı formlarda bulunmaktadır. AKÇS değerinin altında hidrofilik gruplar baskın olduğu için polimerler suda çözünmekte ve sulu polimer çözeltisi berrak olarak görünmektedir. AKÇS değerinin üzerine çıktığında ise polimer zincirindeki hidrofobik etkileşimler artmaktadır. Polimer zincirindeki bu hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimler faz ayrılmasına yol açmakta ve sulu polimer çözeltileri bulanıklaşmaktadır (Xiao vd., 2017). Çalışma kapsamında gerçekleştirilen bulanıklaşma testinde, 20-45 °C aralığında her 5 °C'lik sıcaklık artışında sulu polimer çözeltilerinde bulanıklaşmanın olup olmadığı tespit edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin ısıya duyarlılık özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen bulanıklaşma testi analiz sonuçları *N*-izopropilakrilamid esaslı polimerler ve *N*-vinilkaprolaktam esaslı polimerler olmak üzere iki bölümde verilmiştir.

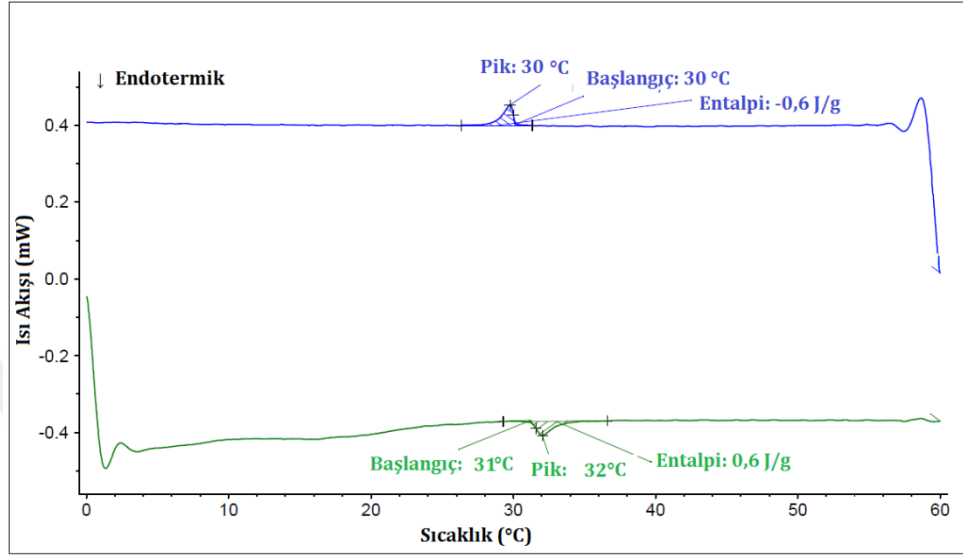
#### **4.1.5. AKÇS değerinin belirlenmesi**

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin AKÇS değerlerini hasas olarak belirleyebilmek için sıcaklık 1 °C artırılarak bulanıklaşma testi uygulanmıştır. Testte, polimerlerin % 1 konsantrasyonda sulu çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilerin 30-40 °C aralığında her bir derecelik sıcaklık artışında rengindeki değişim incelenerek bulanıklaşmanın başladığı sıcaklık belirlenmiştir. Analiz sırasında AKÇS değeri belirlenirken, sulu polimer çözeltilerinin ilk bulanıklaşmaya başladığı sıcaklık polimerin AKÇS değeri olarak saptanmıştır.

##### **4.1.5.1. NIPAM esaslı polimerlerin AKÇS değerinin belirlenmesi**

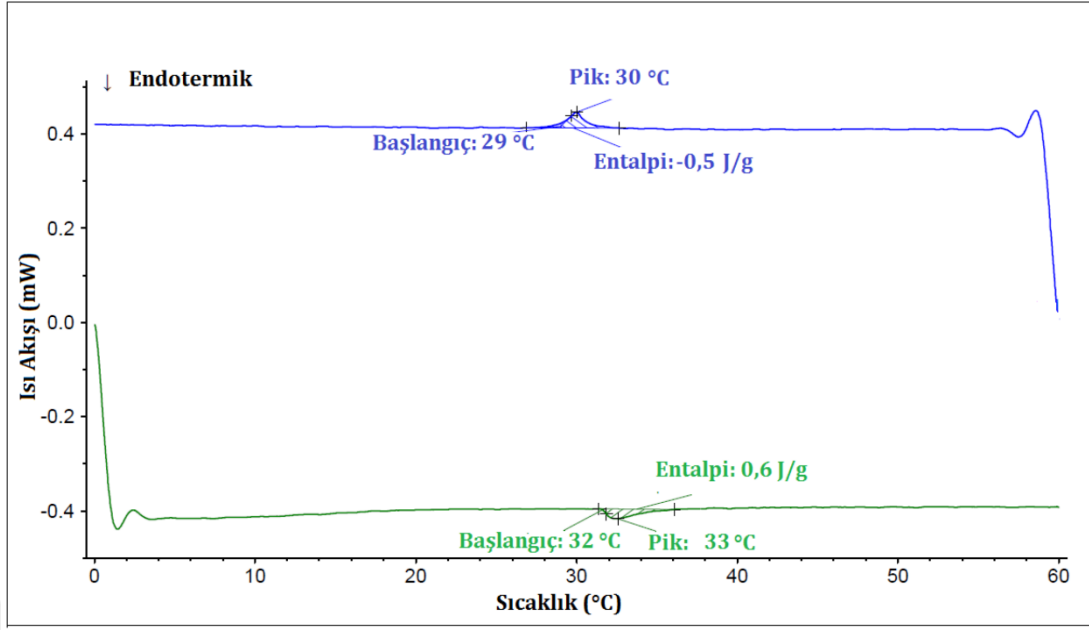
PNIPAM polimerinin faz değişiminin başladığı sıcaklık olan AKÇS değerini belirlemek için gerçekleştirilen test sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, PNIPAM sulu polimer çözeltilerinin 30 °C'de berrak halde olduğu ve 31 °C ise hafif bulanıklaşmaya başladığı belirlenmiştir. Belirgin bir Şekilde bulanıklaşmanın ise 32 °C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu bulgu esas alınarak PNIPAM polimerinin AKÇS değeri 31-32°C olarak belirlenmiştir. Bu bulgu literatürde gerçekleştirilen çalışmalarde elde edilen bulgular ile uyumludur (Gandhi vd., 2015).

Şekil 4.21'de PNIPAM polimerine ait DSC eğrisi verilmiştir. DSC eğrisi incelendiğinde, endotermik pikin 31 °C'de ortaya çıktığı görülmüş ve PNIPAM polimerinin sulu çözeltisinin bulanıklaşma testi ile belirlenen AKÇS değeri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



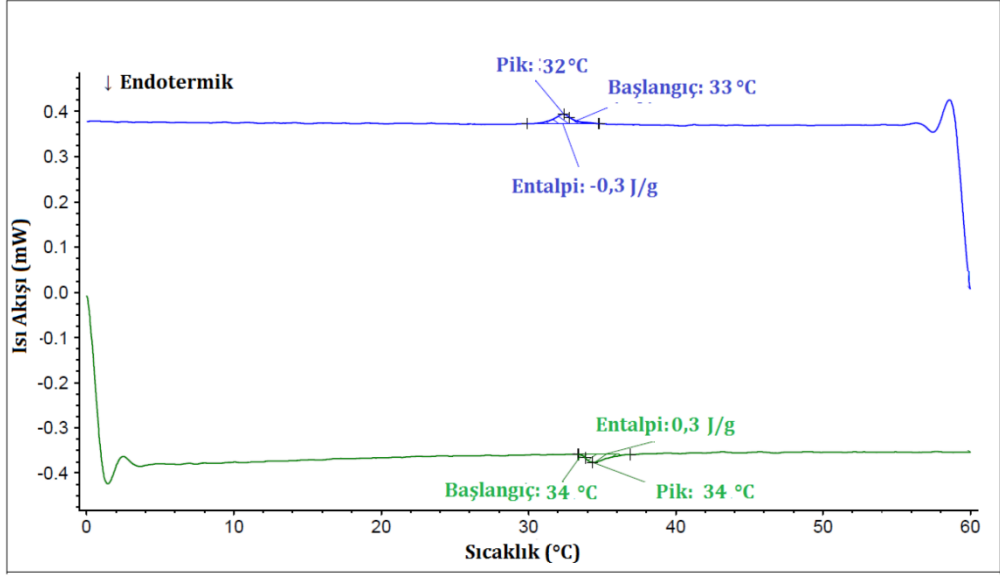
Şekil 4.21. PNIPAM polimerine ait DSC grafiği

Kitosan-g-PNIPAM aşısı kopolimerinin AKÇS değerini belirlemek için gerçekleştirilen DSC analizi sonucu elde edilen eğri Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen DSC eğrisi incelendiğinde, Kitosan-g-PNIPAM aşısı kopolimerine ait endotermik pikin 32 °C'de ortaya çıktığı görülmüş olup, elde edilen AKÇS değerinin Kitosan-g-PNIPAM aşısı kopolimerinin sulu çözeltisinin bulanıklaşma testi ile belirlenen AKÇS değeri (31-32 °C) ile benzer olduğu görülmüştür.



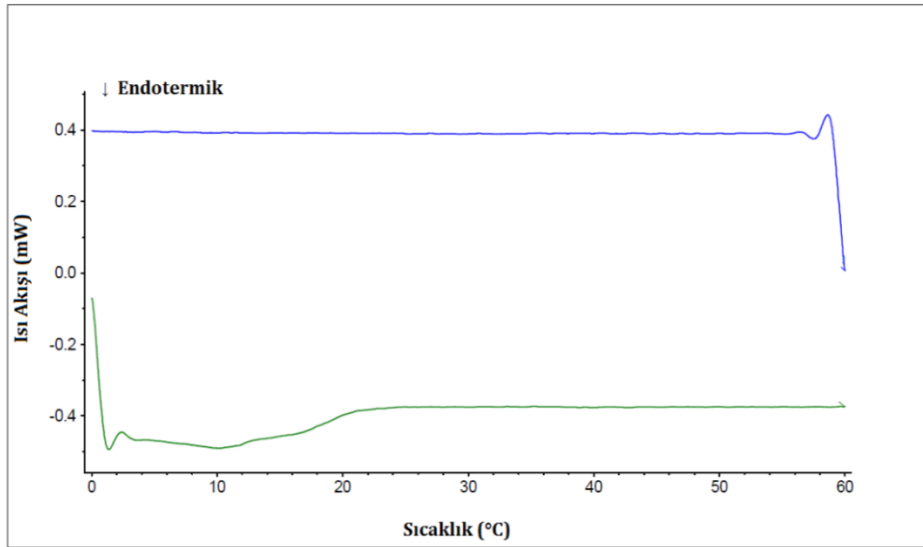
Şekil 4.22. Kitosan-g-PNIPAM aşu kopolimerine ait DSC grafiği

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin AKÇS değerini belirlemek için gerçekteştirilen DSC analizi sonucu elde edilen eğri Şekil 4.23'te verilmiştir. Elde edilen DSC eğrisi incelendiğinde, P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait endotermik pikin 34 °C'de ortaya çıktığı görülmüştür. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin DSC analizi ile tespit edilen AKÇS değeri polimerin sulu çözeltilsinin bulanıklaşma testi ile belirlenen AKÇS değerini doğrulamaktadır. Nitekim bulanıklaşma testi sonucunda AKÇS değerini P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri için 34 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.23. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait DSC grafiği

Şekil 4.24'te N-vinilkaprolaktam esaslı Poli(vinil 2 hidroksietil heksanoat amin) polimerinin DSC analizi sonucunda elde edilen DSC eğrisi verilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen diğer polimerlerin aksine PHEVAH polimerinin DSC eğrisinde endotermik pik elde edilememiştir. Söz konusu polimerin AKÇS değeri DSC analizi ile tespit edilememiştir.



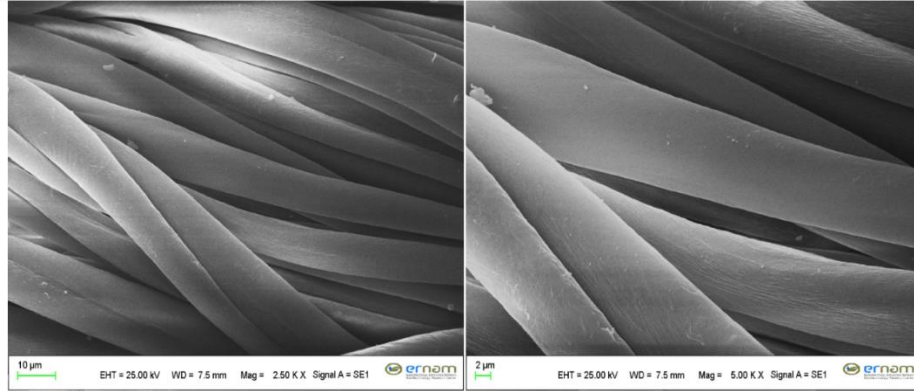
Şekil 4.24. PHEVAH polimerinin DSC grafiği

## 4.2. Isıya Duyarlı Polimer Uygulanmış Kumaşların Karakterizasyonu

Bu bölümde, bir önceki bölümde sentezlenen polimerlerden uygun AKÇS sıcaklığına sahip olan örnekler pamuklu kumaşlara emdirme yöntemi ile uygulanmıştır. Isıya ve pH'a duyarlılık sergileyen polimerlerin uygulandığı kumaşlarda kumaş yapısındaki polimer varlığının analizi ve kumaşta uyarılara duyarlılık özelliklerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen test ve analiz sonuçları bu bölümde değerlendirilmiştir.

### 4.2.1. Kumaşların SEM analiz sonuçları

SEM analizi kumaş yüzeyindeki polimer varlığını araştırmak ve kumaş morfolojisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polimer uygulanmamış ve uygulanmış kumaşlara ait SEM görüntüleri alınmış ve değerlendirilmiştir. Şekil 4.25'te verilen ham kumaşa ait SEM görüntüleri incelendiğinde, ham kumaşın yapısındaki liflerin pürüzsüz ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.

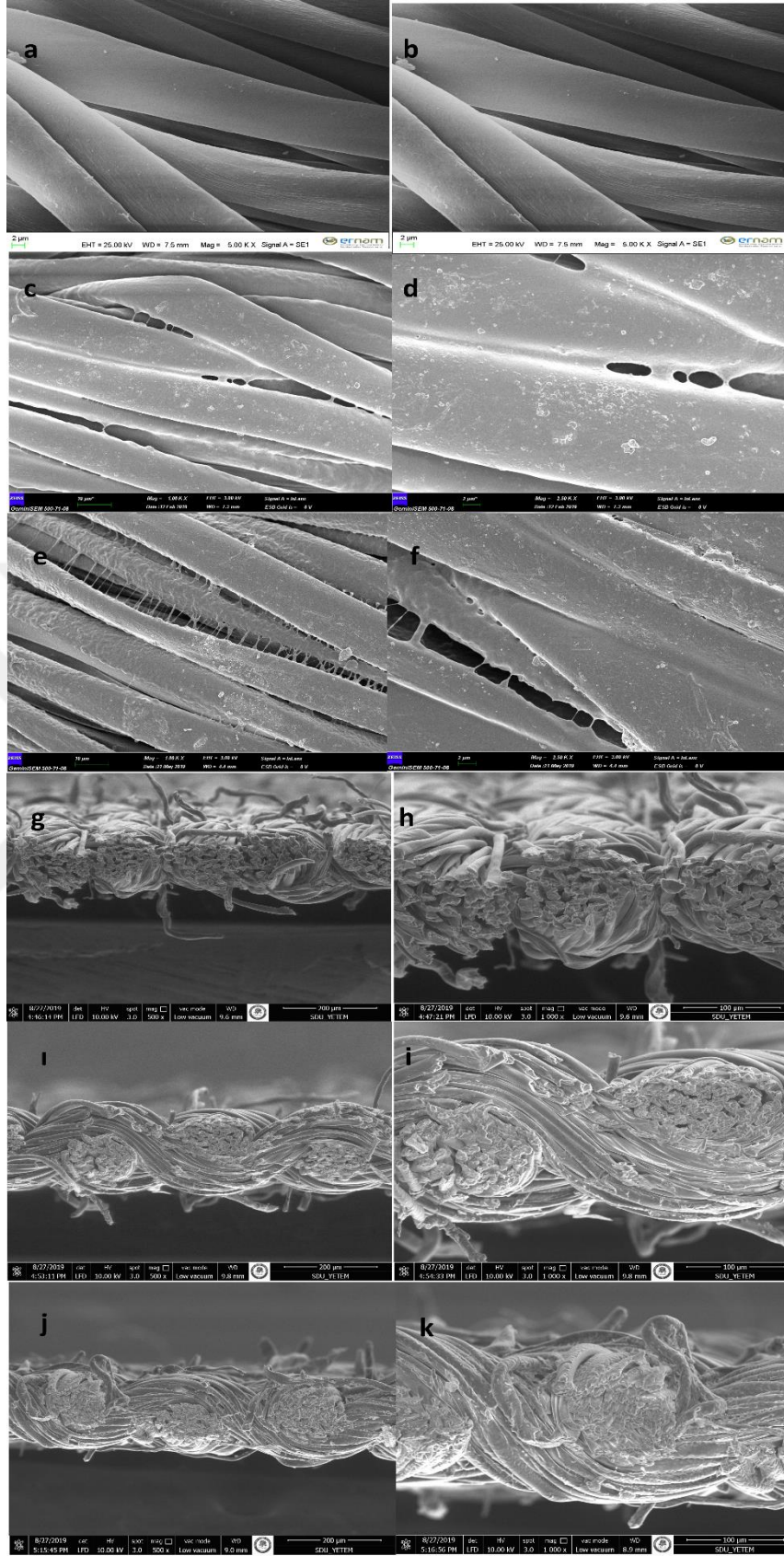


Şekil 4.25. Ham kumaş numunesine ait SEM görüntüsü

PNIPAM polimeri ile farklı konsantrasyonlarda modifiye edilen PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait yüzeyden alınan ve kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, ham kumaşın SEM görüntülerinden farklı olarak kumaş yapısındaki liflerin polimer ile kaplandığı görülmektedir. PNIPAM-EM-3 (Şekil 4.26 c-d) ve PNIPAM-EM-5 (Şekil 4.26 e-f)

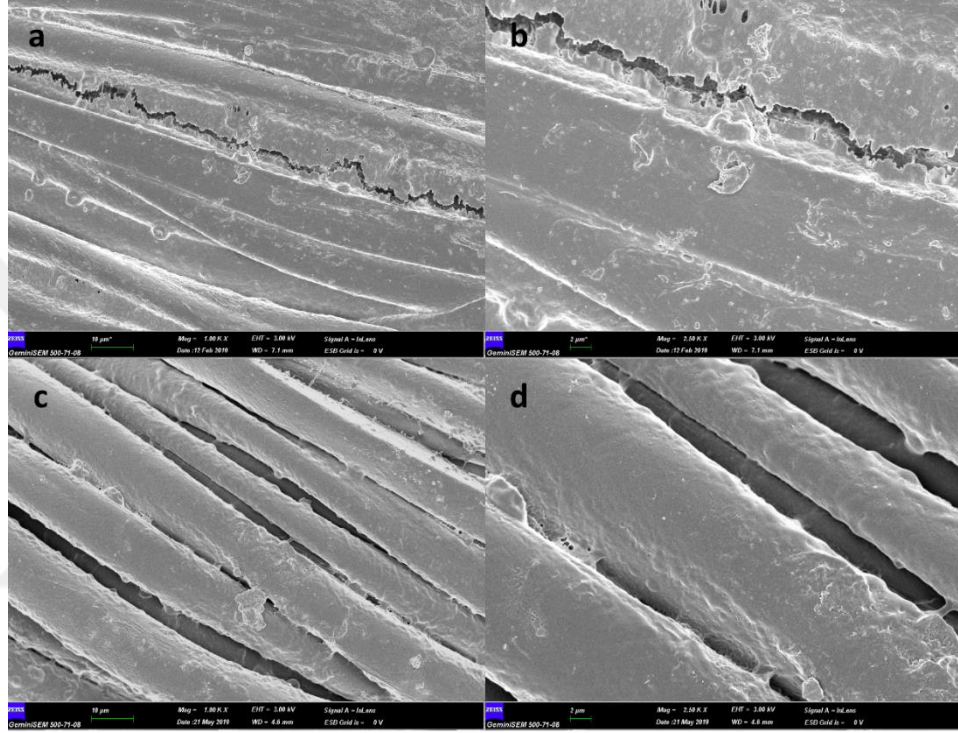
kumaş numunelerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ise PNIPAM-EM-5 kumaş numunesine uygulanan polimer konsantrasyonunun daha yüksek olmasından dolayı kumaş yüzeyinin daha fazla polimer ile kaplandığı tespit edilmiştir. PNIPAM polimeri ile modifiye edilen kumaş numuneleri ile ham kumaşın enine kesit görüntüleri (Şekil 4.26 g-h) karşılaştırıldığında, modifiye kumaş numunelerinin yapısındaki liflerin polimer ile kaplı olduğu ve şiştiği görülmüştür (Şekil 4.26 ı-i ve j-k). Polimer uygulaması sonrası iplik kesitinde yer alan lif arasındaki boşlukların dolduğu ve uygulanan polimer konsantrasyonu arttıkça lifler arasındaki boşlukların azalmaya başladığı tespit edilmiştir. Özellikle %5 konsantrasyonda polimer aplikasyonu sonrası lifler arasındaki boşlukların daha belirgin bir şekilde kaybolduğu yani polimer ile doldurulduğu görülmektedir (Şekil4.26 j-k).





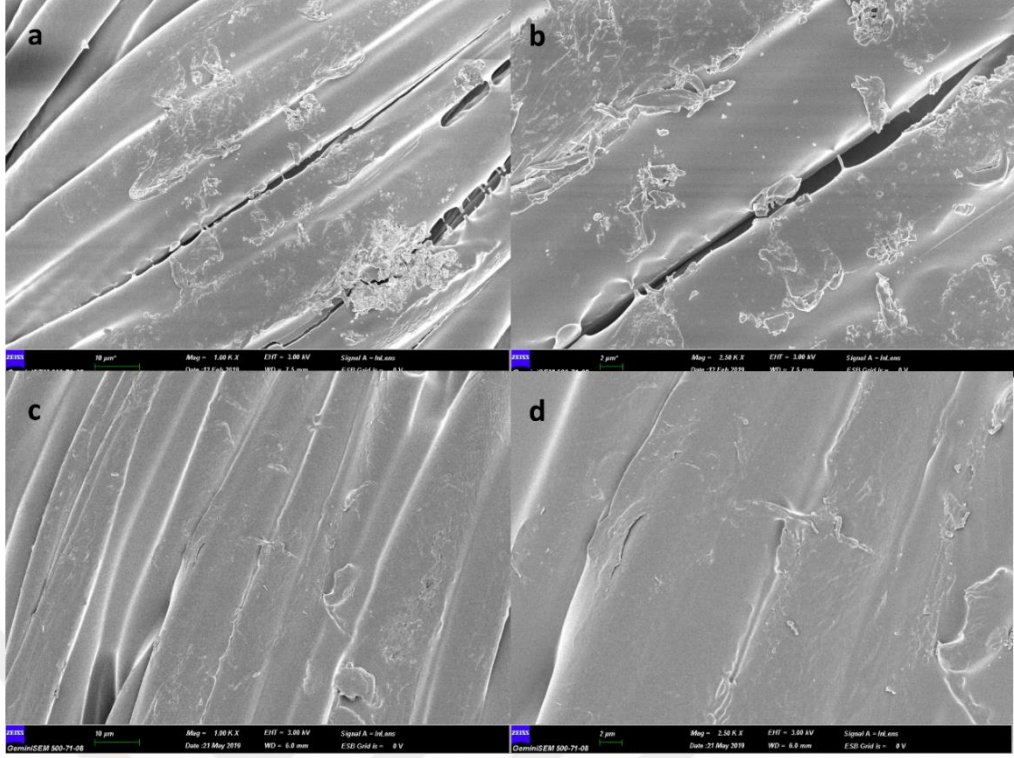
Şekil 4.26. PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait boyuna ve enine kesit SEM görüntüleri (c, d, i, i: PNIPAM-EM-3; e, f, j, k: PNIPAM-EM-5; a, b, g, h: ham kumaş)

Şekil 4.27’de verilen, Kitosan-g-PNIPAM kopolimeri ile modifiye edilmiş Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, her iki kumaş yapısındaki liflerin tamamıyla polimer ile kaplı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, artan polimer konsantrasyonunun sonucu olarak kumaş yüzeyinin daha pürüzsüz ve çatlak oluşmadan kaplandığı dikkat çekmektedir (Şekil 4.27 c-d).



Şekil 4.27. Kitosan-g-PNIPAM-EM 3 (a,b) ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri

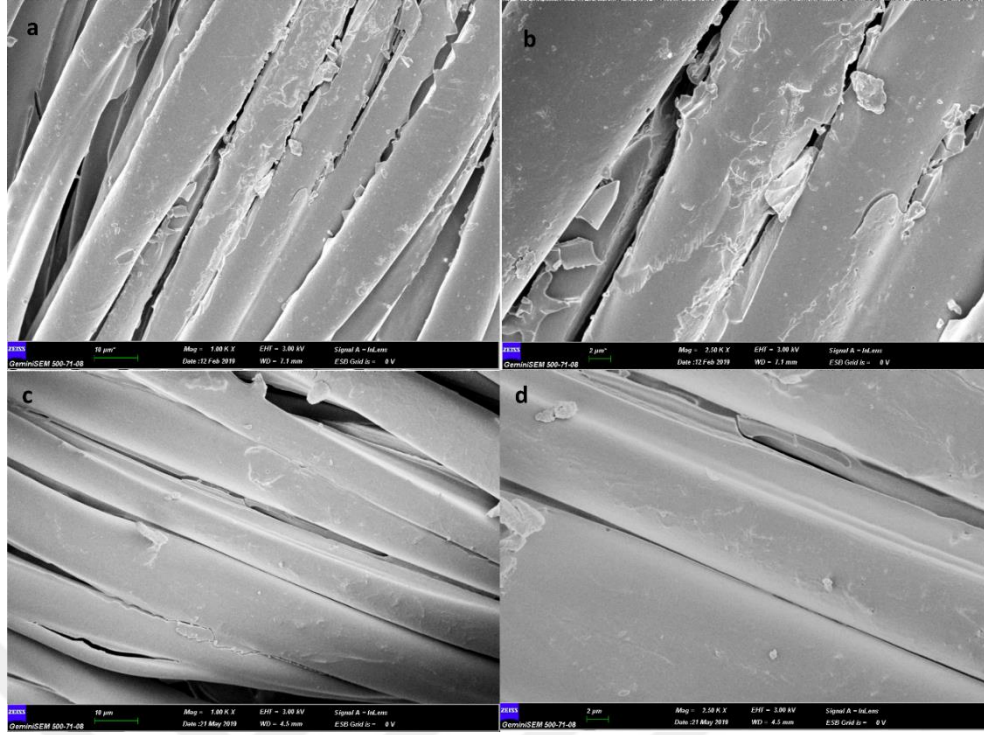
P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilen PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Modifiye kumaşlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunelerinin yapısındaki liflerin tamamıyla polimer ile kaplı olduğu görülmektedir. Ancak, uygulanan polimer konsantrasyonu arttıkça lifler arasındaki boşlukların polimer ile daha fazla doldurulduğu ve yüzeyde daha pürüzsüz bir kaplamanın oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.28 c,d).



Şekil 4.28. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 (a,b) ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri

PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.29’da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, kumaş numunelerinin yapısındaki liflerin PHEVAH polimeri ile kaplandığı ve artan polimer konsantrasyonu ile birlikte lif yüzeylerinin daha pürüzsüz ve homojen olarak kaplandığı belirlenmiştir.

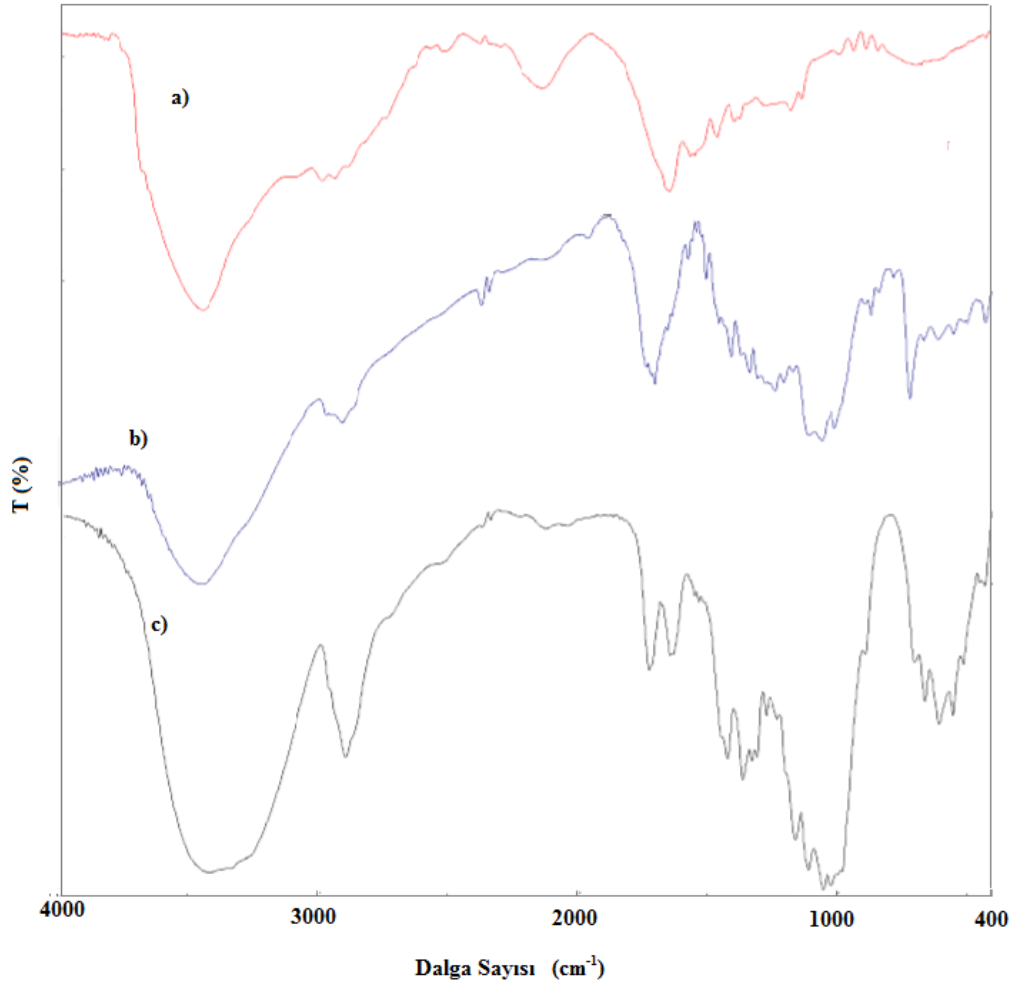




Şekil 4.29. PHEVAH-EM-3 (a,b) ve PHEVAH-EM-5 (c,d) kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri

#### 4.2.2. Kumaş FT-IR analiz sonuçları

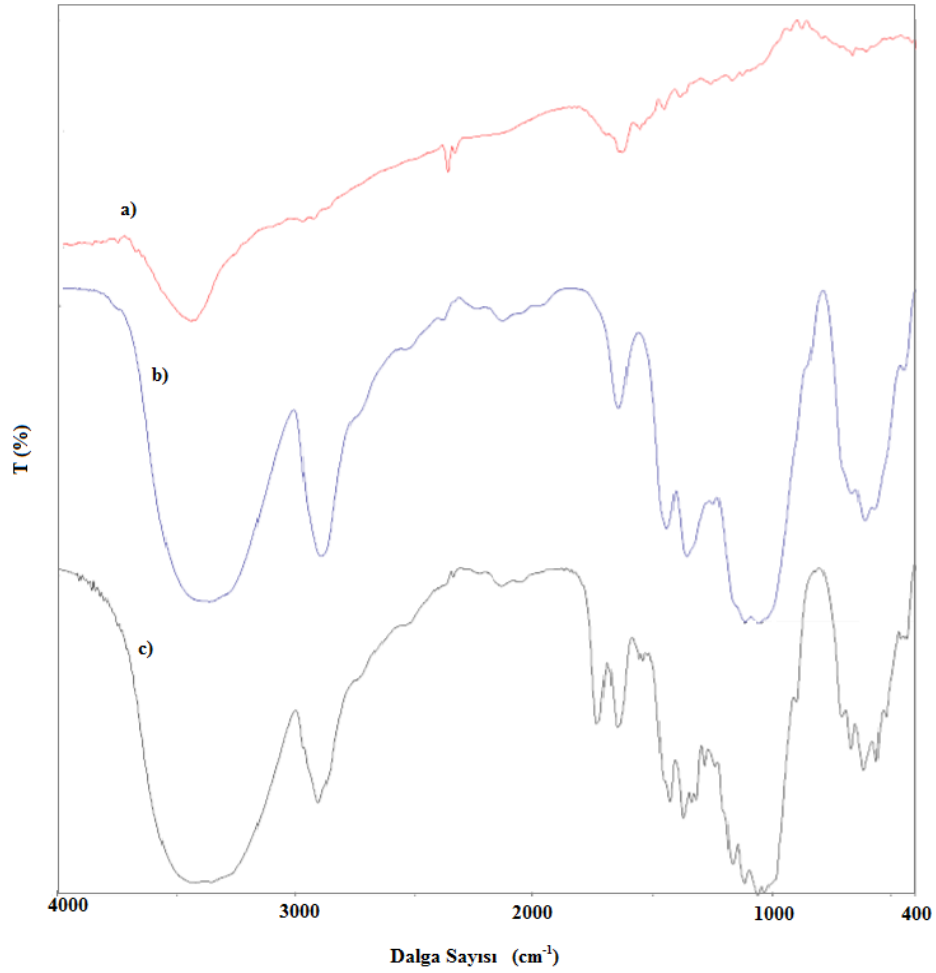
Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin % 3 konsantrasyonda aplikе edildiği kumaş örneklerine ait FT-IR analizi gerçekleştirilmiş ve analiz ile polimer uygulanmış kumaşların yapılarındaki polimer varlığını kimyasal olarak araştırılmıştır.



Şekil 4.30. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: Ham Kumaş; b:Katyonikleştirilmiş ham kumaş; c: PNIPAM polimeri; d: PNIPAM- EM-3 kumaş numunesi)

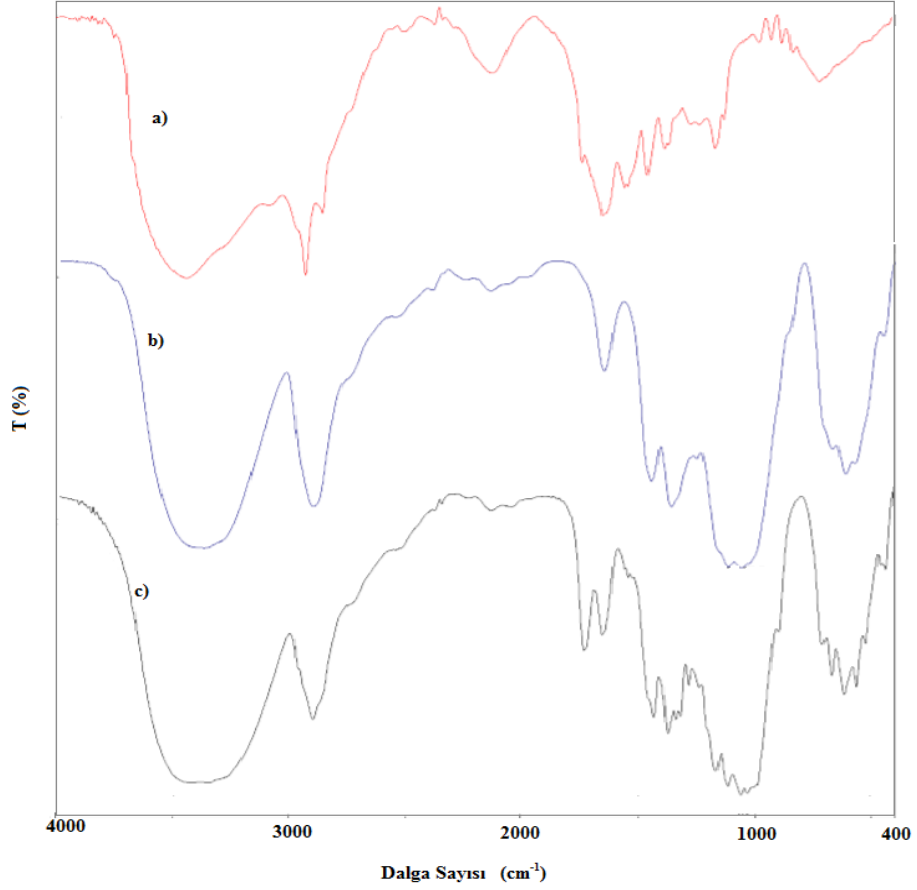
PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yapısındaki PNIPAM polimerinin varlığını araştırmak için PNIPAM-EM-3 kumaş numunesi, ham kumaş, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve PNIPAM polimerine ait IR spektrumları ile birlikte Şekil 4.30'da gösterilmiştir. PNIPAM polimerinin karakteristik pikleri olan amit I (C=O gerilimi) ve amit II piki (N-H titreşimi) polimere ait IR spektrumunda sırasıyla 1636 cm<sup>-1</sup> ve 1560 cm<sup>-1</sup> ile 1542 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda açığa çıkmıştır. Söz konusu bu pikler, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda katyonikleştirilmiş ham kumaştan farklı olarak 1645 cm<sup>-1</sup> (amit I) ve 1560 cm<sup>-1</sup> ile 1542 cm<sup>-1</sup> (amit II) dalga boyunda açığa çıkmıştır. PNIPAM polimerinin diğer karakteristik piki olan izopropil metil grupları polimerin IR spektrumunda 1388 cm<sup>-1</sup> ve 1366 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülürken, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesine ait IR

spektrumunda  $1374\text{ cm}^{-1}$  ve  $1338\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda tespit edilmiştir. Öte yandan, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda katyonikleştirilmiş ham kumaştan farklı olarak  $1733\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda yeni bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik PNIPAM polimerinin kumaşa bağlanması için çapraz bağlayıcı olarak kullanılan BTCA ile bağlanma sırasında oluşan ester gruplarının karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır (Soleimani-Gorgani ve Karami, 2016). PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda katyonikleştirilmiş ham kumaştan farklı olarak PNIPAM polimerine ait açığa çıkan bu karakteristik pikler PNIPAM polimerin kumaş yapısındaki varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.31. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri; b:Ham kumaş; c: Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesi)

Şekil 4.31'de Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin kimyasal yapısını incelemek için gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu elde edilen IR spektrumları verilmiştir. Ham kumaşa ait IR spektrumu incelendiğinde, 3348  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda O-H gerilim piki, 2900  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C-H gerilim piki, 1432  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C-C gerilme piki ve 1315-1373  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında C-H gerilim piklerinin açığa çıktığı görülmektedir. Ham kumaşın IR spektrumunda 1636  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pik ise su absorpsiyonununun kaynağıdır (Jian ve Xu, 2014; Yang vd., 2012). Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda ham kumaştan farklı olarak kopolimerin yapısındaki C=O gruplarından dolayı 1636  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan amit I pikidir. Bu kumaşa ait spektrumda 1560  $\text{cm}^{-1}$  ile 1542  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda N-H titreşimlerinden kaynaklı olarak amit II piki açığa çıkmıştır. Aynı zamanda, kopolimerin yapısındaki izopropil gruplarındaki C-H gerilim pikleri 1374  $\text{cm}^{-1}$  ve 1338  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlemlenmiştir. Bu piklere ek olarak Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinde 1732  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda yeni bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik literatürden edinilen bulgulara göre, BTCA'nın karboksilik asit grupları ile selülozun hidroksil grupları arasında oluşan ester gruplarının karbonil pikleridir (Korkmaz ve Alay Aksoy, 2016). Elde edilen bu bulgular, Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin pamuklu kumaşa başarılı bir şekilde uygulandığını göstermektedir.

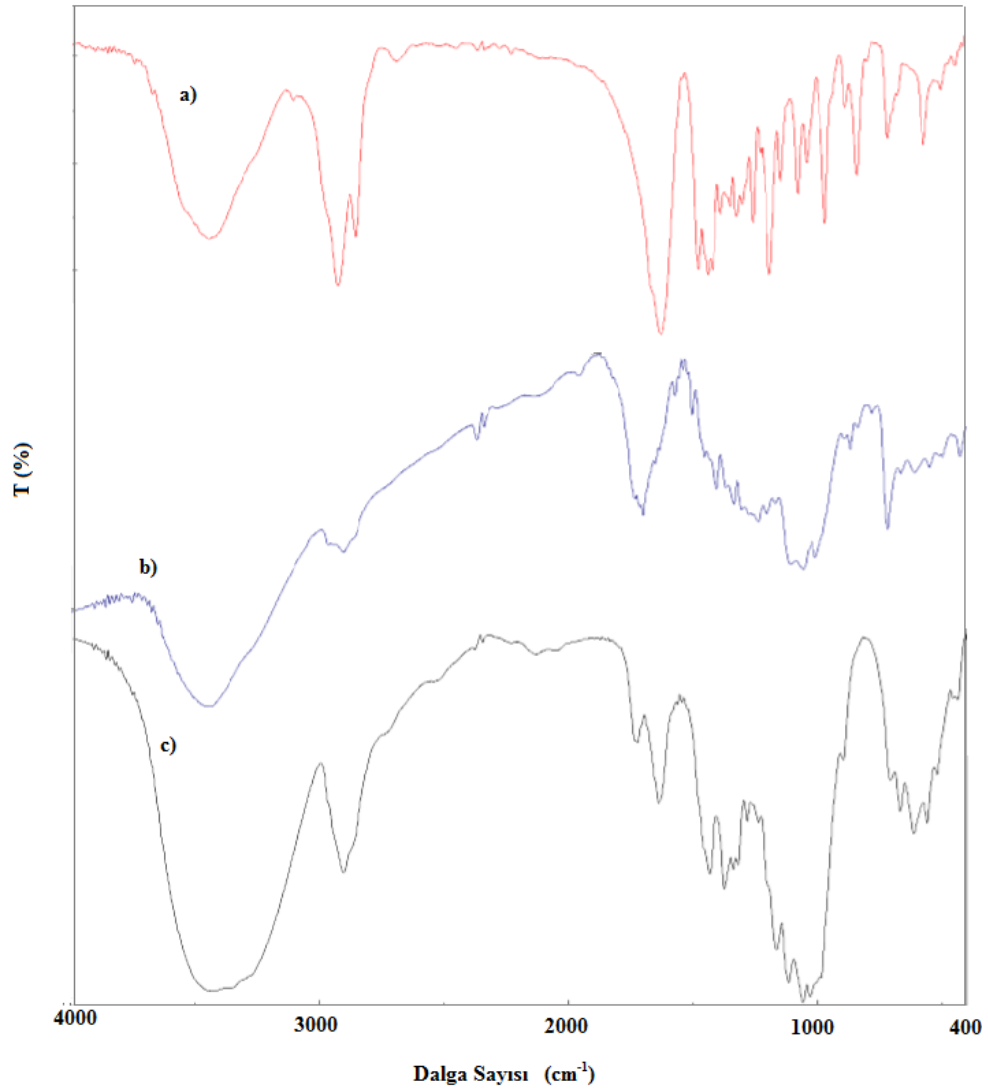


Şekil 4.32. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri; b:Ham kumaş; c: PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesi)

Şekil 4.32’de PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin yapısındaki P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin kimyasal olarak varlığını incelemek için gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen IR spektrumları verilmiştir. Ham kumaşın IR spektrumunda;  $3348\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda O-H gerilim piki,  $2900\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C-H gerilim piki,  $1432\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda C-C gerilme piki ve  $1315\text{ cm}^{-1}$  - $1373\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında C-H gerilim pikleri görülmektedir.  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda ise su absorpsiyonunun kaynaklı olarak bir pik açığa çıkmıştır. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerine ait IR spektrumunda  $1654\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amit I ve  $1560\text{ cm}^{-1}$  ile  $1544\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amit II piklerinin açığa çıktığı tespit edilmiştir. Söz konusu bu pikler ham kumaş ait IR spektrumunda görülmezken, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 modifiye kumaş numunesinde amit I ve amit II pikleri sırasıyla  $1654\text{ cm}^{-1}$  ve  $1560\text{ cm}^{-1}$  ile  $1544\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkmıştır. Kopolimerin moleküler yapısındaki izopropil



gruplarına ait karakteristik pikler ise  $1372\text{ cm}^{-1}$  ve  $1338\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülmüştür. Kopolimerin kumaşa uygulanması sırasında çapraz bağlayıcı olarak BTCA kullanılmış ve BTCA çapraz bağlayıcısının karboksilik asit grupları (COOH) ile pamuklu kumaşın hidroksil grupları (OH) arasında ester bağları oluşmuştur. Ester bağlarındaki C=O (karbonil) pikleri ise PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda  $1736\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkmıştır. Tüm bu bulgular, P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin pamuklu kumaşa emdirme yönetmiyle başarılı bir şekilde uygulandığını göstermektedir.



Şekil 4.33. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşa ait IR spektrumları (a: PHEVAH polimeri; b: Katyonikleştirilmiş ham kumaş; c: PHEVAH-EM-3 kumaş numunesi)

PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin yapısındaki PHEVAH polimerinin varlığını incelemek için FT-IR analiz sonucu elde edilen IR spektrumları Şekil 4.33'de verilmiştir. PHEVAH-EM-3 kumaş numunesi ile katyonikleştirilmiş ham kumaşın IR spektrumları karşılaştırıldığında, PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda  $2904\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikin şiddetlenerek çıktığı tespit edilmiştir. Bu pik, polimere ait IR spektrumunda  $2939\text{ cm}^{-1}$  ve  $2855\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan C-H gerilim pikleridir. Aynı zamanda, PHEVAH polimerinin IR spektrumunda N-H gerilimlerinden dolayı  $1628\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pikin PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin IR spektrumunda  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıktığı görülmüştür. Polimere ait karakteristik piklere ek olarak diğer modifiye kumaşlarda olduğu gibi PHEVAH-EM-3 kumaş numunesine ait IR spektrumunda da kumaşın hidroksil grupları ile BTCA'nın karboksilik grupları arasında oluşan ester gruplarının karbonil gruplarından kaynaklanan pik  $1736\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülmüştür. Elde edilen bu bulgular, PHEVAH polimerinin BTCA çapraz bağlayıcısı eşliğinde pamuklu kumaşa başarı bir şekilde applike edildiğini göstermektedir.

#### 4.2.3. TG analizi sonuçları

Isıya duyarlı polimerin kumaş yapısındaki varlığı ve kumaşın termal dayanımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla TG analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için modifiye kumaşlar arasından PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numuneleri örnek olarak seçilmiş ve analiz sonuçları ham kumaşın sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Kumaş numunelerine ait TG eğrisi ve bu eğriden elde edilen veriler sırasıyla, Şekil 4.34'te ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. TG eğrilerine göre, ham kumaş  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %3,39'luk, PNIPAM-EM-3 kumaş  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %3,12'lik ve PNIPAM-EM-5 kumaş  $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de %1,06'lık bir kütle kaybına maruz kalmıştır. Bu kütle kayıpları, kumaşların yapısında absorblanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu bozunma hariç kumaşlarda kütle kaybının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Ham kumaş için %76,69'luk kütle kaybı  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $384\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında gerçekleşmiştir. Bu kütle kaybının sebebi, selülozun yapısındaki sakkarit

halkalarının bozunması ve moleküler zincirin kırılmasından kaynaklanmaktadır (Wu vd., 2017). Polimer uygulanmış kumaşlarda meydana gelen önemli kütle kaybının PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 için sırasıyla 286 °C ve 304 °C'de ve ham kumaşa göre daha düşük sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. Literatürden edinilen bulguya göre, PNIPAM polimerinin bozunması iki aşamada gerçekleşirken, ilk kütle kaybı 241 °C'de, ikinci kütle kaybı ise 429 °C'de başlamıştır (Golshaei, 2017). Bu bilgiye dayanılarak polimer uygulanmış kumaşlarda daha düşük sıcaklıkta başlayan termal bozunmanın kumaş yapısındaki polimer varlığından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte, polimer uygulanmış kumaşlarda bozunma sırasındaki kütle kaybı daha düşük kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Kütle kaybı değerleri PNIPAM-EM-3 kumaş numunesi için %58,62 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunesi için %60,07'dir. Bu sonucun, polimerlerin kumaşa uygulanması sırasında kullanılan BTCA çapraz bağlayıcısının yapısındaki karboksilik gruplarının yapının termal dayanımı arttırması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Gupta vd, 2008). Nitekim BTCA ile işlem görmüş kumaşların selülozik kumaşlarda güç tutuşur özellik sağladığı da bilinmektedir (Alay-Aksoy ve Genç, 2015).

Çizelge 4.6. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşlara ait TG verileri

Kumaş Türü	Bozunma Sıcaklık Aralığı (°C)		Kütle Kaybı (%)	T <sub>320</sub> 'deki Kalan Kütle Miktarları (%)
Ham kumaş	300-384	(Basamak 1)	76,69	87,76
PNIPAM-EM-3	286-358	(Basamak 1)	58,62	77,26
PNIPAM-EM-5	304-354	(Basamak 1)	60,07	76,18

Modifiye kumaşların yapılarında bulunan PNIPAM polimer miktarlarını incelemek amacıyla PNIPAM polimerinin bozunmaya başladığı sıcaklıktan sonraki herhangi bir sıcaklık (320 °C) seçilmiş ve kumaşların bu sıcaklıktaki kütle kayıpları belirlenmiştir. 320 °C'deki (T<sub>320</sub>) kumaşların kütle kayıpları incelendiğinde modifiye kumaşların kalan kütle miktarlarının ham kumaşa göre daha az olduğu görülmüştür. Yani, 320 °C'de modifiye kumaş numunelerinde

Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların 20 °C ve 40 °C'deki suyu emme süreleri

Numune Kodu	Damla Emme Süreleri (s) (Standart Sapma)	
	20 °C	40 °C
Ham Kumaş	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
PNIPAM-EM-3	3,25 (0,20)	42,60 (6,00)
PNIPAM-EM-5	4,30 (0,20)	80,90 (8,30)
PHEVAH-EM-3	3,40 (0,10)	31,00 (7,20)
PHEVAH-EM-5	3,00 (0,30)	47,80 (3,90)
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	3,20 (0,20)	24,20 (3,50)
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	3,80 (0,30)	46,40 (5,10)
PNIPAM-ko-MAM-EM-3	2,40 (0,40)	26,60 (4,00)
PNIPAM-ko-MAM-EM-5	3,90 (0,40)	39,00 (5,90)

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen absorpsiyon süresi testinde ham kumaş numunesi 20 °C ve 40 °C'de su damlatılır damlatılmaz suyu tamamıyla emdiği için ham kumaşın suyu emme süresi 0 saniye olarak kaydedilmiş ve her iki sıcaklıkta da hidrofilik özellik sergilediği tespit edilmiştir. Çizelge 4.7'de verilen kumaş numunelerinin damlatılan suyu emme sürelerine ait değerler incelendiğinde, modifiye kumaşların 20 °C'de 5 saniyenin altında su emme sürelerine sahip olduğu ve bütün kumaşların hidrofilik özellik sergilediği görülmüştür. Söz konusu modifiye kumaşların 40 °C'de damlatılan suyu emme sürelerinin 20 °C'de elde edilen sürelerle göre önemli derecede arttığı ve 40 °C'de modifiye kumaşların ham kumaşın aksine hidrofobik özellik sergilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7'de verilen, % 3 konsantrasyonda polimer uygulanmış kumaşların 40°C'de damlatılan suyu emme süreleri incelendiğinde, PNIPAM-EM-3, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PHEVAH-EM-3 kumaş

numunelerinin damlatılan suyu sırasıyla 42,60 s, 24,20 s, 26,60 s ve 31,00 s'de emdiği belirlenmiştir. Modifiye kumaş numunelerinin sıcaklık artışına bağlı olarak ham kumaşın aksine suyu emme sürelerinin artması yapısında bulunan polimerden kaynaklanmaktadır. Söz konusu sıcaklıkta, kumaşların yapısında bulunan ısıya duyarlı polimerlerin moleküler yapısındaki hidrofobik gruplar arasındaki etkileşim arttığı için polimer hidrofobik özellik sergilemektedir (Wu vd., 2016a). Bu polimerler ile modifiye edilen kumaşlar da aynı özelliklere sahip olmaktadır. Kopolimerler ile modifiye edilen kumaşların (Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-3) 40 °C'de suyu emme sürelerinin homopolimerler ile modifiye edilen kumaşlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, kumaş yüzeyini kaplayan kopolimerlerin moleküler yapısındaki komonomerlerin 40 °C sıcaklıkta hidrofilik yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7'de verilen damla testi sonucuna ait verilere göre, % 5 konsantrasyonda polimer applike edilmiş kumaşların su emme sürelerinin her iki sıcaklıkta da %3 konsantrasyonda polimer uygulanmış kumaş numunelerinkine göre arttığı belirlenmiştir. Özellikle kumaş numunelerinin sıcaklığı 40 °C olduğunda damlatılan suyu emme süresinin 2 katına çıktığı görülmüştür. Bu sonucun, yüksek konsantrasyonda polimer uygulanmış kumaşların yüzeyindeki fazla miktardaki polimer varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 3.7). PNIPAM-EM-5, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5, PNIPAM-ko-MAM-EM-5 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerinin 20 °C'de su damlasını sırasıyla 4,30 s, 3,80 s, 3,90 s ve 3,00 s'de emdiği belirlenmiştir. Kumaş numunelerinin sıcaklığı 40°C'ye ulaştığında ise modifiye kumaşların su emme kabiliyetlerinin azaldığı ve su emme sürelerinin arttığı tespit edilmiştir (PNIPAM-EM-5: 80,90 s, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5: 46,40 s, PNIPAM-ko-MAM-EM-5: 39,00 s ve PHEVAH-EM-5: 47,80 s). Damla testi sonucu elde edilen tüm bu bulgular, çalışma kapsamında %3 ve %5 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilen kumaş numunelerinin ısıya duyarlı özellik sergilediği ve sıcaklığa bağlı olarak hidrofilik-hidrofobik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

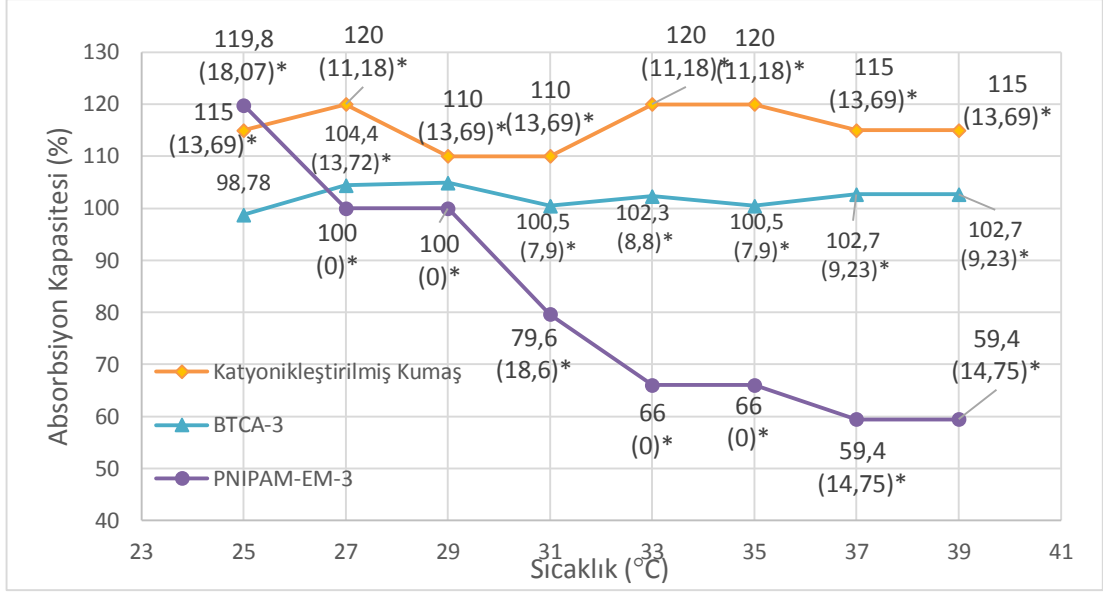
#### 4.2.6. Absorbsiyon kapasitesi test sonuçları

%3 ve %5 polimer konsantrasyonunda polimer uygulanarak modifiye edilen kumaş numunelerinin absorpsiyon kapasiteleri, 25 °C ve 40 °C aralığında, kumaşların sıcaklıkları 2 °C artırılarak ölçülmüştür. Isıya duyarlı özellik gösterip göstermediklerini incelemek amacıyla modifiye kumaşların absorpsiyon kapasiteleri referans kumaş (ham kumaş veya katyonikleştirilmiş ham kumaş) ve BTCA uygulanmış kumaşların absorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Polimerlerin kumaşlara uygulanması aşamasında çapraz bağlayıcı olarak kullanılan BTCA miktarı 1 g polimer için 3,75 g' dır. Dolayısıyla % 3 ve % 5 konsantrasyonda polimer uygulama işlemi sırasında kullanılan BTCA miktarları birbirinden farklıdır. BTCA-3 kumaş numunesi % 3 konsantrasyonda polimer uygulaması için kullanılan BTCA uygulanmış kumaşı simgelerken, BTCA-5 kumaş numunesi %5 konsantrasyonda polimer uygulaması için kullanılan BTCA uygulanmış kumaşı simgelemektedir.

Şekil 4.43'te PNIPAM polimerinin kumaşa uygulanması sırasında kullanılan katyonikleştirilmiş ham kumaş, BTCA-3 ve % 3 konsantrasyonda polimer uygulanmış PNIPAM-EM-3 kumaş numunelerinin 25 °C ve 40 °C aralığındaki ölçülen absorpsiyon kapasitesi değerlerini gösteren grafik verilmiştir. Grafikteki katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesine ait absorpsiyon kapasitesi eğrileri incelendiğinde, her iki kumaş numunesinde sıcaklık artışına bağlı olarak inişli çıkışlı değişken absorpsiyon eğilimi izledikleri görülmüştür. Katyonikleştirilmiş ham pamuklu kumaşın absorpsiyon kapasitesinin, sıcaklığı 25 °C'den 27°C'ye arttığında absorpsiyon kapasitesinin % 115'ten % 120'ye çıktığı ve daha sonra %110'a düştüğü görülmüştür. 33 °C'de absorpsiyon kapasitesi değeri tekrar %120'ye çıkarken 37 °C'de %115'e düşerek sabit kalmıştır. Katyonikleştirilmiş ham pamuklu kumaş ve BTCA-3 kumaş numunelerinin absorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırıldığında, kumaşlara BTCA uygulaması sonrasında kumaşın absorpsiyon kapasitesi değerinin düştüğü belirlenmiştir. Pamuklu kumaşlarda su emilimini selüloz moleküllerinin amorf bölgesindeki ve kristal bölgesinin dış yüzeyindeki hidroksil (-OH) grupları ile su molekülleri arasındaki H bağları ve dipol kuvvetlerinin etkisi ile

gerçekleşmektedir. Absorbsiyon kapasitesi ölçüm değerlerindeki söz konusu düşüş, BTCA uygulaması sonrasında su moleküllerinin emilimini sağlayan hidroksil gruplarının BTCA ile reaksiyona girerek çapraz bağlar oluşturması ve selüloz moleküllerinin su emilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır (Alay-Aksoy ve Genç, 2015). BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C'de %98 olan absorpsiyon kapasitesi, sıcaklık artışı ile birlikte çok düşük miktarda iniş ve çıkışlar göstermiş ve 37 °C'de sabitlenerek % 102 olmuştur.

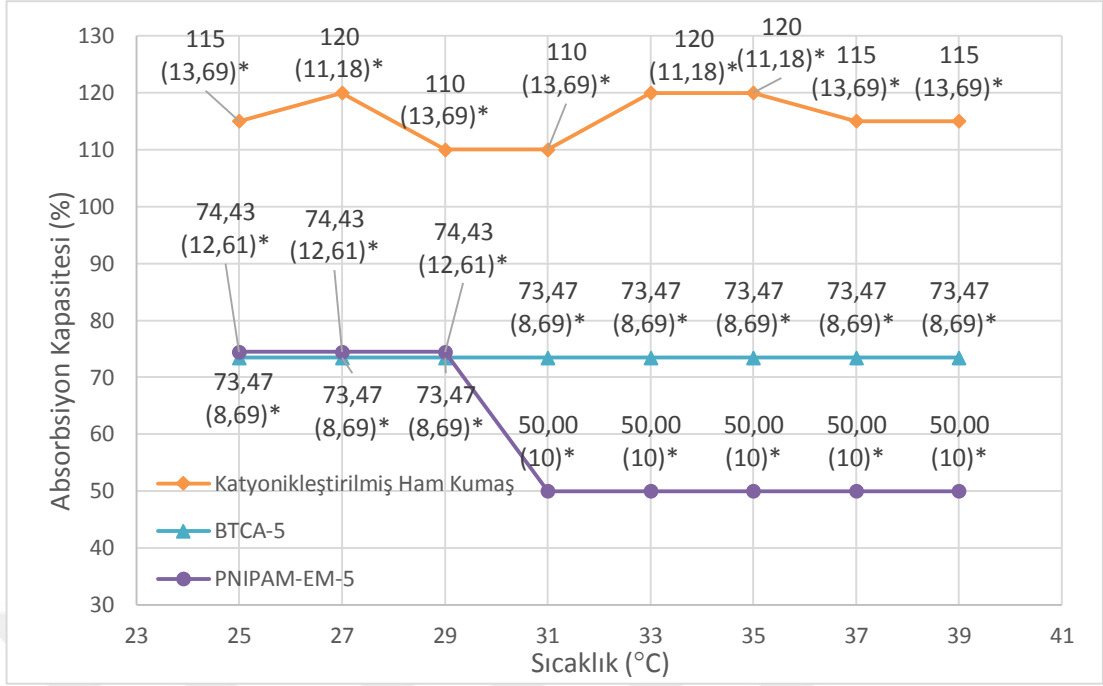
PNIPAM-EM-3 kumaş numunesine ait sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrisi incelendiğinde, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin aksine, kumaşın belli bir sıcaklıktan sonra su absorblama yeteneğinin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.43). PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin 25 °C'de % 119,8 olan absorpsiyon kapasitesinin sıcaklığı 29 °C'ye ulaştığında % 100'e düştüğü belirlenmiştir. Ancak, önemli düşüşün 29 °C ile 33 °C aralığında gerçekleştiği ve su absorblama kapasitesinin %34 azalarak % 66'ya düştüğü tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığı PNIPAM polimerinin AKÇS değerinin (31°C) olduğu aralıktır (Şekil 4.21). PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesinde sıcaklık artışına bağlı meydana gelen düşüş, kumaş yapısındaki PNIPAM polimerinin AKÇS değerine ulaştığında polimerin moleküler yapısındaki hidrofobik izopropil gruplarının baskın hale gelmesi ile modifiye kumaşın hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesi ile ilişkilidir. Bu bulgu, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin ısıya duyarlı su alma davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.43. PNIPAM-EM-3, kationikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değer için standart sapmasıdır.)

% 5 konsantrasyonda polimer uygulanmış PNIPAM-EM-5 kumaş numunesi, kationikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesine ait absorpsiyon kapasitesi değerlerinin bulunduğu grafik Şekil 4.44'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde, PNIPAM-EM-5 ve BTCA-5 kumaş numunelerinin su absorpsiyon kapasitesinin PNIPAM-EM-3 ve BTCA-3 kumaş numunelerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. PNIPAM-EM-5 ve BTCA-5 kumaş numunelerinin absorpsiyon kapasitelerindeki düşüş, % 5 konsantrasyonda polimer uygulaması sırasında kullanılan yüksek BTCA miktarından kaynaklanmaktadır. BTCA-5 kumaş numunesine ait absorpsiyon kapasitesi eğrisine bakıldığında, kumaşın 25 °C'de absorpsiyon kapasitesinin %73,47 olduğu ve bu değer sıcaklık artışına bağlı olarak değişmeyerek sabit kaldığı tespit edilmiştir. PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin su absorpsiyon kapasitesi 25 -29 °C aralığında %74,43 iken kumaş 29 °C' den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında absorpsiyon kapasitesinin ani bir şekilde %50' ye düştüğü ve bu noktadan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu düşüş, PNIPAM polimerinden dolayı kumaşın hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesi ile ilişkilidir. Bu bulgu, PNIPAM-EM-5 kumaşının su emme kapasitesinin ısıya duyarlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır.

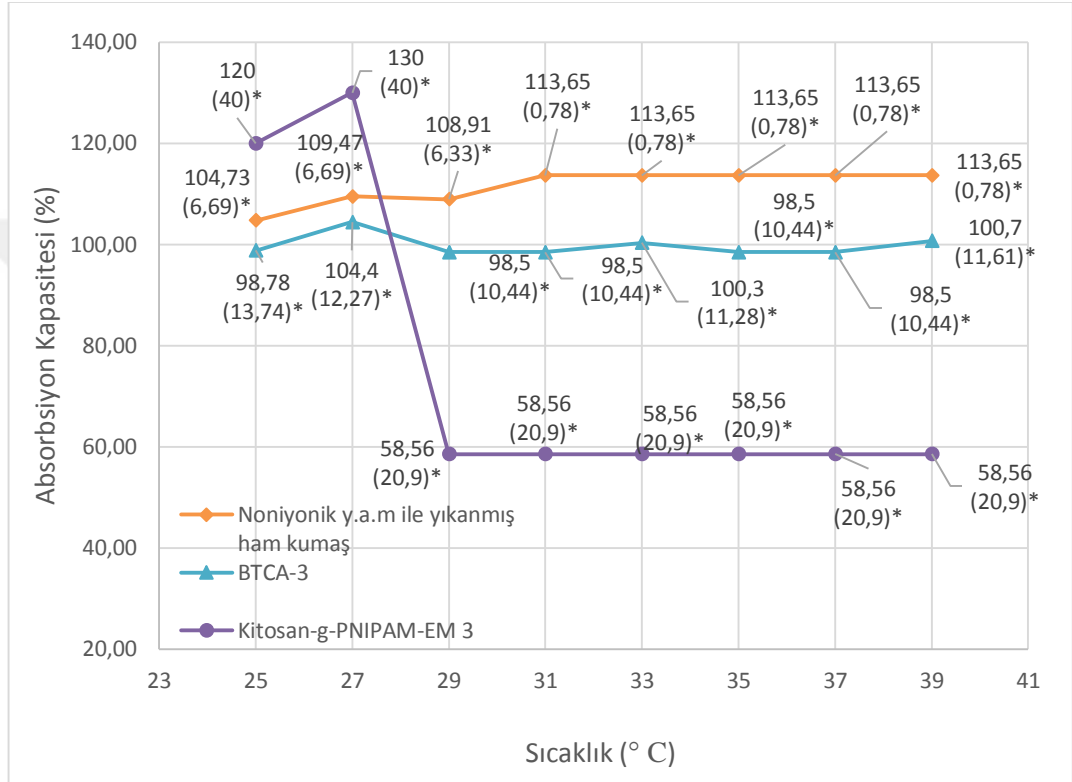




Şekil 4.44. PNIPAM-EM-5, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değer için standart sapmasıdır.)

Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesi, noniyonik yüzey aktif madde (y.a.m.) ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunelerinin 25 °C ve 40 °C aralığındaki absorpsiyon kapasitesi değişim eğrileri Şekil 4.45'te grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde, noniyonik y.a.m. ile yıkanmış kumaş numunesinin 25 °C ile 31 °C arasında absorpsiyon kapasitesi değerinin %104,73 ile %113,65 arasında değiştiği ve 31 °C'den sonra ise su absorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. BTCA uygulaması sonrasında kumaşın absorpsiyon kapasitesi değerlerinin düştüğü ve absorpsiyon kapasitesi değerinin 25-40 °C sıcaklık aralığında % 98,78 ile % 104,4 arasında değiştiği tespit edilmiştir. % 3 konsantrasyonda Kitosan-g-PNIPAM aşılı kopolimeri ile modifiye edilmiş Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin 25 -40 °C sıcaklık aralığındaki absorpsiyon kapasitesinin 27 °C'ye kadar arttığı ve %130 olduğu belirlenmiştir. Kopolimer ile modifiye edilmiş kumaş numunesinin su absorpsiyon kapasitesinin homopolimerler (PNIPAM) ile modifiye edilmiş kumaşa kıyasla daha yüksek olmasının kopolimerin yapısındaki hidrofilik molekül gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3

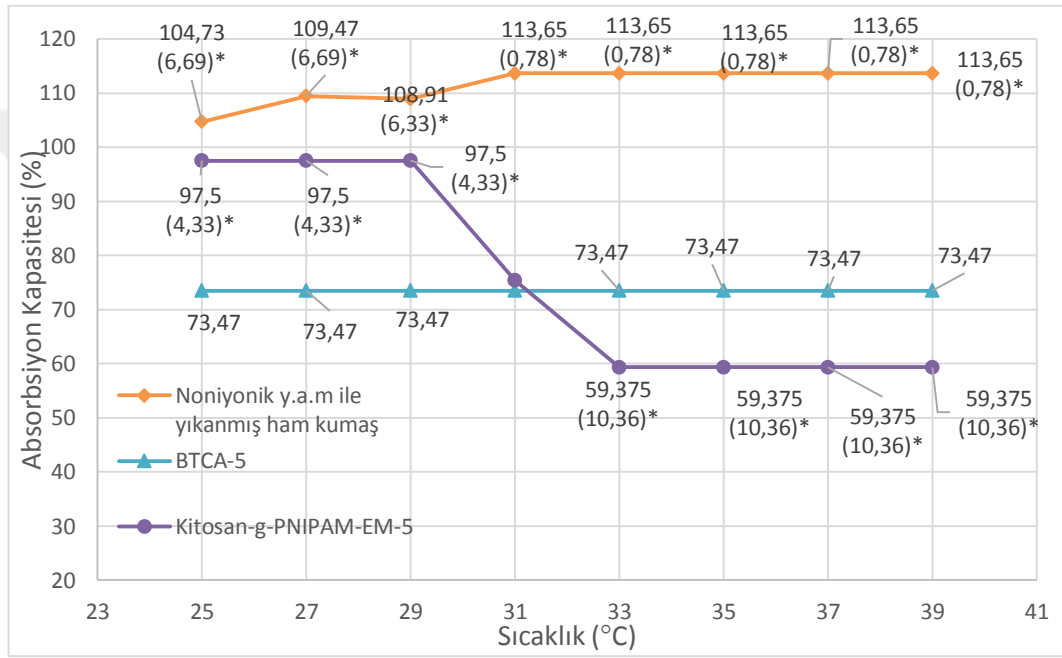
kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesindeki ani düşüş 27 °C ve 29 °C arasında gerçekleşirken, 29 °C'de su absorblama değerinin % 58,56 olduğu tespit edilmiştir. Polimer uygulanmış kumaşın belirli bir sıcaklık değerinden sonra su absorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş kumaş yapısındaki kopolimerden kaynaklanmakta olup, kumaşın ısıya duyarlı su alma davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.45. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değerinin standart sapmasıdır.)

Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.46'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin su absorblama kapasitesinin, kullanılan yüksek BTCA miktarı ile ilişkili olarak, beklenildiği gibi düştüğü görülmektedir. Diğer kumaş örneklerine ait tespit edilen sonuçların aksine Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin su absorblama kapasitesinin, sıcaklık artışına bağlı olarak, 29 °C ile 33 °C aralığında azaldığı

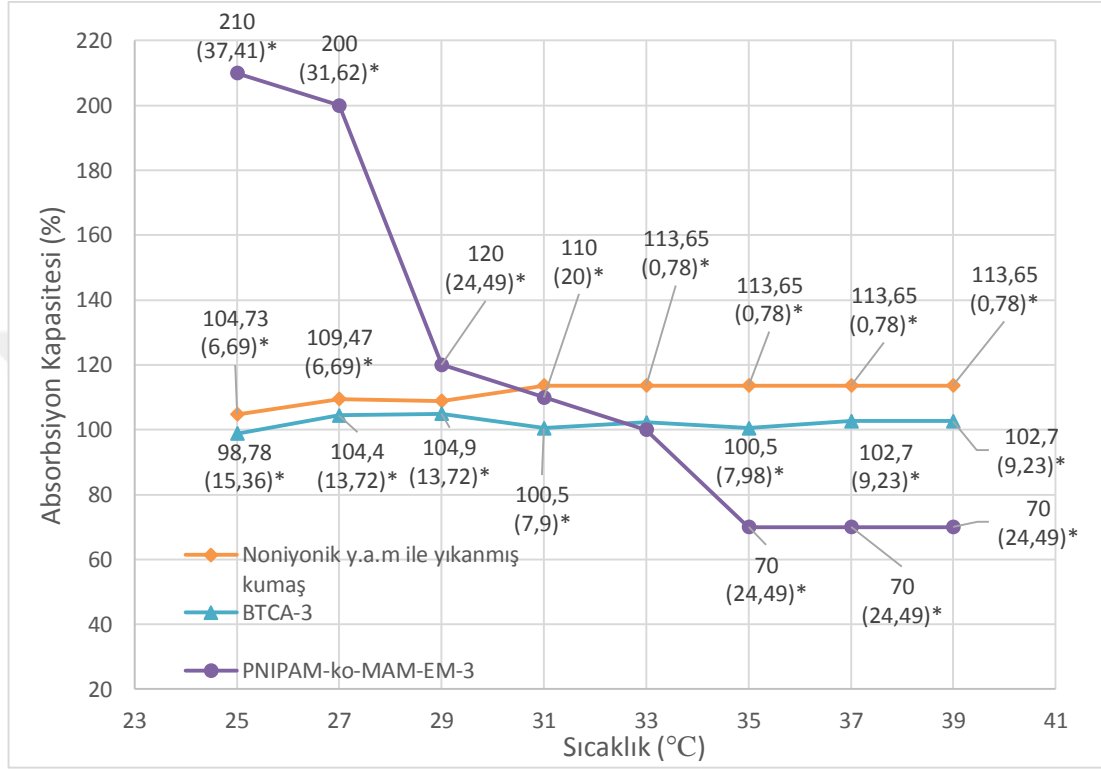
belirlenmiştir. Söz konusu sıcaklık aralığında Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin su absorblama yeteneğinin % 38,12 oranında azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma, kumaşın yapısındaki Kitosan-g-PNIPAM aşırı kopolimerinin söz konusu sıcaklık aralığında moleküler yapısındaki hidrofob grupların ağır basmasından dolayı Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu bulgular, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin ısıya duyarlı olarak su alma davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.46. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değer standart sapmasıdır.)

PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş, noniyonik y.a.m. ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunelerinin 25 °C ve 40 °C aralığındaki absorpsiyon kapasitesi değerlerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.47’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaşının absorpsiyon kapasitesinin düşük sıcaklıklarda oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum kumaşın yapısında bulunan kopolimerin moleküler yapısındaki hidrofob gruplarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Absorpsiyon kapasitesi 25 °C’de % 210, 27 °C’de % 200 iken kumaş sıcaklığı 27 °C’den daha yüksek olduğunda su

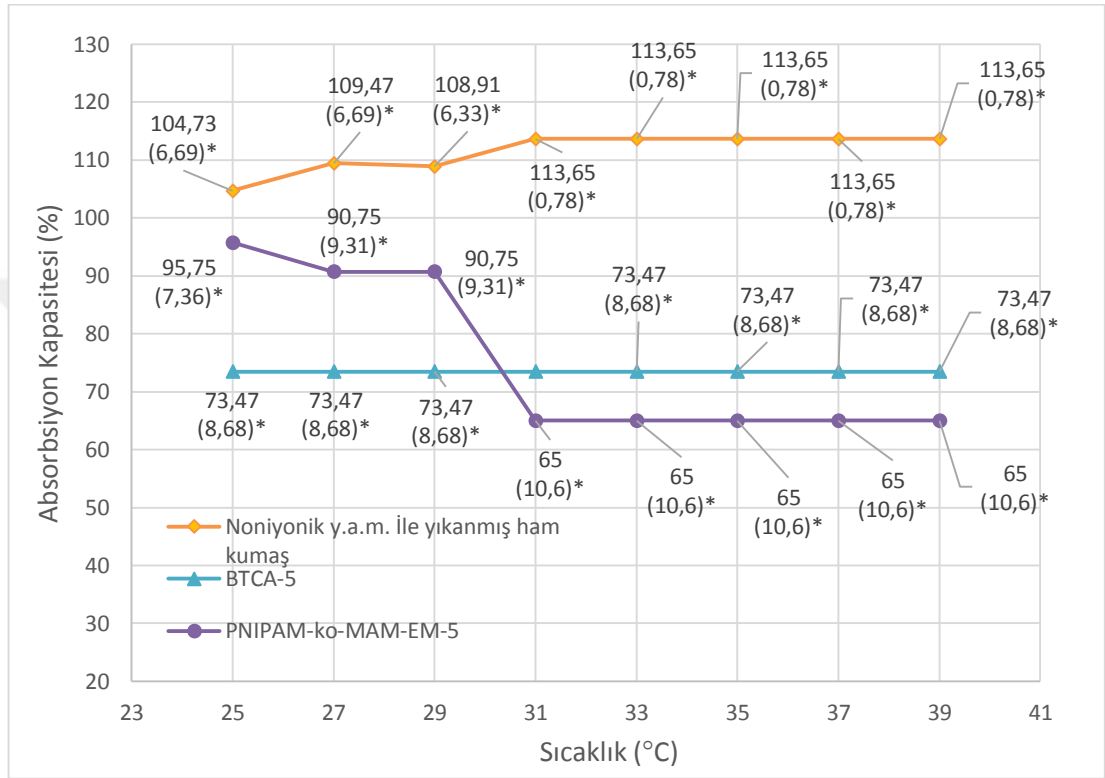
absorblama kapasitesinin azaldığı ve 35 °C'de % 70'e kadar gerilediği tespit edilmiştir. 27 °C ve 35°C arasındaki su absorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş kumaş yapısındaki ısıya duyarlı kopolimerden kaynaklanmakta olup, kumaşın sıcaklığa duyarlı olarak değişken su alma yeteneği sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.47. PNIPAM-ko-MAM-EM-3, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değer standart sapmasıdır.)

PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kodlu kumaş, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunelerinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitelerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.48'de verilmiştir. Polimerin kumaşa uygulanması sırasında kullanılan fazla miktardaki BTCA miktarı PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin su absorblama yeteneğinin PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaşına kıyasla %54 daha düşük olmasına neden olmuştur. Öte yandan, PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak diğer kumaşlardan (non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5) farklı bir davranış sergilediği tespit edilmiştir. Kumaşın 29 °C'de % 90,75 olan su absorpsiyon kapasitesi 31 °C % 65'e kadar ani bir şekilde

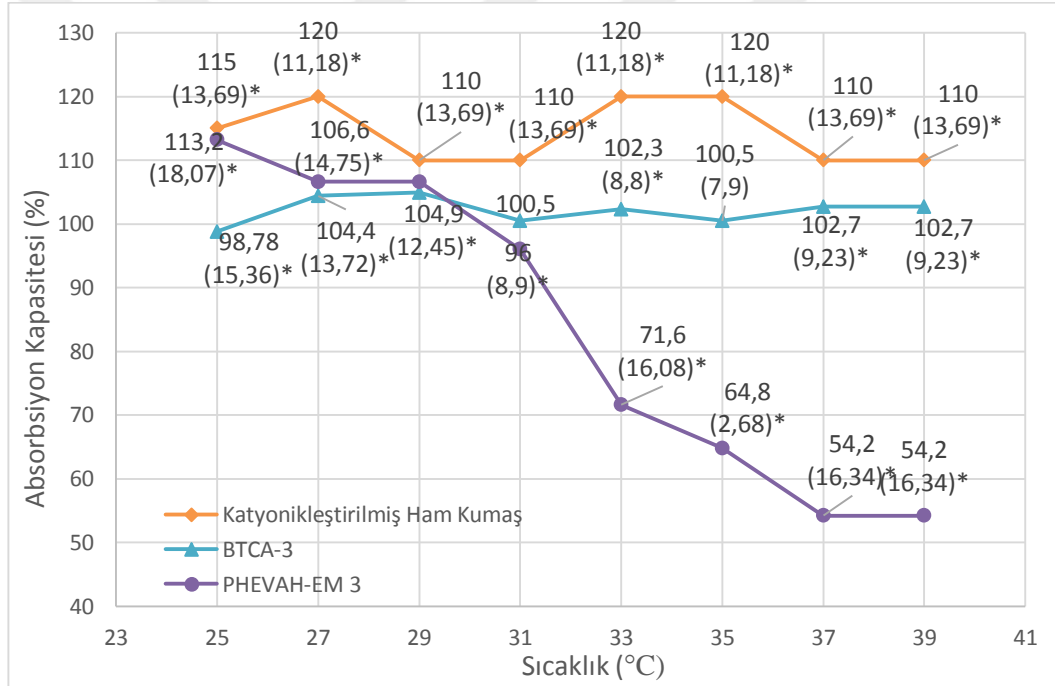
düşmüştür. Bu sıcaklıktan itibaren ise absorpsiyon kapasitesinde değişim tespit edilmemiştir. Absorpsiyon kapasitesindeki sıcaklık artışına bağlı meydana gelen bu düşüş, kumaşın yapısındaki P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin varlığından kaynaklanmaktadır ve kumaşın sıcaklık değişimine duyarlı değişken su emme yeteneği sergilediğini göstermiştir.



Şekil 4.48. PNIPAM-ko-MAM-EM-5, non-iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değerinde standart sapmasıdır.)

Şekil 4.49'da N-vinilkaprolaktam esaslı PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş olan PHEVAH-EM-3 kumaş numunesi, ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak elde edilen absorpsiyon kapasitesi değerleri ile çizilen grafik verilmiştir. Grafik incelendiğinde, katyonikleştirilmiş ham kumaşın absorpsiyon kapasitesi değerinin % 110 ile % 120 arasında değiştiği, BTCA-3 kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesi değerinin ise % 98,78 ile % 102,7 arasında değiştiği ve değişen sıcaklıktan etkilenmediği tespit edilmiştir. BTCA uygulaması sonrasında yapıdaki hidroksil gruplarının azalmasından kaynaklı olarak düşen absorpsiyon kapasitesinin, PHEVAH polimeri uygulaması

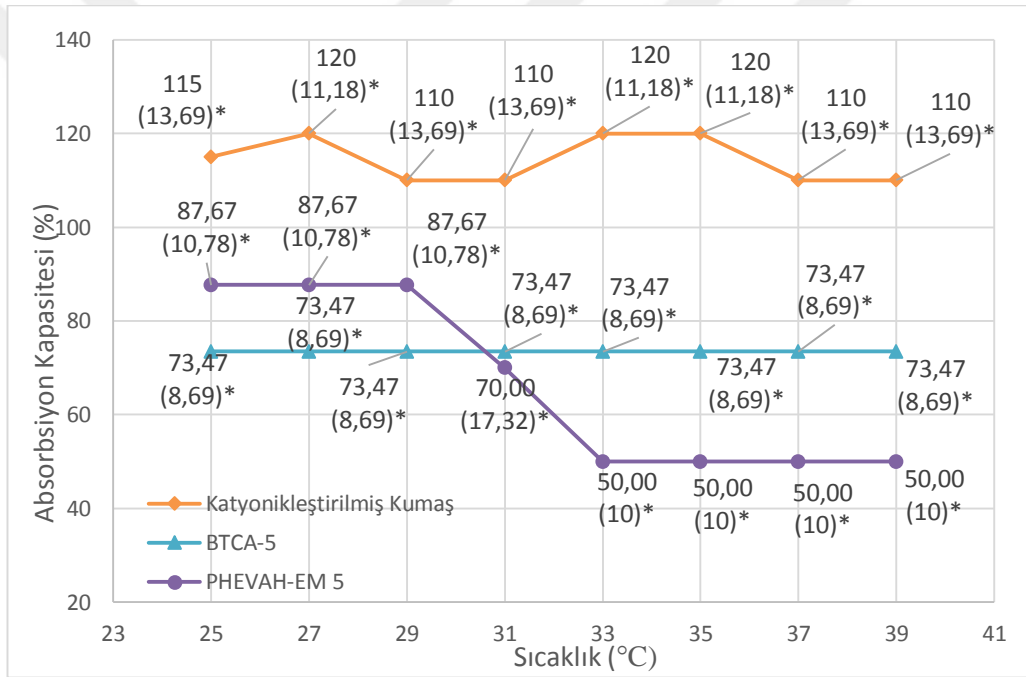
sonrasında arttığı görülmüştür. PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesinin 29 °C'de % 106,6 olan absorpsiyon kapasitesinin 29 °C'den sonra azalmaya başladığı ve bu düşüşün 37°C'ye kadar devam ettiği belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesinin %106,6'dan %54,2'ye kadar düştüğü ve bu noktadan sonra ise absorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığı görülmüştür. Polimer uygulanmış kumaşın katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin aksine söz konusu sıcaklıklar arasındaki absorpsiyon kapasitesindeki düşüş, kumaşın yapısındaki PHEVAH polimerinin kumaşa hidrofob karakter kazandırmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu bulgu, PHEVAH-EM-3 kumaşının ısıya duyarlı su emme kapasitesi sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.49. PHEVAH-EM-3, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-3 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi değerleri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değer için standart sapmasıdır.)

PHEVAH polimeri uygulanmış PHEVAH-EM-5, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunelerinin 25 °C ve 40 °C aralığında ölçülen absorpsiyon kapasitesi değerlerini gösteren grafik Şekil 4.50'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, BTCA uygulaması sonrasında %73,47'ye düşen absorpsiyon

kapasitesinin PHEVAH polimer uygulaması sonrasında % 87,67'ye yükseldiği belirlenmiştir. Öte yandan, PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin 25-29 °C aralığında % 87,67 olan absorpsiyon kapasitesinin 29 °C'den itibaren azalmaya başladığı ve 29 -33 °C aralığında kademeli olarak azalarak 33 °C'de %50'ye kadar düştüğü belirlenmiştir. Bu noktadan sonra modifiye kumaşın su absorblama kapasitesinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin diğer kumaşların aksine sıcaklık artışına bağlı olarak 29-33 °C sıcaklık aralığında su absorpsiyon kapasitesinin azalması kumaş yapısındaki PHEVAH polimerinden kaynaklı olup, bu durum kumaşın ısıya duyarlı olarak su alma davranışı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.50. PHEVAH-EM-5, katyonikleştirilmiş ham kumaş ve BTCA-5 kumaş numunesinin 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi değerleri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan beş değerin standart sapmasıdır.)

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların absorpsiyon kapasitesi analiz sonuçları literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında, modifiye kumaşların literatürdeki çalışmalar ile benzer davranış sergilediği ve sıcaklık artışına bağlı olarak AKÇS değerinin civarındaki sıcaklıklarda kumaşların su absorblama kapasitelerinin azaldığı tespit edilmiştir (Bashari vd., 2013; Kulkarni vd., 2010).

#### 4.2.7. pH'a duyarlılık test sonuçları

Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilen kumaşların ısıya duyarlı özelliklerinin yanı sıra pH'a duyarlı özellikleri de 20 °C'de farklı pH'larda gerçekleştirilen absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile araştırılmıştır. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin pH'a duyarlı özellik sergilemesini sağlayan kopolimerlerin yapısındaki kitosan polimeri ve MAM komonomeridir. Her ikisinde bazik pH'a duyarlı polimerler sınıfına girmekte ve düşük pH'larda iyonik halde bulunurken, alkali ortamlarda hidrofob özellik sergilemektedirler. Kitosanın baziklik çözünme sabiti olarak bilinen  $pK_b$  değeri 6,2 ile 6,8 arasında değişirken, MAM komonomerinin  $pK_b$  değeri 8'dir (Madhavan vd., 1975; Schmuhl vd., 2001). Yani, söz konusu komonomerler,  $pK_b$  değerlerinin altında iyonik halde bulunmaktadır.

Şekil 4.51'de verilen grafik incelendiğinde, ham kumaşın absorpsiyon kapasitesinin pH değişiminden etkilenmediği ve su absorblama kapasitelerinin %105-%104,16 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Diğer bir taraftan, modifiye kumaşların pH değişimine bağlı absorpsiyon kapasitesi değerlerinin pH arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin pH 3'te sırasıyla % 99,96 ve % 82,73 olan absorpsiyon kapasitesi değerleri, pH 7'de sırasıyla % 82,13'e ve % 73,8'e düşmektedir. pH 10'da ise absorpsiyon kapasitesi değeri Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş için % 76,78, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş için % 71 olarak ölçülmüştür. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numelerinin pH artışına bağlı absorpsiyon kapasitelerinde meydana gelen azalma beklenen bir durumdur. pH 3'te kumaş yapısındaki hem NIPAM monomeri hem de kitosan polimeri hidrofilik özellik sergilemektedir. pH 7 ve pH 10'da ise kopolimerin yapısındaki NIPAM molekülü hidrofilik, kitosan molekülü hidrofob özellik sergilemektedir. Dolayısıyla kumaşın su absorblama kapasitesi bir miktar düşmektedir (Stular vd., 2017b).



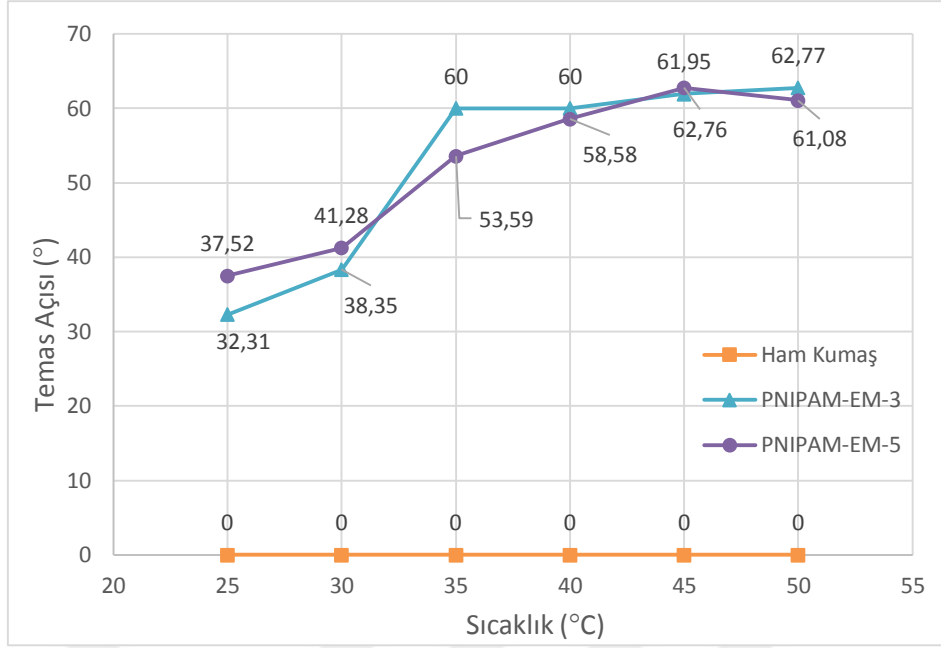
numunelerinin, pH'a duyarlı değişken su absorblama davranışı sergilediğini göstermektedir.

#### 4.2.8. Temas açısı ölçüm sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin uygulandığı kumaş numunelerinin sıcaklığa bağlı değişen hidrofil/hidrofob özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen bir diğer analiz de temas açısı ölçümleridir. Ölçümlerde 25 °C'den 50 °C'ye kadar değişen sıcaklıklara ısıtılmış kumaş yüzeylerinde su ile yüzeyin yaptığı temas açısı belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki, polimer uygulanmış ve uygulanmamış ham kumaşlara ait temas açısı değerleri karşılaştırılmış ve modifiye kumaşların ısıya duyarlı özellikleri incelenmiştir.

Ham kumaş su damlasını damlatıldığı anda emmiş ve temas açısı 0° olarak kabul edilmiştir. Ham kumaşın temas açısı ölçümlerinde yüksek sıcaklıklarda da aynı durum söz konusu olmuş ve temas açısı tüm sıcaklıklardaki kumaş için 0° olarak kabul edilmiştir. Bu bulgu, kumaşın sıcaklık değişimine bağlı olarak hidrofil karakterinde bir değişim olmadığını ortaya koymaktadır. Şekil 4.52'de PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait farklı sıcaklıklardaki temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekil 4.52'de verilen grafik incelendiğinde, PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin temas açılarının, ham kumaşın aksine, kumaş yapısındaki PNIPAM polimerinin AKÇS değeri (31°C) civarında artış gösterdiği tespit edilmiştir. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin temas açısındaki önemli artışın özellikle 30 °C ile 35 °C arasında gerçekleştiği görülmektedir. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin 30 °C'de 38,35° olan temas açısı değeri 35 °C'de 60° olarak ölçülmüştür. Maksimum temas açısı ise 50 °C'de 62,77° olarak belirlenmiştir. PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin temas açısındaki önemli artışın 30 °C ile 40 °C aralığında gerçekleştiği ve 30 °C'de 41,28 ° olan temas açısının 58,58 °'ye yükseldiği görülmüştür. PNIPAM-EM-5 kumaş numunesi için maksimum temas açısı ise 45 °C'de 62,76° olarak ölçülmüştür. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin sıcaklık artışına bağlı olarak temas açısında meydana gelen artış, kumaşın yapısındaki ısıya duyarlı polimerin AKÇS değerinin üstünde hidrofobik karakter göstermesinden

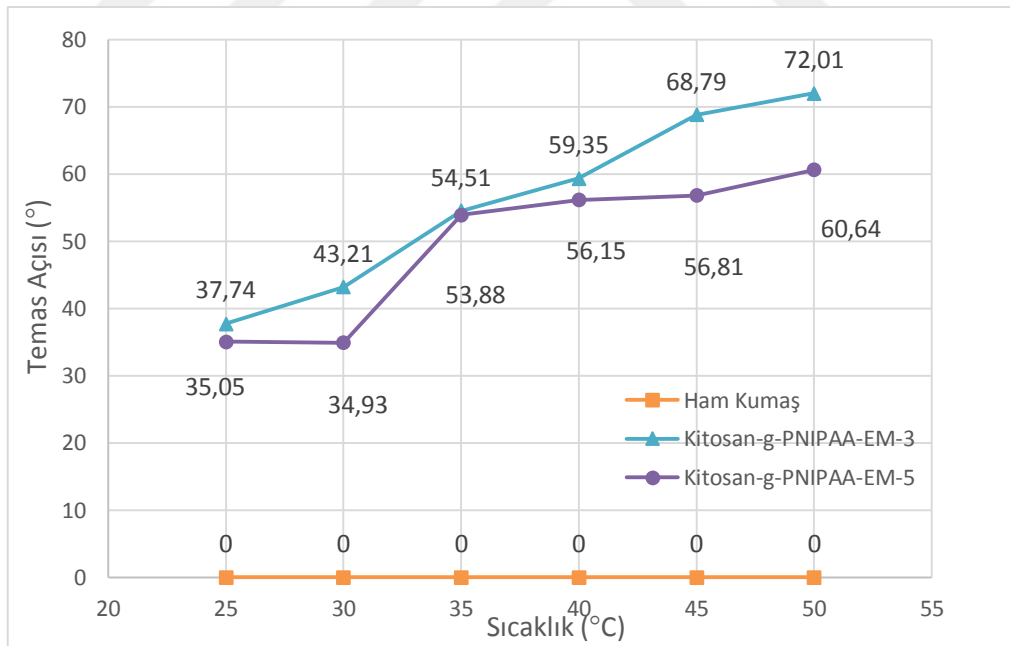
kaynaklanmaktadır. AKÇS değerinin altında polimerin moleküler yapısındaki hidrofil gruplar ile su molekülleri arasındaki H bağları oluşmakta ve yapı hidrofilik karakter göstermektedir. Sıcaklık AKÇS değerinin üzerine çıktığında ise bu H bağları kırılmakta ve moleküler yapıdaki hidrofobik gruplar arasındaki intermoleküler van der Waals etkileşimlerinden dolayı polimer zincirlerinin büzüşerek yüzeye hidrofob karakter kazanmaktadır (Wu vd., 2016a). Sıcaklık değişimi ile birlikte PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinde temas açısında meydana gelen bu artış PNIPAM polimeri ile modifiye edilen kumaşların ısıya duyarlı olarak değişken hidrofilik-hidrofobik özellik sergilediğini göstermektedir. Ancak, temas açısı değerleri hidrofobluğu ortaya koyacak kadar yüksek derecelere ulaşmamıştır. Bilindiği üzere ıslanabilirlik yüzey pürüzlülüğü ile direkt olarak ilişkilidir ve pürüzlülük arttıkça yüzeyin ıslanabilirliği azalmaktadır. Yani kumaş yüzeyinin pürüzlülüğün azalması temas açısının önemli seviyede azalmasına neden olmaktadır (Özdoğan vd., 2006). Şekil 4.26'da verilen PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerine ait SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi uygulanan PNIPAM polimeri kumaş yüzeyindeki lifleri kaplayarak yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır. Bunun yanı sıra, literatürden elde edilen bilgiye göre, ısıya duyarlı polimerler ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin yüzey pürüzlülüğü AKÇS değerinin üzerindeki sıcaklıklarda kumaş yapısındaki polimerin büzüşmesinden dolayı azalmaktadır (Ye vd., 2015). Bu iki etkenin yüksek sıcaklıklarda modifiye kumaş numunelerinin temas açısı değerlerinin beklenenden düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ancak kumaşların belirli bir geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda su damlası emme süresindeki artış, su absorpsiyon kapasitesindeki azalma ve temas açısı değerlerindeki artış birlikte değerlendirildiğinde polimer uygulanmış kumaşların sıcaklığa duyarlı hidrofil/hidrofob karakter değişimi sergilediği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.52. PNIPAM-EM-3, PNIPAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25-50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları

Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin farklı konsantrasyonda uygulandığı Kitosan-g-PNIPAM EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaşlarına ait farklı sıcaklıklarda ölçülen temas açısı değerlerindeki değişimler Şekil 4.53'te verilen grafikte gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, Kitosan-g-PNIPAM kopolimerin AKÇS değerinin (31 °C) üzerindeki sıcaklıklarda kumaş yüzeyinin hidrofob karakter göstermesinden dolayı kumaş numunelerinin temas açısı değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin temas açısındaki önemli artış özellikle 30 °C ile 40 °C arasında gerçekleşmiştir. Ölçülen temas açısı 30 °C'de 43,21° iken 35°C'de 54,51°, 40 °C' de 59,35°'dir. Maksimum temas açısı ise 50 °C'de 72,01° olarak ölçülmüştür. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin temas açısı değerlerindeki önemli artışın 30 °C ile 35 °C aralığında gerçekleştiği ve 30 °C' de 34,93° olan temas açısının 35°C' de 53,88°' ye yükseldiği görülmüştür. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesi için maksimum temas açısı ise 50 °C' de 60,64° olarak ölçülmüştür. Bu bulgular sıcaklık artışına bağlı olarak Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaşlarının ısıya duyarlı özellik sergileyerek hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe geçtiğini göstermektedir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre, ham kumaş numunesi için ölçülen değerlerin aksine polimer uygulanmış

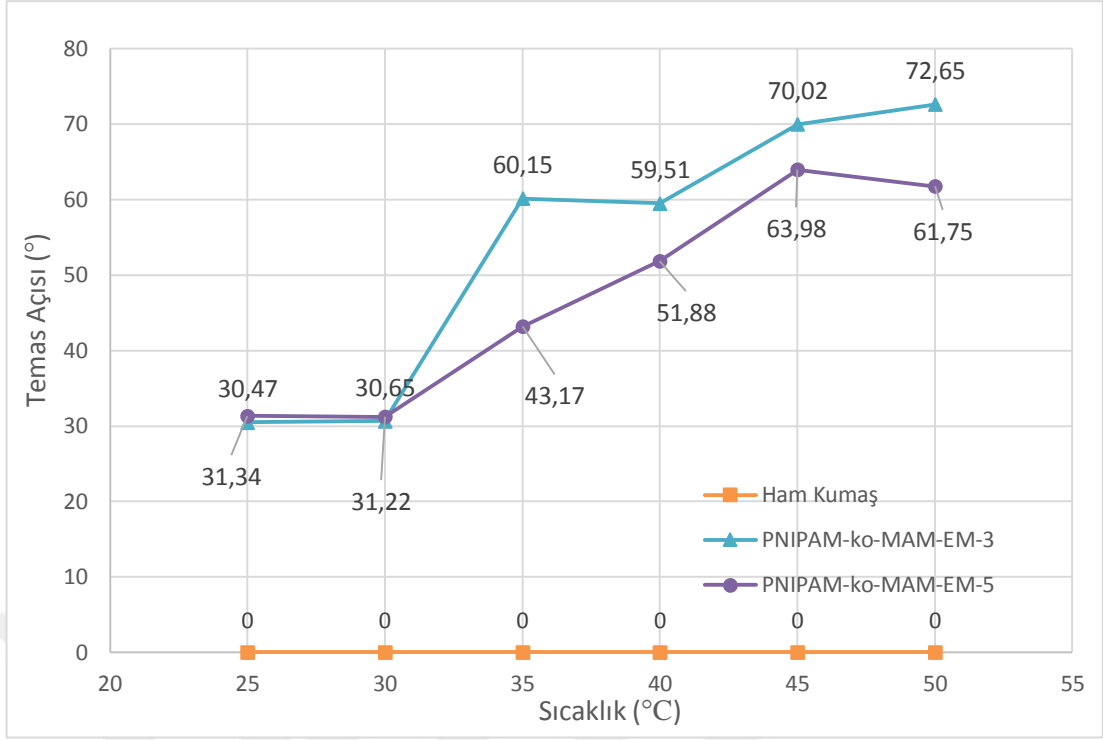
kumaşlar daha hidrofob karakterlidir ve bu karakter belirli bir geçiş sıcaklığının üzerinde önemli derecede artmaktadır. Bununla birlikte, %5 konsantrasyonda polimerin uygulandığı Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaşında ölçülen temas açısı değerleri Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaşına göre bir miktar daha düşüktür. Farklı konsantrasyonlarda polimer uygulanmış kumaşlarda artan polimer konsantrasyonunun, kumaşın artan su emme süresi ve azalan su absorpsiyon kapasitesi değerlerinin aksine kumaş temas açısı değerlerini bir miktar azalttığı belirlenmiştir. Bu durum %5 polimer konsantrasyonu uygulaması ile birlikte kumaş yapısındaki kopolimer miktarının artması (Çizelge 3.7) ve bunun sonucu olarak kumaş yüzeyindeki hidrofil grupların daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yüksek konsantrasyonda polimer uygulamasının kumaş yüzey pürüzlülüğünü azaltması ile de açıklanabilir. Nitekim, polimer uygulanmış kumaşlarda damla testi ve absorpsiyon kapasitesi testleri ile tespit edilen hidrofob karaktere rağmen, düşük ölçülen temas açısı değerleri de polimer uygulamasının kumaş yüzeyini pürüzsüzleştirilmesi ile ilişkili bulunmuştur.



Şekil 4.53. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 °C -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm

Şekil 4.54'te verilen P(NIPAM-ko-MAM)-2 polimerinin uygulandığı kumaş numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde, sıcaklık artışı ile

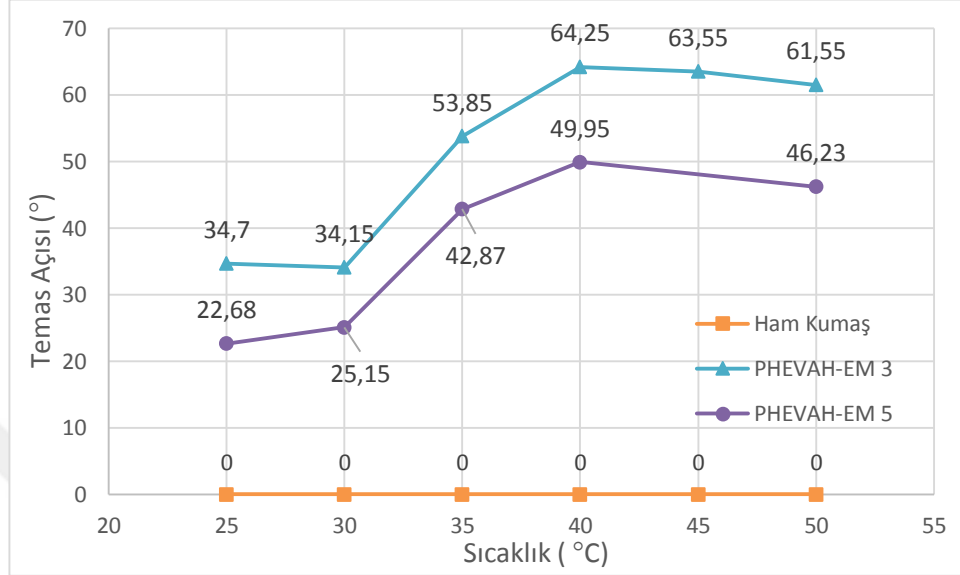
birlikte temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin AKÇS değerinin (34 °C) civarında PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunelerinin temas açıları ani bir artış izlenmektedir. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaşının temas açısındaki önemli artış özellikle 30 °C ile 35 °C arasında gerçekleşmektedir. Temas açısı 30 °C'de 30,65° iken 35 °C' de 60,15°'dir. Maksimum temas açısı ise 50 °C'de 72,65° olarak belirlenmiştir. PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin ise temas açısındaki önemli artışın 30 °C ile 40 °C aralığında gerçekleştiği ve 30 °C'de 31,22° olan açının 35°C'de 51,88°'ye yükseldiği belirlenmiştir. Maksimum temas açısı ise 45 °C'de 63,98° olarak ölçülmüştür. Daha önce tespit edilen sonuçlara benzer şekilde PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesi için ölçülen temas açısı değerlerinin PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin temas açısı değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesine aktarılan yüksek polimer miktarı ve dolayısıyla kumaş yüzeyindeki fazla hidrofilik grup sayısı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Çizelge 3.7). Özetle, elde edilen bulgular, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere geçtiğini ve ısıya duyarlı özellik sergilediğini göstermektedir. Fakat çalışma kapsamındaki diğer modifiye kumaşlarda da olduğu gibi PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunelerinin temas açıları hidrofobik karakteri açıklayacak kadar yüksek ölçülmemiştir. Şekil 4.28'de verilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimer uygulaması kumaş yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır. Bu da temas açısı değerinin yüksek sıcaklıklarda istenilen açılara ( $\theta > 90^\circ$ ) ulaşmasına engel olmuştur.



Şekil 4.54. PNIPAM-ko-MAM-EM-3, PNIPAM-ko-MAM-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 °C -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları

Şekil 4.55' te *N*-vinilkaprolaktam esaslı PHEVAH polimerinin %3 ve %5 konsantrasyonlarda uygulandığı PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerine ait farklı sıcaklıklardaki temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekil 4.55'te verilen eğriler incelendiğinde, PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerinin temas açısı değerleri PHEVAH polimerinin AKÇS değeri (34 ° C) civarında artış göstermiştir. PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin, 30 °C-40 °C aralığında temas açısının 34,15°' den 64,25°' ye ani bir şekilde arttığı ve maksimum temas açısının 40 °C' de 64,25° olduğu tespit edilmiştir. PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin temas açısındaki önemli artış 30-40 °C aralığında gerçekleşmiş, açı 25,15°' den 49,95°' ye artmıştır. Maksimum temas açısı 40 °C'de 49,95° olarak ölçülmüştür. PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaşları için de artan polimer konsantrasyonunun, azalan yüzey pürüzlülüğü ile ilişkili olarak ölçülen temas açısını düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca, polimer uygulaması sonrası kumaş yüzey pürüzlülüğündeki söz konusu azalma hem PHEVAH-EM-5 hem de PHEVAH-EM-3 kumaşının temas açısının beklenilenden düşük çıkmasına neden olmuştur. Ancak, PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaşlarının ham

kumaşın aksine PHEVAH polimerin AKÇS değeri üzerindeki sıcaklıklarda temas açısı değerlerinin ani şekilde yükselmesi modifiye kumaş numunelerinin ısıya duyarlı özellik sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.55. PHEVAH-EM-3, PHEVAH-EM-5 ve ham kumaş yüzeyinin 25 °C -50 °C aralığında gerçekleştirilen su ile temas açısı ölçüm sonuçları

Literatürdeki ısıya duyarlı polimerler ile modifiye edilmiş kumaşların sıcaklık artışına bağlı temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde, tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar görülmüştür. Örneğin, Ye ve arkadaşları (2015) PNIPAM polimerini kumaş yüzeyinde polimerize ettikleri çalışmalarında, sıcaklık artışı ile temas açısı değerini maksimum 70°'ye kadar yükseldiğini belirtmişlerdir. Wang 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada, PNIPAM polimerini naylon ve polistren yüzeye uygulamış ve temas açısı değerlerinin PNIPAM polimerinin AKÇS değeri olan 32 °C'den itibaren arttığını ortaya koymuştur. Çalışma sonuçlarına göre, sıcaklık artışına bağlı PNIPAM ile modifiye edilmiş polistren yüzeyinde temas açısı 10°'den 47°'ye artarken, naylon yüzeyin temas açısı değerinin 30°'den 47°'ye yükseldiği belirtilmiştir (Ye vd., 2015; Wang, 2004).

#### 4.2.9. Kumaş yüzey enerjisinin belirlenmesi

Çalışma kapsamında seztezlenen polimerler ile modifiye edilmiş kumaşlar arasından seçilen PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunelerinin 20 °C ve 40 °C'de farklı sıvılar (su, etilen glikol, ethanol) kullanılarak yapılan statik temas açısı ölçüm sonuçlarına göre kumaşların yüzey enerjileri hesaplanmış ve sıcaklık değişiminin kumaş numunelerinin yüzey enerjileri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.8'de 20 °C ve 40 °C'de hesaplanan kumaş yüzey enerjisi ve bileşenlerine ait bulgular verilmiştir. Yüzey enerjisi ( $\gamma_s$ ), yayılma bileşeni ( $\gamma_s^D$ ) ve polar bileşeni ( $\gamma_s^P$ ) olmak üzere iki bileşenden oluşur ve yüzey enerjisi bu iki bileşenin toplamına eşittir. Çizelge 4.8'deki bulgular incelendiğinde, ham kumaşın 20 °C'deki yüzey enerjisinin 166,26 mN/m ve polar bileşeninin 149,65 mN/m olduğu görülmüştür. Ham kumaşın 40 °C'de yüzey enerjisi ve polar bileşeninin arttığı ve sırasıyla 174,11 mN/m ile 154,29 mN/m olduğu tespit edilmiştir. Isıya duyarlı polimerler ile modifiye edilmiş PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunelerinin 20 °C'deki yüzey enerjilerinin sırasıyla 143,90 mN/m ve 76,28 mN/m olduğu belirlenmiştir. Kumaş yüzey sıcaklığı 40 °C'ye ulaştığında PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yüzey enerjisi 48,53 mN/m'ye düşerken, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yüzey enerjisinin 30,63 mN/m'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, modifiye kumaş numunelerinin 40 °C'deki polar bileşenlerinin değerlerinde de azalma meydana gelmiştir. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin polar bileşeni 127,39 mN/m'den 47,84 mN/m'ye, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin polar bileşeni ise 75,94 mN/m'den 21,26 mN/m'ye düşmüştür. Polar bileşenlerinin azalması yüzey hidrofobluğunun artmasına anlamına gelmektedir (Song vd.,2019; Erden ve Yıldız, 2009). Yüzey enerjisi ile hidrofobisite arasındaki ilişki ise, katının yüzey enerjisinin azaldıkça hidrofobitesinin artması ile açıklanmaktadır (Evcin vd.,2018). Yani, sıcaklık artışı ile modifiye kumaşların yüzey enerjileri ve polar bileşenlerindeki düşüş, sıcaklık artışı ile birlikte modifiye kumaş numunelerinin yüzeylerinin hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe geçtiğinin bir göstergesidir.



Çizelge 4.8. Kumaşların yüzey enerjileri ve bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Kumaş türü	20 ° C			40 ° C		
	Yüzey enerjisi ( $\gamma_s$ ) (mN/m)	Yüzey enerjisi bileşenleri		Yüzey enerjisi (mN/m)	Yüzey enerjisi bileşenleri	
		Polar ( $\gamma_s^D$ )	Yayılma ( $\gamma_s^P$ )		Polar ( $\gamma_s^D$ )	Yayılma ( $\gamma_s^P$ )
Ham kumaş	166,26	149,65	16,61	174,11	154,29	19,82
PNIPAM-EM-3	143,90	127,39	16,51	48,53	47,84	0,68
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	76,28	75,94	0,34	30,63	21,26	9,37

#### 4.2.10. Su buharı geçirgenliği test sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin uygulandığı kumaş numunelerinin ısıya duyarlı su buharı geçirgenliği özelliğini araştırmak için 20°C ve 40 °C'de su buharı geçirgenliği ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polimer uygulanmış kumaşlar yanında, ham kumaş, katyonikleştirilmiş ham kumaş, non-iyonik yüzey aktif madde (y.a.m.) ile yıkanmış ham kumaş ve BTCA uygulanmış kumaşlarında su buharı geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilerek her bir işlemin kumaşın su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Emdirme yöntemiyle kumaşlara uygulanan polimerlerin kumaşın 20 °C ve 40 °C'de su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi istatistiksel olarak belirlemek için de çoklu karşılaştırma yöntemlerinden Duncan testi uygulanmıştır.

PNIPAM polimeri uygulaması öncesinde kumaşa katyonikleştirme işlemi yapılmıştır. Bu işlemin su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi incelendiğinde, her iki sıcaklıkta da su buharı geçirgenliğinin azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.56). Su buharı geçirgenlik değerindeki söz konusu azalmanın 20 °C'de istatistiksel açıdan önemli ( $p < 0,5$ ) iken, 40 °C'de önemli olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.9-4.10).

Çalışma kapsamında polimerin %3 ve %5 konsantrasyonda kumaşa uygulanması sırasında daha öncede belirtildiği gibi farklı miktarlarda BTCA kullanılmıştır. BTCA-3 kumaş numunesi, %3 polimer konsantrasyonu için kullanılan kumaşı ve

BTCA-5 kumaş numunesi, %5 polimer konsantrasyonu için kullanılan kumaşı simgelemektedir. BTCA uygulamasının su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi incelendiğinde, uygulamanın beklenildiği gibi su buharı geçirgenliğini azalttığı ve kumaşa uygulanan madde miktarı arttıkça su buharı geçirgenliğindeki azalmanın da arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.56-4.59). BTCA uygulaması ile birlikte, BTCA çapraz bağlayıcısı liflerin üzerinde bir tabaka oluşturduğu için kumaş gözeneklerini kapatarak su buharı geçişini engellemekte ve dolayısıyla, daha az su buharı geçirmektedir (Wang ve Yu, 2015).

PNIPAM polimerinin iki farklı konsantrasyonda uygulaması ile modifiye edilen PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen su buharı geçirgenlik ölçüm sonuçları ile elde edilen grafik Şekil 4.56'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde, her iki konsantrasyonda PNIPAM uygulamasının 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numuneleri için su buharı geçirgenlik değerleri sırasıyla 2091,66 g/m<sup>2</sup>/h ve 1856,49 g/m<sup>2</sup>/h olarak ölçülmüş ve uygulanan polimer miktarı arttıkça su buharı geçişinin azaldığı görülmüştür. Kumaş yapısındaki lifleri kaplayan PNIPAM polimeri 20 °C'de moleküler yapısındaki hidrofil grupların baskın olmasından dolayı şişmiş durumda bulunmakta ve gözenekleri kapamaktadır (Stular vd., 2017b). Söz konusu bu durum, su buharının geçişini engellemekte ve PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin su buharı geçirgenliğinin ham kumaşa göre sırasıyla %14,62 ve %24,22 daha az olmasına neden olmaktadır.

sergilemektedir. Bilindiği üzere, hidrofob yüzeyler hidrofil yüzeylere göre buharı daha hızlı iletmektedir (Yoo vd, 2000). Bu iki etkenden dolayı, PNIPAM polimeri uygulamasının 20 °C'deki davranışının aksine 40 °C'de kumaşların su buharı geçişini olumlu etkilemesi beklenmektedir. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin beklenildiği gibi su buharı geçirgenliği değerinin ham kumaşa göre %8,35 arttığı ve su buharı geçirgenliğinin 5569,90 g/m<sup>2</sup>/h olduğu tespit edilmiştir. Ancak, PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin su buharı geçirgenliğinin hem PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinden hem de ham kumaştan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin yapısında fazla PNIPAM polimeri bulundurması ve polimerin lifler arasındaki boşlukları kapatmasından dolayı gözeneklerinin yeteri kadar açılmamasından kaynaklanmaktadır.

PNIPAM polimeri uygulamasının su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisinin istatistiksel açıdan önemli olup olmadığını araştırmak için çoklu karşılaştırma yöntemlerinden Duncan testi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Elde edilen bulgular incelendiğinde, 20 °C'de PNIPAM uygulamasının su buharı geçişini önemli seviyede azalttığı tespit edilmiştir (p<0,05). Öte yandan, 40°C'deki sonuçlara bakıldığında, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin su buharı geçirgenliğinin diğer bütün kumaşlardan anlamlı seviyede yüksek olduğu görülmüştür (p<0,05). Elde edilen tüm bu bulgular, PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin ısıya duyarlı özelliğe sahip olduğunu ve sıcaklığa bağlı olarak kontrol edilebilen şişme veya büzüşme ile su buharı geçirgenliğini yönetebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.9 PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar		
	1	2	3
BTCA-5	1759,99		
BTCA-3	1770,16		
PNIPAM-EM-5	1856,49		
Katyonikleştirilmiş ham kumaş	1891,49		
PNIPAM-EM-3		2091,66	
Ham kumaş			2449,91
Sig.	0,210	1,000	1,000

Çizelge 4.10. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar		
	1	2	3
BTCA-5	4506,63		
PNIPAM-EM-5		4823,00	
BTCA-3		4826,50	
Katyonikleştirilmiş Ham Kumaş		5006,25	
Ham kumaş		5104,75	
PNIPAM-EM-3			5569,90
Sig.	1,000	0,083	1,000

Şekil 4.57'de Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin farklı sıcaklıklardaki su buharı geçirgenliği değerlerine ait sütun grafikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde, noniyonik y.a.m ile yıkama işleminin her iki sıcaklıkta da su buharı geçirgenliğini azalttığı tespit edilmiştir. 20 °C'de ölçülen su buharı geçirgenlik değerindeki söz konusu azalma istatistiksel açıdan önemli ( $p < 0,5$ ) iken, 40 °C'de önemli olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.11-4.12). Şekil 4.57'de verilen veriler incelendiğinde, 20 °C'de, Kitosan-g-PNIPAM kopolimeri uygulamasının su buharı geçişini azalttığı tespit edilmiştir. Kumaş yapısındaki Kitosan-g-PNIPAM kopolimer molekülleri söz konusu sıcaklıkta şişmiş durumda buldukları için kumaş gözeneklerini kapatarak su buharı geçişini bloke etmekte ve su buharı geçişi daha düşük olmaktadır.

polimer konsantrasyonunda polimer uygulamasının kumaş gözeneklerini daha fazla kapamasından dolayı su buharı geçişini negatif yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri uygulaması sonrasında elde edilen kumaş numunelerinin farklı sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik değerlerine ait istatistiksel analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, 20 °C’de % 3 polimer konsantrasyonu uygulaması su buharı geçişini önemli seviyede etkilemezken, % 5 polimer konsantrasyonu uygulamasının su buharını önemli seviyede düşürdüğü tespit edilmiştir( $p < 0,05$ ). Çizelge 4.12’deki verilen sonuçlar incelendiğinde ise Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimerinin %3 polimer konsantrasyonunda uygulamasının 40 °C’de kumaşın su buharı geçirgenliğini önemli seviyede arttırdığı belirlenmiştir( $p < 0,05$ ). Tüm bu bulgular, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yapısındaki Kitosan-g-PNIPAM kopolimerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak kopolimerin moleküler yapısındaki meydana gelen değişim ile nem yönetimi yapabildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C’deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar	
	1	2
BTCA-5	1759,99	
BTCA-3	1770,16	
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	1864,38	
Non iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş	1963,33	
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3		2300,00
Ham Kumaş		2449,91
Sig.	0,134	0,226

Çizelge 4.12 Kitosan-g-PNIPAM aş kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar				
	1	2	3	4	5
BTCA -5	4506,63				
PNIPAM-Kitosan-EM-5	4646,65	4646,65			
BTCA -3		4826,50	4826,50		
Non iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş			5078,22	5078,22	
Ham Kumaş				5104,75	
PNIPAM-Kitosan-EM-3					5674,95
Sig.	0,271	0,162	0,056	0,832	1,000

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile farklı konsantrasyonlarda modifiye edilen kumaşların 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği değerlerine ait sütun grafiği Şekil 4.58'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, 20 °C'de P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin %3 ve %5 konsantrasyonda polimer uygulamasının beklenildiği gibi su buharı geçişini azalttığı tespit edilmiştir (Ham kumaş: 2449,91 g/m<sup>2</sup>/h, PNIPAM-ko-MAM-EM-3: 2226,66 g/m<sup>2</sup>/h, PNIPAM-ko-MAM-EM-5: 1889,99 g/m<sup>2</sup>/h). Çünkü 20 °C'de polimerin hidrofilik gruplarının baskın olmasından dolayı polimer şişmiş durumda bulunmakta ve gözenekleri kapatarak daha az su buharı geçişine neden olmaktadır.

% 3 polimer konsantrasyonu uygulamasının su buharı geçişini pozitif yönde etkilediği görülmüştür (Şekil 4.58b). Bu durum, söz konusu sıcaklıkta kumaşın yapısındaki P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimer hidrofob özellik sergileyerek kumaşa hidrofob özellik kazandırması ve kopolimer molekülleri büzüşerek kumaş gözeneklerinin açılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, bu durum PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinde elde edilememiştir. % 5 polimer konsantrasyonu uygulaması ile kumaş yapısında daha fazla miktarda polimer bulunması kumaş gözeneklerinin daha fazla kapalı olmasına neden olmakta ve bu da su buharı geçişini negatif yönde etkilemektedir.

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin kumaşa uygulamasının 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisinin istatistiksel açıdan önemli olup olmadığını incelemek için Duncan çoklu karşılaştırma analizi yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te verilmiştir. 20 °C'deki su buharı geçirgenliğini P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin %3 konsantrasyonda uygulamasının önemli seviyede etkilemediği görülürken, kopolimerin %5 konsantrasyonda uygulamasının önemli seviyede ( $p<0,05$ ) su buharı geçişini azalttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). 40°C'deki su buharı geçirgenliğine ait istatistik sonuçları incelendiğinde, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin diğer kumaş numunelerine göre su buharı geçirgenliğinin önemli seviyede yüksek olduğu tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ). Tüm bu sonuçlar, PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin ısıya duyarlı olarak şişme ve büzüşme davranışı sergileyerek nem yönetimi yapabildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar	
	1	2
BTCA-5	1759,99	
BTCA-3	1770,16	
PNIPAM-ko-MAM-EM-5	1889,99	
Non iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş	1963,33	
PNIPAM-ko-MAM-EM-3		2226,66
Ham Kumaş		2449,91
Sig.	0,151	0,091

Çizelge 4.14. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar			
	1	2	3	4
BTCA-5	4506,63			
PNIPAM-MAM-EM-5		4753,33		
BTCA-3		4826,50		
Non iyonik y.a.m ile yıkanmış ham kumaş			5078,22	
Ham Kumaş			5104,75	
PNIPAM-MAM-EM-3				5596,66
Sig.	1,000	0,493	0,803	1,000

PHEVAH polimerinin iki farklı konsantrasyonda uygulaması ile modifiye edilen kumaşların 20 °C ve 40°C'deki su buharı geçirgenliği değerleri Şekil 4.59'da verilmiştir. PHEVAH polimer uygulamasının 20 °C'de su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi incelendiğinde, PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerinin su buharı geçirgenlik değerlerinin sırasıyla 2259,99 g/m<sup>2</sup>/h ve 1904,99 g/m<sup>2</sup>/h olduğu tespit edilmiştir. Ham kumaşın su buharı geçirgenlik değeri ise 2449,915 g/m<sup>2</sup>/h olarak belirlenmiştir. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşların su buharı geçirgenlik değerinin ham kumaşa göre daha düşük olması



yönde etkilemesinin sebebi, kumaş yapısında bulunan PHEVAH polimerinin ısıya duyarlı özellik sergileyerek 40 °C'de hidrofob özellik göstermesi ve polimerin moleküler yapısının hacimsel faz değişimi göstermesi sonucu kumaş gözeneklerinin açılmasıdır. Ancak, PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin su buharı geçirgenliğinde aynı artış gözlemlenmemiştir. Bu durum, PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin yapısında daha fazla polimer bulundurmasından dolayı PHEVAH-EM-3 kumaş numunesine göre daha az su buharı geçirmesi ile açıklanabilmektedir.

PHEVAH polimerinin kumaşa uygulanması sonrasında 20 °C ve 40 °C'deki su buharı geçirgenliklerinde meydana gelen değişimin önemli olup olmadığını incelemek amacıyla gerçekleştirilen Duncan çoklu varyans analiz sonuçları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. Çizelge 4.15'teki verilere göre, PHEVAH polimerinin %3 konsantrasyonda kumaşa uygulanması su buharı geçirgenliğini önemli seviyede etkilemezken, %5 konsantrasyonda polimer uygulaması su buharı geçişini önemli seviyede düşürmüştür ( $p < 0,05$ ). Öte yandan, 40°C'de, PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin su buharı geçirgenlik değerinin diğer bütün kumaş numunelerinden anlamlı seviyede yüksek olduğu görülmüştür ( $p < 0,05$ ) (Çizelge 4.16). Elde edilen bütün bu sonuçlar, PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin ısıya duyarlı olarak nem yönetimi yapabildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.15. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 20 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar	
	1	2
BTCA-5	1759,99	
BTCA-3	1770,16	
Katyonikleştirilmiş ham kumaş	1891,49	
PHEVAH-EM-5	1904,99	
PHEVAH-EM-3		2259,99
Ham kumaş		2449,91
Sig.	0,298	0,144

Çizelge 4.16. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş ve ham kumaşın 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerlerinin ANOVA/Duncan analiz sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar				
	1	2	3	4	5
BTCA-5	4506,63				
PHEVAH-EM-5	4706,64	4706,64			
BTCA-3		4826,50	4826,50		
Katyonikleştirilmiş Kumaş			5006,25	5006,25	
Ham Kumaş				5104,75	
PHEVAH-EM-3					5593,00
Sig.	0,116	0,335	0,155	0,426	1,000

#### 4.2.12. Eğilme direnci testi sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların eğilme direnci sonuçları Çizelge 4.17'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, BTCA ve polimer uygulamasının kumaş eğilme direncini artırdığı tespit edilmiştir. Kumaşların eğilme davranışı tutum davranışları ile ilişkili olup, eğilme direnci arttıkça kumaşların tutumu da sertleşmektedir. BTCA uygulaması ve polimer uygulaması sonrasında kumaşların eğilme direncinin artması, modifiye kumaşların yüzeyini kaplayan polimerlerin lif ve ipliklerin hareketini kısıtlayarak eğilmeye karşı direncini artırmasından kaynaklanmaktadır (Tözüm, 2014). Bununla birlikte kumaşların eğilme direnci, kumaşın yapısında bulunan madde miktarı ile de ilişkilidir. Kaplama sonrasında kumaşa nüfuz eden madde miktarı arttıkça kumaşın sertliği ve dolayısıyla eğilme direnci de artmaktadır (Bulut ve Sülar, 2015). Çizelge 4.17'de verilen değerlere göre, en yüksek eğilme direncine sahip kumaşlar Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaşlarıdır. Polimer uygulaması sonrasında kumaşların yapısındaki polimer miktarları incelendiğinde, en fazla polimer içeren kumaşların Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 (% 17,05 ile) ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5 (% 20,6) olduğu görülmüştür (Çizelge 3.7).

Kumaşa aktarılan polimer türünün kumaş eğilme direncine etkisi değerlendirildiğinde, PHEVAH ve PNIPAM polimerlerinin eğilme direnci üzerinde daha az olumsuz etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca polimer

aplikasyonu sonrası artan kumaş eğilme direncinin BTCA uygulaması ile de ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilen kumaşların eğilme direnci sonuçları

<b>Kumaş Adı</b>	<b>Ortalama Eğilme Direnci (mg.cm)</b>	<b>Standart sapma (S.S.)</b>
Ham kumaş	170,74	21,81
BTCA-3	193,36	11,39
BTCA-5	209,43	7,00
PNIPAM-EM-3	213,24	17,86
PNIPAM-EM-5	334,70	37,88
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	199,04	13,50
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	455,11	32,85
PNIPAM-ko-MAM-EM-3	225,97	8,83
PNIPAM-ko-MAM-EM-5	542,58	36,61
PHEVAH-EM-3	174,99	7,22
PHEVAH-EM-5	179,57	18,62

Polimer uygulaması sonrasında kumaşların eğilme direnci değerlerinde meydana gelen artışın istatistiksel açıdan önemli olup olmadığını One Way ANOVA/Tukey çoklu karşılaştırma metodu ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18-4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.18’de verilen PNIPAM polimer uygulaması sonrasında elde edilen kumaş numunelerine ait ANOVA analizi sonuçlarına göre, ham kumaş ile modifiye kumaşlar arasında anlamlı fark olduğu belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ). Aynı zamanda, %3 ve % 5 polimer konsantrasyonu uygulamaları sonrasında elde edilen kumaş numunelerinin eğilme dirençleri arasındaki farkın da istatistiksel açıdan önemli olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.18. PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları

Kumaş Numuneleri	p = 0,05 için Alt Gruplar		
	1	2	3
Ham Kumaş	170,74		
BTCA-3	193,37	193,37	
BTCA-5		209,43	
PNIPAM-EM-3		213,25	
PNIPAM-EM-5			334,70
Sig.	0,40	0,53	1,00

Kitosan-g-PNIPAM aşırı kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Çizelge 4.19’da verilen veriler incelendiğinde, %3 polimer konsantrasyonu uygulamasının eğilme direncini önemli seviyede etkilemediği görülmüştür ( $p > 0,05$ ). Öte yandan, % 5 polimer konsantrasyon uygulaması sonrasında Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin eğilme direncinde meydana gelen artışın önemli olduğu belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ).

Çizelge 4.19. Kitosan-g-PNIPAM kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları

Kumaş Numuneleri	p = 0,05 için Alt Gruplar		
	1	2	3
Ham Kumaş	170,74		
BTCA-3	193,37	193,37	
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	199,04	199,04	
BTCA-5		209,43	
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5			455,12
Sig.	0,12	0,61	1,00

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimer uygulaması sonrasında ölçülen eğilme direnci sonuçları arasında istatistiksel açıdan önemli farkın olup olmadığını tespit etmek amacıyla ANOVA/Tukey çoklu varyans analizi uygulandığında, polimer uygulaması sonrasında kumaşların eğilme direnci değerlerinin önemli seviyede arttığı tespit edilmiştir ( $p < 0,05$ ). Uygulanan polimer konsantrasyonunun eğilme direnci üzerindeki etkisi incelendiğinde ise PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş

numunesinin eğilme direnci değerinin PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin eğilme direncine göre önemli seviyede ( $p < 0,05$ ) arttığı görülmüştür (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20. P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları

Kumaş Numuneleri	p = 0,05 için Alt Gruplar		
	1	2	3
Ham Kumaş	170,74		
BTCA-3	193,37	193,37	
BTCA-5		209,43	
PNIPAM-ko-MAM-EM-3		225,97	
PNIPAM-ko-MAM-EM-5			542,58
Sig.	0,33	0,071	1,00

Çizelge 4.21’de verilen ölçüm sonuçları incelendiğinde, PHEVAH-EM-3 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerinin eğilme dirençlerinde meydana gelen artışın istatistiksel açıdan önemli olmadığı ( $p > 0,05$ ) ve PHEVAH polimerinin kumaşa uygulamasının diğer polimerlerin aksine kumaşın eğilme direncini etkilemediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.21. PHEVAH polimeri ile modifiye edilmiş kumaş numunelerinin eğilme direncine ait istatistiksel analiz sonuçları

Kumaş Numuneleri	p = 0,05 için Alt Gruplar	
	1	2
Ham Kumaş	170,74	
PHEVAH-EM-3	174,99	
PHEVAH-EM-5	179,57	
BTCA-3	193,37	193,37
BTCA-5		209,43
Sig.	0,08	0,33

4.25'de verilen sonuçlar incelendiğinde, ham kumaşa BTCA uygulamasının (BTCA-3 ve BTCA-5 kumaş numuneleri), kumaşın çözgü boyunca yırtılmasını önemli seviyede etkilemiştir ( $p < 0,05$ ).

Çizelge 4.22'de verilen PNIPAM polimeri ile modifiye edilmiş kumaşların çözgü yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA çoklu varyans analiz sonuçlarına göre, polimer uygulaması sonrası (%3 ve %5 polimer konsantrasyonu) kumaşların yırtılma mukavemetindeki azalmanın istatistiksel açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ).

Çizelge 4.22. PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar				
	1	2	3	4	5
PNIPAM-EM-5	1,17				
PNIPAM-EM-3		1,83			
BTCA-5			1,98		
BTCA-3				2,51	
Ham Kumaş					4,94
Sig.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Çizelge 4.23'te Kitosan-g-PNIPAM polimeri uygulanmış kumaşların çözgü yırtılma mukavemeti test sonuçlarına ait ANOVA/Tukey çoklu varyans analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre, BTCA uygulanmış kumaş numuneleri (BTCA-3 ve BTCA-5) ve polimer uygulanmış Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin yırtılma mukavemeti değerleri ile ham kumaşa ait yırtılma mukavemeti değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark tespit edilmiştir ( $p < 0,05$ ).

Çizelge 4.23. Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri uygulanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar			
	1	2	3	4
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	1,31			
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3		1,83		
BTCA-5		1,98		
BTCA-3			2,51	
Ham Kumaş				4,94
Sig.	1,00	0,15	1,00	1,00

P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin kumaşa uygulamasının kumaşın çözgü yırtılma mukavemeti üzerindeki etkisi istatistiksel açıdan incelendiğinde, P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin %3 ve % 5 konsantrasyonda uygulanmasının kumaşın çözgü yırtılma mukavemetini önemli seviyede ( $p < 0,05$ ) düşürdüğü tespit edilmiştir (Çizelge 4.24).

Çizelge 4.24. PNIPAM-ko-MAM-2 kopolimeri uygulanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar				
	1	2	3	4	5
PNIPAM-ko-MAM-EM-5	1,05				
PNIPAM-ko-MAM-EM-3		1,36			
BTCA-5			1,98		
BTCA-3				2,51	
Ham Kumaş					4,94
Sig.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Çizelge 4.25’de verilen PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşların çözgü yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçlarına göre, PHEVAH polimeri uygulaması sonrasında kumaşların yırtılma mukavemeti önemli seviyede azalmıştır ( $p < 0,05$ ).

Çizelge 4.25. PHEVAH polimeri uygulanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerine ait ANOVA/Tukey test sonuçları

Kumaşlar	p = 0,05 için Alt Gruplar				
	1	2	3	4	5
PHEVAH-EM-5	1,30				
PHEVAH-EM-3		1,43			
BTCA-5			1,98		
BTCA-3				2,51	
Ham Kumaş					4,94
Sig.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

#### 4.2.14. Antibakteriyel aktivite tayini

Isıya ve pH'a duyarlı kopolimerler ile modifiye edilen Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunelerinin antibakteriyel etkinlikleri ASTM E 2149 test yöntemine göre *Staphylococcus aureus* (Gram (+) pozitif) bakterisi kullanılarak araştırılmıştır. Çizelge 4.26'da ham kumaş, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunelerinin 3 saat, 6 saat ve 24 saat inkübasyon sonrası bakteri azalma oranları (%) verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlar incelendiğinde, kontrol grubu (bakteri kolonisi) ve ham kumaş numunesinin bakteri sayılarında kademeli olarak azalma gözlemlenmiş ve 24 saat sonunda bakteri sayısında kontrol grubu için %98,71, ham kumaş için %99,87 azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, analiz sırasında çözelti içerisindeki bakterilerin zamana bağlı olarak ölmesi ve bakteri sayısının azalmasından kaynaklanmaktadır. Polimer uygulanmış kumaşlara ait antibakteriyel aktivite tayini test sonuçları incelendiğinde ise Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numuneleri için 3 saatlik inkübasyon sonunda % 100 bakteri azalması tespit edilmiş ve bu süre içinde ortamdaki tüm bakterilerin öldüğü belirlenmiştir. Elde edilen bulgulardan, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunelerinin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Çizelge 4.26. ASTM 2149 test yöntemi göre *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterisine karşı antibakteriyel aktivite değerleri

Numune	Bakteri Azalması					
	3 saat		6 saat		24 saat	
	%	log	%	log	%	log
Kontrol	-7,69	-0,03	-42,31	-0,24	-98,71	-1,89
Ham Kumaş	-19,23	-0,09	-79,62	-0,69	-99,87	-2,87
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	-100,00	-5,37	-100,00	-5,37	-100,00	-5,37
PNIPAM-ko-MAM-EM-3	-100,00	-5,37	-100,00	-5,37	-100,00	-5,37

\* 1 gram ağırlığındaki her bir örneğe aktarılan bakteri konsantrasyonu  $2,36 \times 10^5$  (log 5,37) cfu\*/ml olarak hesaplanmıştır.

\*\* (cfu: Koloni oluşturan birim).

\*\*\* (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. %(-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterin öldüğünü belirtmektedir.

#### 4.2.15. Yıkama haslığı tayini

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler ile modifiye edilmiş kumaşların yıkama haslığı, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrası kumaş gramajı ve absorpsiyon kapasitesi ölçülerek incelenmiştir. Çizelge 4.27’de ham kumaş ve modifiye kumaşların 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında gramajlarında meydana gelen azalma % olarak verilmiştir. Çizelge 4.27’de verilen verilerden de görüldüğü gibi 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında ham kumaşın gramajında herhangi bir değişim gözlemlenmemiş ve yıkama sonrası ağırlık kaybı %0 olarak belirlenmiştir. Polimer uygulanmış kumaşlarda gramaj kaybı değerleri incelendiğinde, kumaşlarda ilk yıkama sonrası minimum gramaj kaybı PNIPAM-EM-3 kumaşı için % 12,5 ve maksimum gramaj kaybı PHEVAH-EM-5 kumaşı için % 28,57 olarak ölçülmüştür.

PNIPAM-EM-3 ve PHEVAH-EM-3 kumaşlarına ait tekrar eden yıkamalar sonrası önemli gramaj değişiminin gerçekleşmediği ancak diğer kumaşlarda artan yıkama sayısı ile yapıdan polimer uzaklaşmasının devam ettiği görülmektedir. Bu sonuca dayanarak, düşük konsantrasyonda (%3) uygulanan PNIPAM ve PHEVAH polimerlerinin kumaş yapısında 10 yıkama sonrasına kadar kalıcı olduğunu söylemek mümkündür. Ancak artan polimer konsantrasyonunun kumaşta yıkamalar sonrası daha fazla gramaj kaybı ile neticelendiği belirlenmiştir. Ayrıca,

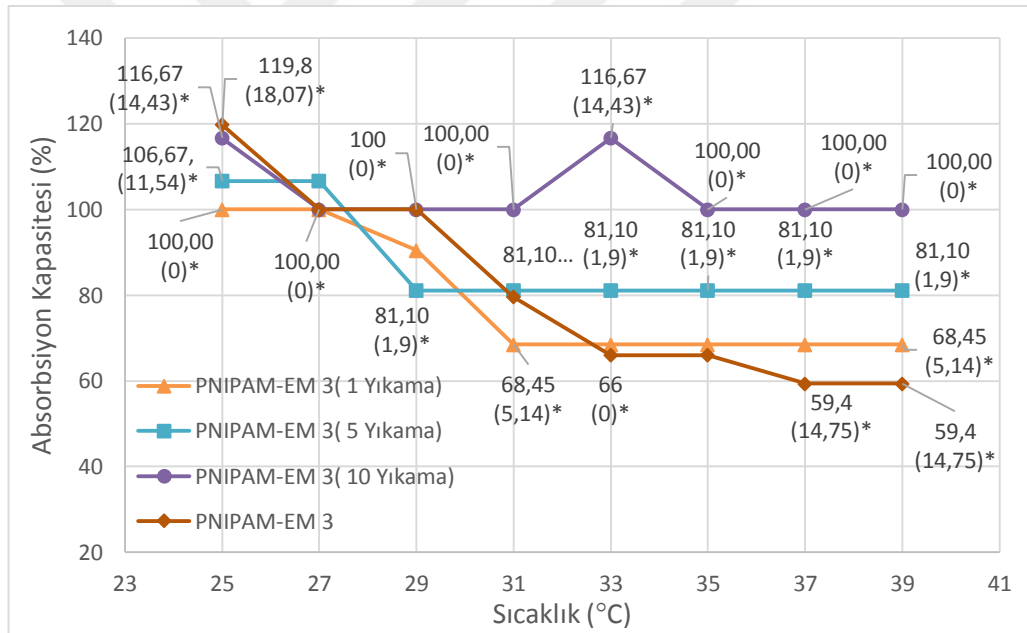
Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerinin kumaşa yıkama sonrası kalıcılığının daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.27. Isıya duyarlı polimer uygulanmış kumaşların yıkama sonrası kumaş gramaj kaybı

Kumaş	Gramaj Kaybı (%)		
	1 yıkama sonrası	5 yıkama sonrası	10 yıkama sonrası
Ham Kumaş	0,00	0,00	0,00
PNIPAM-EM-3	12,50	14,29	14,29
PNIPAM-EM-5	18,18	25,00	25,00
Kitosan-g-PNIPAM-EM-3	16,67	33,33	33,33
Kitosan-g-PNIPAM-EM-5	16,67	33,33	33,33
PNIPAM-ko-MAM-EM-3	16,67	37,50	37,50
PNIPAM-ko-MAM-EM-5	16,67	16,67	37,50
PHEVAH-EM-3	14,29	14,29	14,29
PHEVAH-EM-5	28,57	33,33	37,50

Çizelge 4.27’de, yıkama sonrasında kumaşların yapısında ısıya duyarlı polimerin mevcut olduğu görülmüştür. Ancak, modifiye kumaşların 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında ısıya duyarlı özellik sergileyip sergilemediklerini incelemek amacıyla yıkamalar sonrası kumaşlarda sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi değişimi araştırılmıştır. Modifiye kumaş numunelerinin yapısında bulunan ısıya duyarlı polimerler sıcaklık artışına bağlı olarak kendi AKÇS değerinin civarındaki sıcaklıklarda hidrofob karakter kazanmakta ve kumaşın absorpsiyon kapasitesi değeri azalmaktadır. Belirli bir geçiş sıcaklığından (AKÇS) itibaren kumaşın absorpsiyon kapasitesi değerindeki azalmanın fazla olması kumaşın daha fazla hidrofob karakter sergilediğini göstermektedir. Ancak tekrar eden yıkamalar sonrası, yapıdan polimer uzaklaşması söz konusu olduğu durumda, geçiş sıcaklığı üzerinde ölçülen absorpsiyon kapasitesi değerindeki azalma da düşecektir. Bu bölümde kumaşların farklı sayıda yıkamalar sonrası, yapısındaki polimer moleküllerinin AKÇS değerine yakın sıcaklıklarda absorpsiyon kapasitelerinde azalma olup olmadığı incelenmiştir.

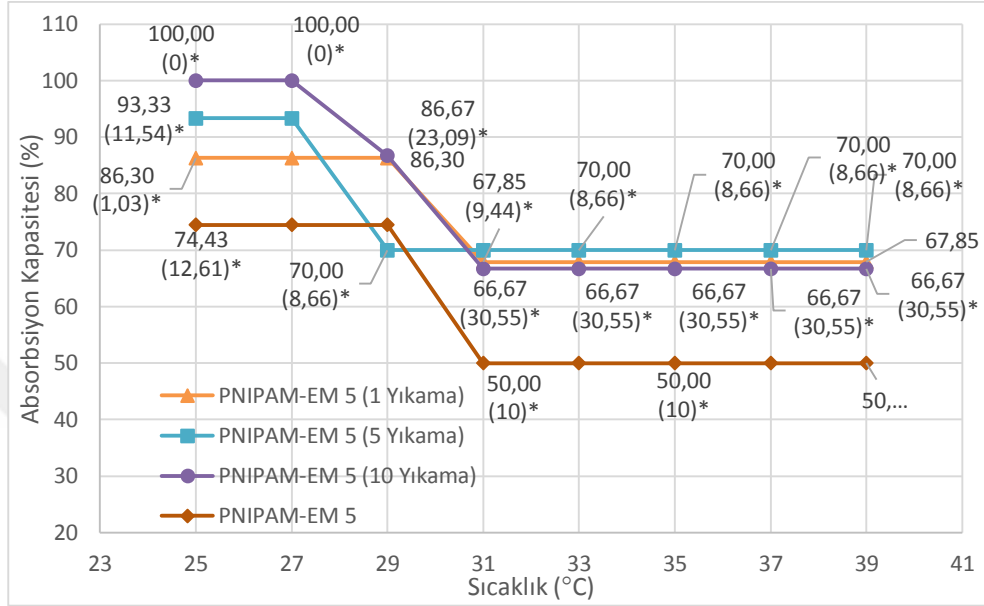
Şekil 4.61'de verilen sıcaklığa bağlı su absorpsiyon kapasitesi değişim eğrileri incelendiğinde, polimer uygulaması sonrası (yıkama yapılmamış kumaş) AKÇS sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda (kumaşın hidrofob olduğu sıcaklıklar) kumaşın absorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma kumaşın yapısındaki polimerin bu sıcaklıklarda hidrofob karakter kazanmasının sonucudur ve beklenen bir durumdur. Ancak, polimer uygulanmış kumaşın 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasındaki absorpsiyon kapasitesi değişim eğrileri incelendiğinde, AKÇS sıcaklığı üzerindeki su absorpsiyon kapasitesindeki azalma değerinin her yıkama sonrası giderek düştüğü görülmektedir. Özetle kumaşın, yıkama sonrası hidrofobik karakteri giderek zayıflamış, 10 yıkama sonrasında ısıya duyarlı özellik sergileyecek şekilde hidrofilden hidrofobik karaktere belirgin bir geçiş yapmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.61. PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

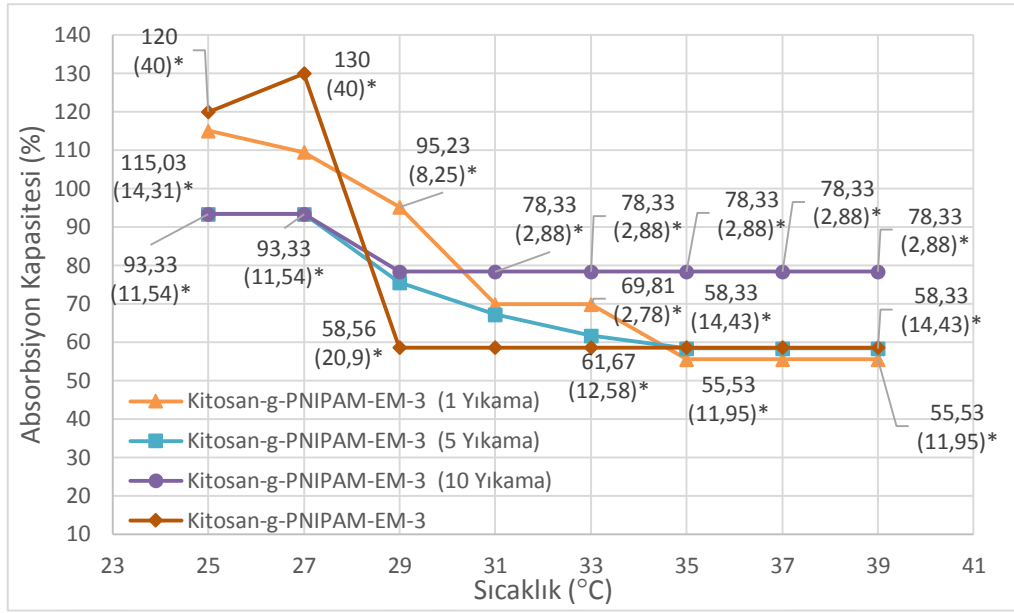
Şekil 4.62'den görüldüğü üzere, PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin özellikle 1 yıkama sonrasında, AKÇS sıcaklıkları üzerinde yani yapısındaki polimerin hidrofob karakterli olduğu durumda absorpsiyon kapasitesi değerlerindeki azalma değerlerinde değişim (düşme) meydana gelmiştir. Bu sonuç kumaşın

yıkama sonrası sıcaklık duyarlı hidrofob karaktere geçiş özelliğinin zayıfladığını ortaya koymaktadır. Ancak kumaşta tekrar eden yıkamalar sonrasında (10 yıkama dahil) ısıya duyarlı özelliğinde değişim olmamış ve kumaş halen ısı duyarlı hidrofil/hidrofob karakterini sergilemektedir.



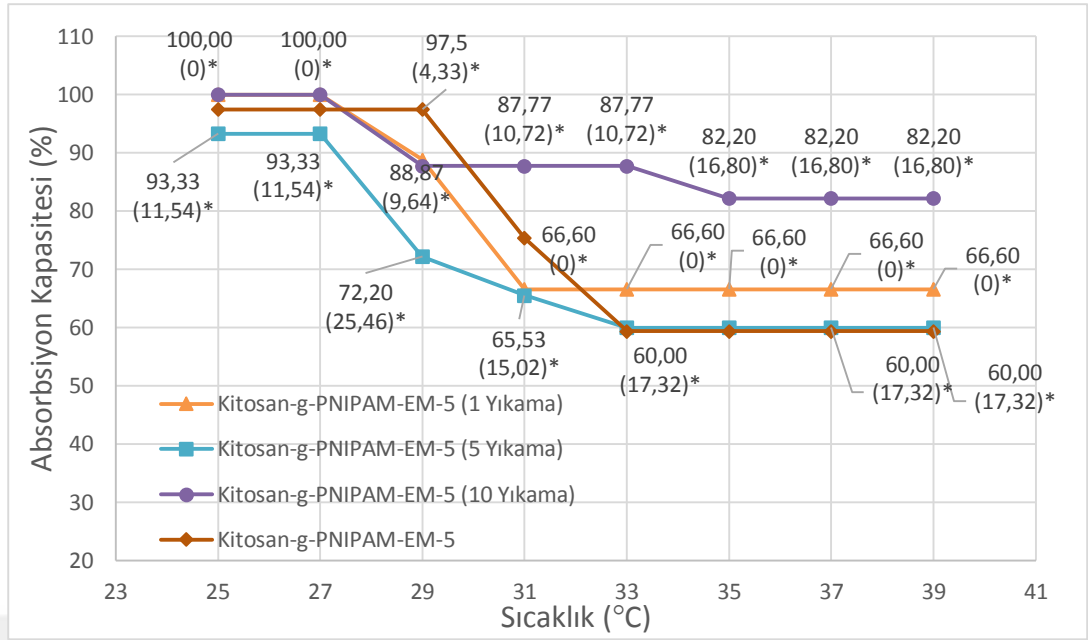
Şekil 4.62. PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi, 1, 5 ve 10 yıkamalar sonrası absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçları Şekil 4.63'de verilmiştir. Şekilde verilen absorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim eğrileri incelendiğinde, AKÇS sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ölçülen absorpsiyon kapasitesi değerlerindeki değişim 10 yıkama sonrası azalmış, ancak 5.yıkama sonrasına kadar önemli bir değişim olmamıştır. Bu sonuca dayanılarak kumaşın 5 yıkama sonrasında ısıya duyarlı su absorpsiyon özelliğini koruduğu sonucuna varılmıştır.



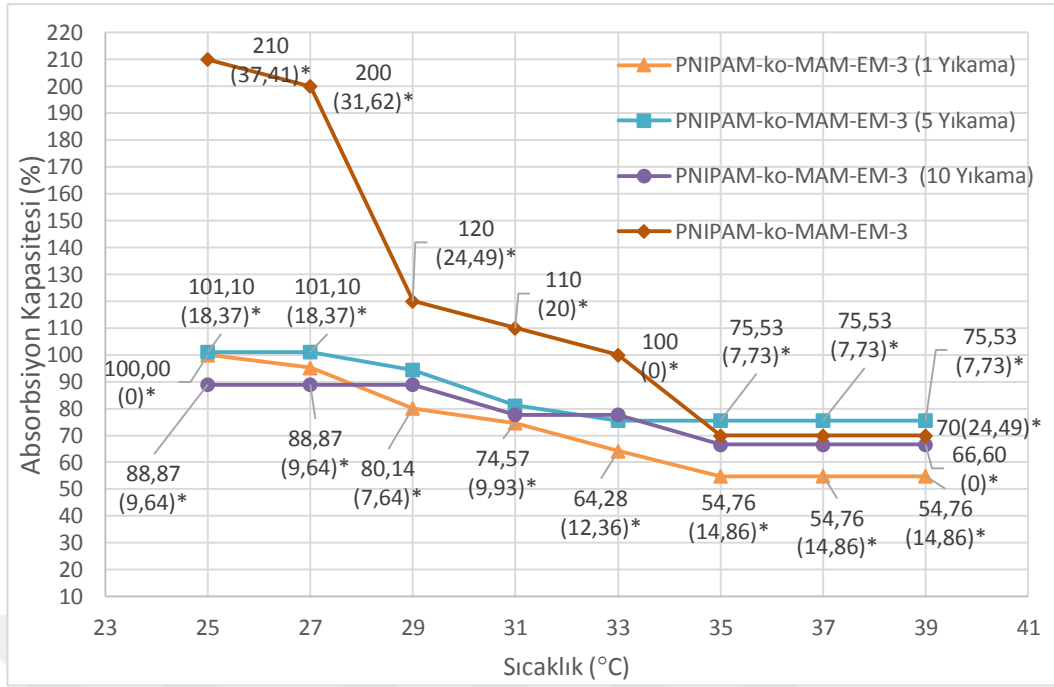
Şekil 4.63. Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

Şekil 4.64’de Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaşının yıkama öncesi, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçlarının gösterildiği grafik verilmiştir. Grafikte gösterilen sıcaklığa bağlı absorpsiyon kapasitesi değişim eğrileri incelendiğinde, AKÇS sıcaklığı olarak bilinen hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere geçiş bölgesinde kumaşın su absorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. İşlem sonrası ve tekrar eden yıkamalar sonrası hidrofob karakterli kumaşın su absorpsiyon kapasitesi değerleri kıyaslandığında, 1.ve 5. yıkama sonrası önemli değişim yok iken 10. yıkama sonrası absorpsiyon kapasitesindeki azalma değerinde önemli düşüş yaşanmıştır. Bu sonucun yıkama sonrası kumaş yapısından polimer uzaklaşması ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bulgulara dayanılarak, kumaşın 5 yıkama sonrasında ısıya duyarlı özelliğini koruduğu sonucuna ulaşılmıştır.



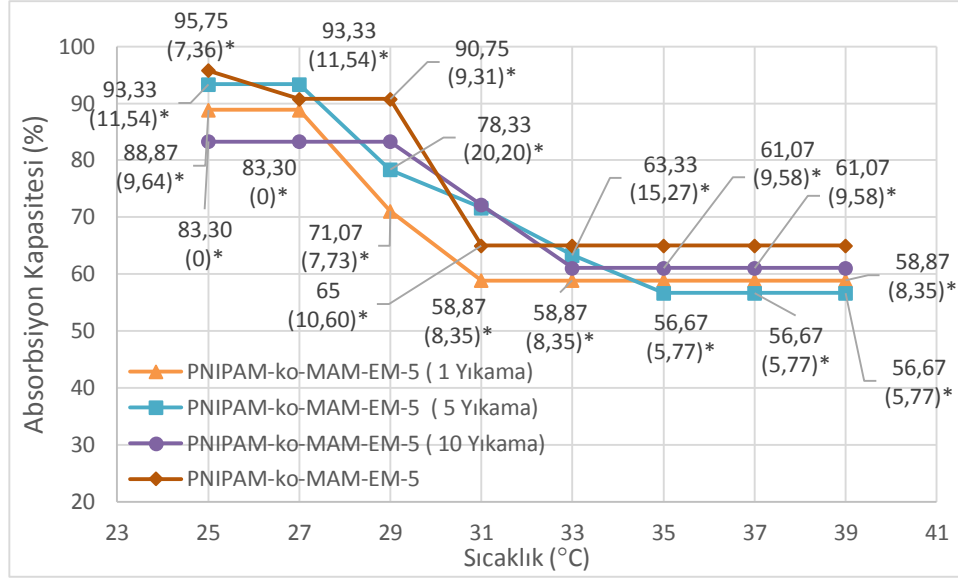
Şekil 4.64. Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçlarına ait grafikler Şekil 4.65'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, birinci yıkamadan itibaren kumaşın hidrofil-hidrofob karakter durumunda su absorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın önemli seviyede azaldığı ve ısıya duyarlı özelliğinin zayıfladığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.65. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

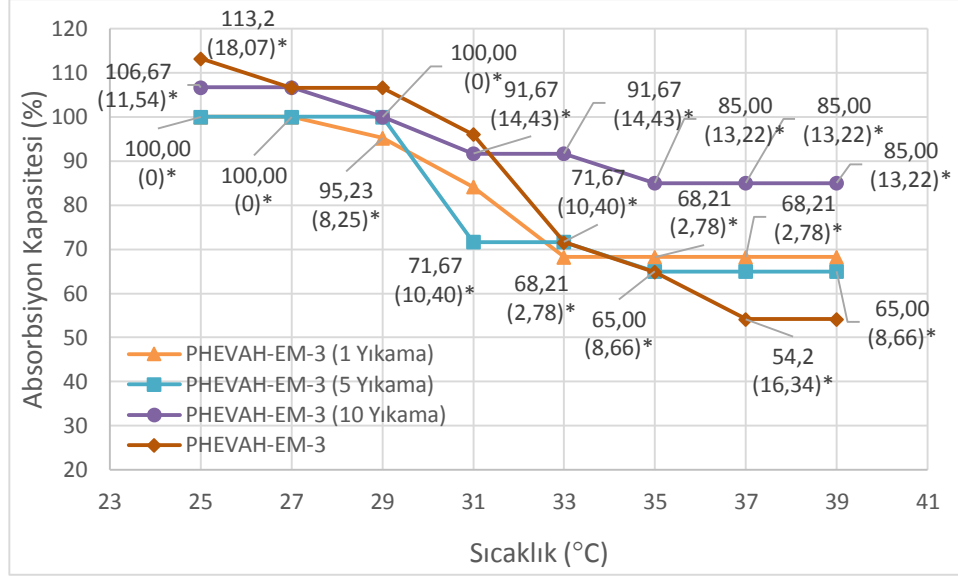
Şekil 4.66'da PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçlarına ait grafikler verilmiştir. Grafikte verilen sonuçlar incelendiğinde, kumaşın hem yıkama öncesi hem de 10 yıkama dahil tüm yıkamalar sonrası AKÇS sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda absorpsiyon kapasitesindeki sıcaklık artışına bağlı azalma değerleri korunmaktadır. Bu bulguya dayanılarak kumaşın ısıya duyarlı özelliğini 10 yıkama sonrasında da koruduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.66. PNIPAM-ko-MAM-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi ve 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

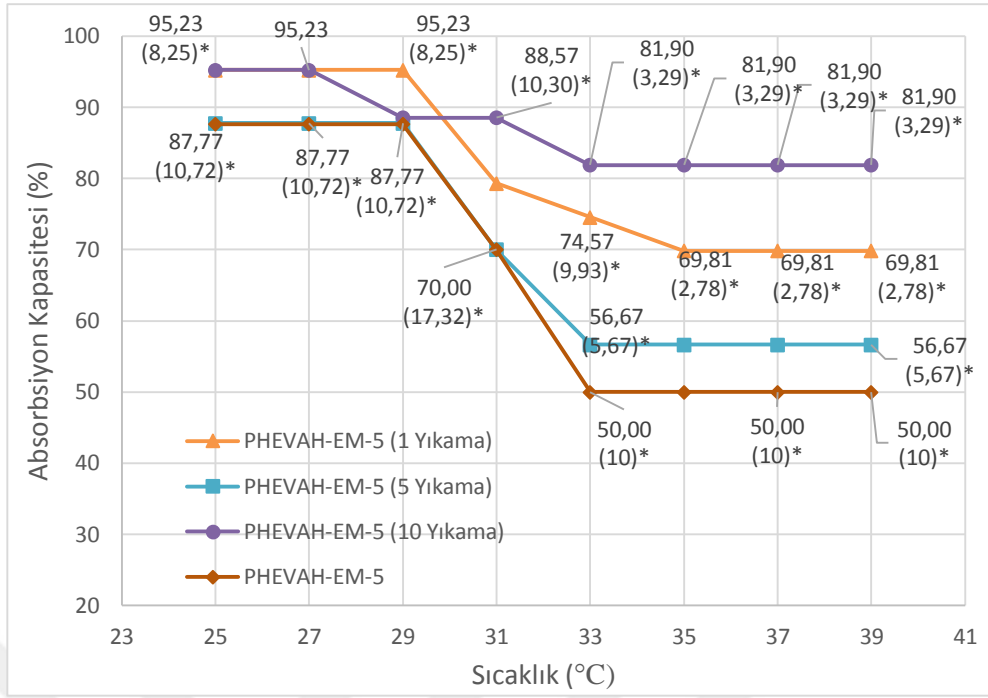
Şekil 4.67’de PHEVAH–EM-3 kumaş numunesinin yıkama öncesi, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçlarına ait grafikler verilmiştir. AKÇS sıcaklığı altında ve üzerinde kumaşın hidrofob ve hidrofob olduğu durumlardaki su absorpsiyon kapasitesi değişimleri incelendiğinde 5.yıkama sonrasına kadar kumaşın ısıya duyarlı özelliğini koruduğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 4.67. PHEVAH-EM-3 kumaş numunesinin 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

Şekil 4.68’de PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin yıkama öncesi, 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçüm sonuçlarına ait grafikler verilmiştir. AKÇS sıcaklığı altında ve üzerinde kumaşın hidrofob ve hidrofob olduğu durumlardaki su absorpsiyon kapasitesi değişimleri incelendiğinde 5. yıkama sonrasına kadar kumaşın ısıya duyarlı özelliğini koruduğu sonucuna varılmıştır.

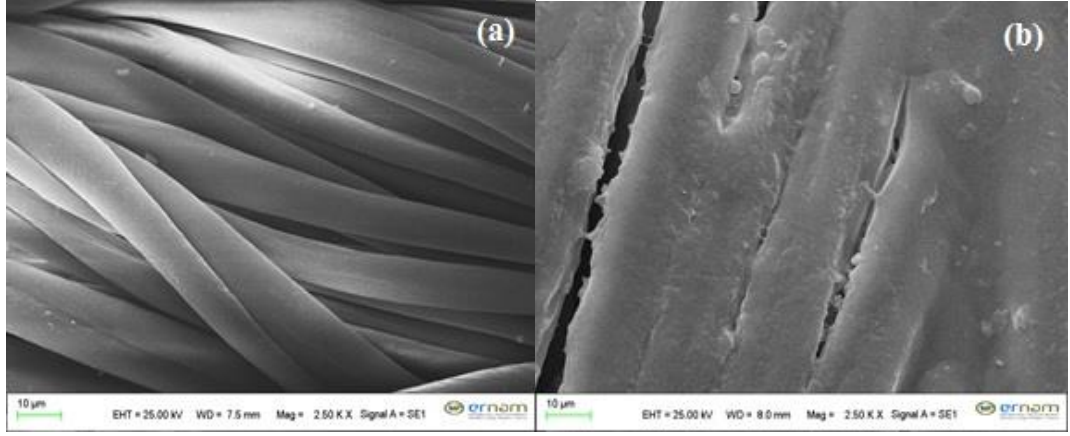


Şekil 4.68. PHEVAH-EM-5 kumaş numunesinin 1,5 ve 10 yıkama sonrası 25 °C ve 40 °C aralığında sıcaklık artışına bağlı absorpsiyon kapasitesi eğrileri (\*: Numunelerin her bir sıcaklıkta ölçüm alınan üç tekrarın standart sapmasıdır.)

### 4.3. Kumaş Yüzeyinde Polimerizasyon İle Elde Edilen Kumaşın Karakterizasyonu

#### 4.3.1. Kumaş SEM ve optik mikroskop analiz sonuçları

NIPAM polimerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile modifiye edilen kumaş numunesinin yüzeyinde polimer varlığını incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.69' da ham kumaş ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen PNIPAM-KYP kumaş numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ham kumaş ve modifiye kumaşa ait SEM görüntüleri incelendiğinde, ham kumaşın yapısındaki liflerin pürüzsüz ve düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülürken, modifiye edilmiş kumaş yapısındaki liflerin yüzeyinin tamamıyla polimer ile kaplı olduğu görülmektedir. Bu görüntülerden, NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerize olduğu ve sentezlenen polimerin kumaş yüzeyini kapladığı sonucuna ulaşılmıştır.

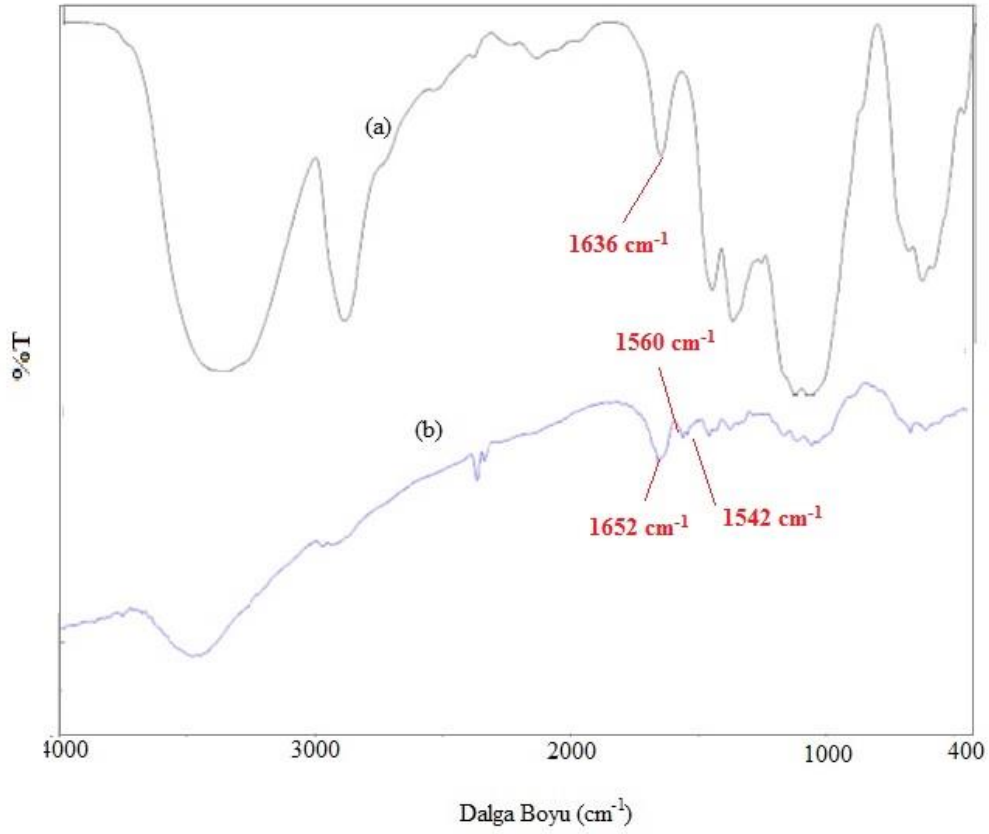


Şekil 4.69. Ham kumaş (a) ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen kumaşa (b) ait SEM görüntüleri (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019)

PNIPAM-KYP modifiye kumaş numunesinin ısıya duyarlı özellik sergileyip sergilemediğini incelemek amacıyla kumaşın 20 °C ve 40 °C'de optik mikroskop görüntüleri alınmış ve söz konusu sıcaklıklardaki kumaş gözeneklerindeki değişim incelenmiştir. Şekil 4.70'de verilen iki farklı sıcaklıktaki optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, 20 °C'de PNIPAM-KYP kumaş numunesinin gözeneklerinin ham kumaşa göre daha kapalı olduğu görülmüştür. Buna karşın 40 °C'de ise PNIPAM-KYP kumaşının gözeneklerinin daha açık ve büyük olduğu görülmüştür. Çalışmada, PNIPAM polimerinin faz değişimi gösterdiği sıcaklık olan AKÇS değeri 31 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.21). AKÇS değerinin üzerindeki sıcaklıklarda su molekülleri ile polimer zincirindeki gruplar arasındaki hidrojen bağı zayıflamakta ve polimer zinciri şişmiş durumdan büzüşmüş duruma geçmektedir (Jassal vd., 2006; Adiga ve Brenner, 2012). Şekil 4.71'de PNIPAM-KYP kodlu kaplanmış kumaş yüzeyindeki ısıya duyarlı polimer moleküllerinin sıcaklığa bağlı moleküler yerleşimi şematik olarak gösterilmiştir. AKÇS değerinin altında kumaş yüzeyindeki PNIPAM polimeri şişmiş durumda iken, AKÇS değerinin üstündeki sıcaklıklarda büzüşmüş durumda bulunmaktadır. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin yüzeyinde şişmiş durumda bulunan PNIPAM polimeri iplikler arasındaki gözenekleri kapatarak gözeneklerin küçülmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan, 40 °C'de PNIPAM-KYP kumaş numunesinin yüzeyindeki PNIPAM polimerinin büzüşmüş durumda olmasından dolayı iplikler arasındaki gözenekler açılmakta ve gözenek boyutları

#### 4.3.2. FT-IR analiz sonuçları

NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen kumaşın kimyasal yapısı FTIR analizi ile incelenmiş ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerleşmesinin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Şekil 4.72'de PNIPAM-KYP kumaş numunesi ve ham kumaşa ait IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.72'de verilen IR spektrumları incelendiğinde, ham kumaşa ait IR spektrumunda  $3358\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda OH gerilim piklerinin açığa çıktığı görülmüştür. Bu pikin PNIPAM-KYP kumaş numunesine ait IR spektrumunda  $3476\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda yoğunluğu azalarak açığa çıktığı görülmüştür. Selüloz moleküllerinin kimyasal reaksiyonları, b-D-glikoz kısmındaki üç serbest OH grubu ile gerçekleşir ve OH grupları kimyasal olarak bağlandığında selüloz polimerin hidrojen bağ yoğunluğu azalır (Kuru ve Alay Aksoy, 2014). Bu bilgiye göre, söz konusu dalga boyundaki OH gerilim piklerinin yoğunluğunun azalması PNIPAM polimerinin selüloz molekülündeki OH grupları ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu sırasında PNIPAM polimeri kumaş yüzeyine pamuk lifinin hidroksil grupları vasıtasıyla bağlanır. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin IR spektrumunda sırasıyla  $1652\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$  ve  $1542\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pikler PNIPAM polimer zincirlerindeki karakteristik amit I ve amit II gerilim pikleridir (Chen vd., 2015). Ham kumaşın IR spektrumunda  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pik ise su absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (Jian ve Xu, 2014; Yang vd., 2012). Aynı zamanda PNIPAM-KYP kumaş numunesinin IR spektrumunda  $1372\text{ cm}^{-1}$  ve  $1334\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda açığa çıkan pikler PNIPAM polimerinin izopropil gruplarına ait piklerdir. Bütün bu bulgular, NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.72. Ham kumaşın (a) ve NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen kumaşın (b) IR spektrumları (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019)

#### 4.3.3. Hidrofil-hidrofob özelliğinin belirlenmesi

PNIPAM polimerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile modifiye edilen pamuklu kumaşın ısıya duyarlı özelliğini incelemek için ham kumaş ve PNIPAM-KYP kumaş numunesinin 20 °C ve 40 °C su içerisindeki batma davranışı incelenmiştir. Şekil 4.73'te NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu ile elde edilen PNIPAM-KYP kumaş numunesinin ve ham kumaşın 20 °C ile 40 °C'deki suyun içindeki görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.73' te verilen görüntüler incelendiğinde, beklenildiği gibi 20 °C' de ham pamuklu kumaş ve PNIPAM-KYP kumaş numunesinin su içerisinde dibe battığı görülmüştür. Sıcaklık 20 °C'den 40 °C'ye çıktığında ise ham kumaş hidrofil özellik sergileyerek dibe batarken, PNIPAM-KYP kumaş numunesinin su yüzeyinde kaldığı gözlemlenmiştir. Buda, PNIPAM ve su molekülleri arasındaki yüzey gerilimindeki artışıyla, yani polimer karakterinin hidrofobik hale gelmesiyle açıklanabilir.

sıcaklığa bağlı olarak kumaş yüzeyinin hidrofobik özellik sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, PNIPAM-KYP kumaş numunesinin ısıya duyarlı, yani sıcaklık değişimine bağlı değişken ıslanma özelliği sergilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.28. Ham kumaş ve PNIPAM-KYP kumaş numunesinin damla test sonuçları (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019)

Numune	Absorbsiyon Süresi Testi			
	20 °C		40 °C	
	Damlayı emme süresi (sn.)	Standart sapma (S.S.)	Damlayı emme süresi (sn.)	Standart sapma (S.S.)
Ham Kumaş	0	0	0	0
PNIPAM-KYP	4	1,91	107	18,35

#### 4.3.5. Absorbsiyon kapasitesi test sonuçları

PNIPAM-KYP ve ham kumaşın absorpsiyon kapasitesi değerleri 25 °C ve 40 °C aralığında kumaş numunelerinin sıcaklığını 2 °C arttırarak ölçülmüş ve her bir sıcaklıkta ölçülen absorpsiyon kapasitesi sonuçları grafik olarak Şekil 4.74'te verilmiştir. Şekilde verilen grafikler incelendiğinde, ham kumaşın su absorpsiyon kapasitesinin sıcaklık 25 °C' den 33 °C' ye yükseldiğinde %100' den % 148,3' e arttığı ve bu noktadan sonra ise absorpsiyon kapasitesi değerinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesinin 29 °C'ye kadar % 100' den % 142' ye yükseldiği görülmüştür. 29 °C'den sonra PNIPAM-KYP kumaşının su absorpsiyon yeteneğinin azalmaya başladığı özellikle 31 °C civarında önemli bir düşüşün olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu kumaşın su absorpsiyon kapasitesi 35 °C'de % 73'e düşerken bu sıcaklıktan sonra önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Absorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş, sıcaklık PNIPAM polimerinin AKÇS değerine ulaştığında kumaşın hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesi ile ilişkilidir. Bu bulgu, PNIPAM-KYP kumaşının su emme kapasitesinin ısıya duyarlı olduğunu göstermektedir (Demirbağ ve Alay-Aksoy, 2019).

#### 4.3.7. Su buharı geçirgenliği test sonuçları

PNIPAM-KYP kumaş numunesinin ısıya duyarlı su buharı geçirgenliği özelliğini araştırmak için standart atmosfer koşulları altında ve 40 °C'de su buharı geçirgenliği ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Pamuklu kumaş yüzeyine aşıl原因an PNIPAM polimerinin standart atmosfer koşulları altında ve 40 °C'de su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi istatistiksel olarak belirlemek için ham kumaş ve PNIPAM-KYP kumaş su buharı geçirgenliği test sonuçlarına ANOVA analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.29'da verilmiştir. Aynı zamanda söz konusu sıcaklıklarda PNIPAM-KYP ve ham kumaşa ait su buharı geçirgenliği ortalama değerleri Şekil 4.76'da verilmiştir. Standart atmosfer koşullarında gerçekleştirilen test sonuçlarına göre, PNIPAM-KYP ve ham kumaş için ortalama su buharı geçirgenlik değerleri sırasıyla 1073,7667 g/m<sup>2</sup>/h ve 973,913 g/m<sup>2</sup>/h olarak belirlenmiştir (Şekil 4.76). Bu test sonuçlarına ait, Çizelge 4.29'da verilen ANOVA analiz sonuçları incelendiğinde ise standart atmosfer koşulları altında kumaş yüzeyine aşıl原因mış olan PNIPAM polimeri varlığının su buharı geçirgenliği üzerinde negatif yönde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür (p < 0,05). Bu koşullar altında, PNIPAM polimeri şişmiş durumda olduğu için PNIPAM-KYP kumaşının gözenekleri ham kumaşının gözeneklerine göre daha kapalıdır. Bu yüzden PNIPAM-KYP kumaşının su buharı geçirgenliği ham kumaşın su buharı geçirgenliğinden daha düşüktür. Öte yandan, Şekil 4.76b incelendiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte PNIPAM-KYP kumaşının su buharı geçirgenliğinin ham kumaşa göre daha yüksek olduğu görülmüştür. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin 40 °C'de ölçülen, ortalama su buharı geçirgenliği değeri 4564,44 g/m<sup>2</sup>/h iken, ham kumaş için ortalama su buharı geçirgenliği değeri 4368,8667 g/m<sup>2</sup>/h'dir. ANOVA analiz sonuçlarına göre 40 °C'de PNIPAM-KYP ve ham kumaşın su buharı geçirgenliklerinin arasında önemli fark gözlemlenmemiştir. Ancak, her iki kumaş içinde su buharı geçirgenliği değerlerinin standart atmosfer koşulları altındaki değerlere göre arttığı görülmüştür. Bu artış 40 °C'de daha fazla su molekülünün buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin su buharı geçirgenliği standart atmosfer koşulları altında ham kumaşın su buharı geçirgenliğinden daha düşük iken sıcaklık artışı ile birlikte PNIPAM-KYP kumaş numunesinin su buharı geçirgenliği artmıştır. PNIPAM-KYP kumaş numunesinin

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevre koşullarındaki sıcaklık değişimine tepki verebilen polimerlerin üretimi ve tekstil materyallerine uygulanarak akıllı tekstil ürünlerinin üretilmesinin amaçlandığı bu tez çalışmasında, öncelikli olarak serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile ısıya duyarlı polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ısıya duyarlı monomer olarak NIPAM ve VCL monomerleri kullanılmış ve iki farklı grup olmak üzere homopolimer ve kopolimerden oluşan altı farklı polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. NIPAM esaslı monomer ile Kitosan ve MAM komonomerinin kopolimerizasyonu sonucu hem pH'a hem de ısıya duyarlı kopolimerler elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen ısıya duyarlı polimerlerin kimyasal yapısı FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR analizi ile incelenirken, moleküler ağırlıkları kriyoskopi yöntemiyle belirlenmiştir. Polimerlerin ısıya duyarlı özellik gösterip göstermediği ise bulanıklaşma testi ve faz değişiminin başladığı sıcaklık olan AKÇS değerinin belirlenmesi ile araştırılmıştır. Polimerlerin AKÇS değeri görsel görüntülerden sıcaklık artışına bağlı olarak sulu polimer çözeltisinin ilk bulanıklaşmaya başladığı sıcaklık tayini ve DSC analizi olmak üzere iki farklı analiz ile belirlenmiştir.

FTIR analiz sonuçlarında, monomerin yapısındaki C=C çift bağına ait piklerin sentezlenen polimerde gözlemlenmemesi ısıya duyarlı polimerlerin serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile başarı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısının incelendiği diğer bir analiz olan <sup>1</sup>H NMR analiz sonuçlarına göre, monomerin yapısındaki vinil piklerinin tamamıyla kaybolduğu ve monomer spektrumunda açığa çıkan piklerin polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda yer değiştirdiği görülmüş olup, polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

NIPAM esaslı ve VCL esaslı sentezlenen ısıya duyarlı homopolimer ve kopolimerlerin moleküler ağırlıkları kriyoskopi yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, polimerlerin sayıca-ortalama mol kütlelerinin 4000-4700



g/mol aralığında değiştiği görülmüş ve literatürdeki bulgular ile karşılaştırıldığında, sentezlenen polimerlerin moleküler ağrılıklarının düşük olduğu ve düşük polimerler sınıfına girdiği tespit edilmiştir.

Polimerlerin ısıya duyarlı özelliklerinin incelendiği bulanıklaşma testi sonuçlarına göre, sentezlenen polimerlerin kendi AKS değerleri civarında faz ayrımı meydana gelmesinden dolayı bulanıklaştığı görülmüş ve tersinir olarak ısıya duyarlı özellik sergilediği tespit edilmiştir. Isıya duyarlı polimerlerin faz ayrımının gerçekleştiği AKS değerleri iki farklı analiz ile incelenmiş ve analiz sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu analizler sonucunda, PNIPAM ve PHEVAH homopolimerlerin AKS değerleri sırasıyla 31  C, 34  C olarak belirlenmiştir. Yapıya ilave edilen Kitosan kopolimerinin sentezlenen polimerin AKS değerini çok etkilemediği (32  C) görülürken, farklı oranlarda MAM komonomerinin ilavesinin etkilediği ve MAM oranı arttıa AKS değerinin arttığı tespit edilmiştir. P(NIPAM-ko-MAM)-1, P(NIPAM-ko-MAM)-2 ve P(NIPAM-ko-MAM)-3 kopolimeri için AKS değerleri sırasıyla, 41  C, 34  C ve 33  C olarak belirlenmiştir. PNIPAM, PHEVAH, Kitosan-g-PNIPAM ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 polimerlerinin AKS değerleri literatürde elde edilen bulgulara göre değerlendirildiğinde, sentezlenen ısıya duyarlı polimerlerin tekstil ürünlerine uygulanabilecek uygun faz değerirme sıcaklık aralıklarına sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, sentezlenen polimerler kumaşlara çift banyolu sistem kullanılarak emdirme yöntemiyle uygulanmış ve polimerlerin kumaş yapısındaki varlığı FT-IR analizi ile incelenmiştir. Kumaşların IR spektrumunda ham kumaştan farklı olarak uygulanan ısıya duyarlı polimerlere ait karakteristik piklerin bulunması polimerlerin kumaş yapısındaki varlığını göstermiştir. SEM analiz sonuçlarına göre, polimer uygulaması sonrasında kumaş yapısındaki liflerin yüzeyinin polimer ile kaplı olduğu görülmüş ve uygulanan konsantrasyon arttıa lif arası boşlukların daha çok dolduğu ve pürüzsüzlüğün arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Kumaşların polimer uygulaması sonrasında termal dayanımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen TG analiz

sonuçlarına göre, polimer uygulaması sonrasında PNIPAM polimeri ile modifiye edilen kumaşların termal dayanımlarının arttığı görülmüştür.

Modifiye kumaşların ısıya duyarlı özellikleri farklı sıcaklıklarda (AKÇS değerinin üzerinde ve altında) gerçekleştirilen absorpsiyon kapasitesi, damla testi ve su buharı geçirgenliği testleri, temas açısı ölçümleri ve yüzey enerjisi ölçümleri ile araştırılmıştır. Modifiye kumaşların 20 °C ve 40 °C'deki su içerisindeki davranışlarının incelendiği analizde, modifiye kumaş numunelerinin 20 °C'de hidrofilik özellik göstererek su içerisinde batarken, 40 °C'de hidrofob özellik sergilediği ve su yüzeyinde kaldığı görülmüştür. Damla testi sonuçlarına göre, ısıya duyarlı polimerler ile modifiye edilen kumaş numunelerinin 20 °C de 5 saniyenin altında su emme sürelerine sahip olduğu ve bütün kumaşların hidrofilik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Kumaş numunesinin yüzey sıcaklığı 40 °C olduğunda ise damlatılan suyu emme sürelerinin 26,6-80,93 sn arasında değiştiği ve 40 °C'de modifiye kumaşların ham kumaşın aksine hidrofobik özellik sergilediği tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, modifiye edilen kumaş numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak hidrofilik-hidrofobik özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kumaşların sıcaklık değişimine bağlı su tutma davranışlarının incelendiği absorpsiyon kapasitesi analiz sonuçlarına göre, modifiye kumaşların yapısında bulunan polimerin AKÇS değeri civarındaki sıcaklıklarda su alma kapasitelerinin ham kumaşın aksine azaldığı görülmüş ve kumaş numunesinin ısıya duyarlı su alma davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır.

Kitosan-g-PNIPAM aşı kopolimeri ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimeri ile modifiye edilen kumaş numunelerinin pH'a duyarlı özellikleri farklı pH' lardaki (pH 3, pH 7, pH 10) su tutma davranışları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 kumaş numunelerinin pH 3'te sırasıyla %99,96 ve % 82,73 olan absorpsiyon kapasitesi değerlerinin pH 7 ve pH 10'da kopolimerin moleküler yapısındaki kitosan molekülünün hidrofob olmasından dolayı bir miktar azalarak pH 10'da %76,78 ve %71 olduğu görülmüştür. PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve PNIPAM-ko-MAM-EM-5

kumaş numunelerinin ise absorpsiyon kapasitelerindeki azalma, pH 10'da MAM komonomerinin hidrofob olmasından dolayı meydana gelirken, pH 3'te sırasıyla %105,53 ve %90,46 olan absorpsiyon kapasiteleri pH 10'da sırasıyla %80,14 ve %72,67 olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, Kitosan-g-PNIPAM ve P(NIPAM-ko-MAM)-2 kopolimerleri ile modifiye edilen kumaş numunelerinin pH'a duyarlı özellik sergilediğini göstermektedir.

Isıya duyarlı polimerler ile modifiye edilen kumaş numunelerinin sıcaklık artışına bağlı yüzey özelliklerindeki değişim 25-50 °C aralığında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile incelenmiş ve sıcaklık artışı ile birlikte ham kumaşın aksine modifiye kumaş numunelerinin temas açılarının arttığı görülmüştür. Farklı sıvılar kullanılarak PNIPAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunelerinin yüzey enerjileri hesaplanmış ve sıcaklık artışına bağlı olarak kumaş numunelerinin yüzey enerjilerinin düştüğü yani kumaşın hidrofobitesinin arttığı görülmüştür. Temas açısı ve yüzey enerjisi analiz sonuçlarına göre, modifiye edilen kumaş numunelerinin sıcaklık değişimi ile tersinir hidrofil/hidrofob özellik sergilediği sonucuna varılmıştır.

20 °C ve 40 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen su buharı geçirgenliği analiz sonuçlarına göre, 20 °C'de hem %3 hem de %5 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilen kumaş numunelerinin su buharı geçirgenliği değerinin ham kumaşa göre azaldığı görülmüştür. Su buharı geçirgenliğindeki bu düşüşün, % 5 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilmiş kumaşlarda daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, % 3 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilen kumaş numunelerinin 40 °C'deki su buharı geçirgenlik değerleri kumaşın yapısındaki ısıya duyarlı polimerin büzüşerek gözeneklerin açılması ve hidrofob karakter göstermesinden dolayı su buharı geçişini olumlu yönde etkilediği görülmüştür (Ham kumaş: 5104,75 g/m<sup>2</sup>/h, PNIPAM-EM-3: 5586,9 g/m<sup>2</sup>/h, Kitosan-g-PNIPAM-EM-3: 5674,95 g/m<sup>2</sup>/h, PHEVAH EM 3: 5593 g/m<sup>2</sup>/h). Ancak aynı etki %5 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilen kumaşlarda görülemediği ve % 3 polimer konsantrasyonu ile modifiye edilen kumaşların sıcaklık değişimi ile kumaş yapısındaki polimerlerin şişip büzüşme davranışı ile nem yönetimi yapabildiği sonucuna varılmıştır.

Çalışmada PNIPAM-ko-MAM-EM-3 ve Kitosan-g-PNIPAM-EM-3 kumaş numunelerinin antibakteriyel özellikleri dinamik çalkalama yöntemine göre araştırılmış ve kumaş numunelerinin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu görülmüştür.

Isıya duyarlı polimer uygulamasının kumaşın eğilme direnci ve yırtılma mukavemeti üzerindeki etkisi incelenmiş ve bütün modifiye kumaş numunelerinin polimer uygulaması sonrası eğilme direncinin arttığı görülürken, yırtılma mukavemetinin düştüğü görülmüştür. Kumaşların yıkama haslığı 1 yıkama, 5 yıkama ve 10 yıkama sonrasındaki gramaj kaybı ile incelenmiş ve 10 yıkama sonrasında bile kumaşların yapısında % 50'den fazla polimer bulunduğu görülmüştür. 10 yıkama sonrası maksimum ağırlık kaybeden Kitosan-g-PNIPAM-EM-3, Kitosan-g-PNIPAM-EM-5 ve PHEVAH-EM-5 kumaş numunelerinin yapısındaki polimer miktarının % 62,5 olduğu görülmüştür. Yıkama sonrasında absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ile ısıya duyarlı özellikleri incelenmiş ve bütün kumaşların en az 5 yıkama sonrası ısıya duyarlı özellik sergilediği, bazı kumaşların ise 10 yıkama sonrasına kadar ısıya duyarlı özelliklerini korudukları belirlenmiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde ise NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve SEM analizleri sonucunda NIPAM monomerinin kumaş yüzeyinde polimerize olduğu sonucuna varılmıştır. Kumaş numunesinin ısıya duyarlı özellikleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen damlatılan suyu absorblama süresi, absorpsiyon kapasitesi, temas açısı ve su buharı geçirgenliği analizleri ile incelenmiştir. Absorpsiyon süresi analiz sonuçlarına göre sıcaklık artışına bağlı olarak kumaş yüzeyinin hidrofob özellik sergilediği ve suyu emme süresinin 4 sn'den 107 sn'ye yükseldiği görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak PNIPAM-KYP kumaş numunesinin absorpsiyon kapasitesi AKÇS değri civarında 29-33 °C aralığında azalırken, temas açısının 30-35 °C aralığında arttığı görülmüştür. Su buharı geçirgenliği analiz sonuçlarına göre PNIPAM-KYP kumaş numunesinin sıcaklığa duyarlı nem yönetimi yapabildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak ısıya duyarlı polimer sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. Aynı zamanda hem emdirme yöntemi hem de kumaş yüzeyinde polimerizasyon yöntemi ile kumaşa ısıya duyarlı özellik kazandırabilmenin mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tezin devamı niteliğinde gerçekleştirilecek araştırmalarda farklı tür ısı/pH duyarlı polimerlerin sentezlenmesi, sentezlenen kumaşların konfor ile ilişkili özelliklerinin yanında farklı fonksiyonel özelliklerinin araştırılması ve farklı hammaddeden mamul kumaşlarda polimerlerin etkisinin incelenmesi planlanmaktadır.



## 6. KAYNAKLAR

- Adiga, S.P., Brenner, D.W. 2012. Stimuli-responsive Polymer Brushes for Flow Control Through Nanopores. *Journal of Functional Biomaterials*, 3, 2, 239–256.
- Agraval, A.K., Jassal, M., Vishnoi, A., Save, N., 2005. Temperature Responsive Fibers With Anisotropic Transitional Behavior, *Journal Of Applied Polymer Science* 95, 681-688.
- Aguilar M.R., Roman J.S., 2014, Introduction To Smart Polymers And Their Applications, Synthesis And Applications, Maria Rosa Aguilar (Ed.), *Smart Polymers And Their Application (1-11)*, Woodhead Publishing, 650s, Spain.
- Alay-Aksoy, S., Genç, E., 2015. Functionalization Of Cotton Fabrics By Esterification Cross-Linking With 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid (BTCA), *Cellulose Chemistry and Technology*, 49 (5-6), 405-413.
- Bao, H., Li, L., Leong, W.C., Gan, L.H., 2010. Thermo-Responsive Association of Chitosan-graft-Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 10666–10673.
- Bashari, A., Hemmatinejad, N., Pourjavadi, A., 2013. Surface Modification Of Cotton Fabric With Dual-Responsive PNIPAMm/Chitosan Nano Hydrogel, *Polymers for Advanced Technologies*.24, 797–806.
- Bikram, M., West, J.L., 2008. Thermo-responsive systems for controlled drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 5, 1077–1091.
- Brahima, S., 2016. pH ve Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Sentezlenmesi Ve İlaç Salım Davranışlarının Modellenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86, Malatya.
- Bulut, Y., Sülar, V., 2015. Kaplama Veya Laminasyon Teknikleri İle Üretilen Kumaşların Genel Özellikleri Ve Performans Testleri, *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 70 (71), 5-16.
- Cai, W., Gupta R.B., 2002. Fast-Responding Bulk Hydrogels with Microstructure, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 169–178.
- Chen,T., Fang ,Q., Zhong , Q., Chen, Y., Wang, J., 2015. Synthesis and Thermosensitive Behavior of Polyacrylamide Copolymers and Their Applications in Smart Textiles, *Polymers*,7, 909-920.
- Crespy, D., Rossi R., 2007. Mini-review Temperature-Responsive Polymers with AKÇS in the Physiological Range and Their Applications in Textiles, *Polymer International*, 56, 1461–1468.

- Crespy, D., Golosova, A., Makhaeva, E., Khokhlov, A.R., Fortunato, G., Rossi, R., 2009. Synthesis and Characterization of Temperature-Responsive Copolymers Based On N- Vincaprolactam and Their Grafting On Fibers, *Polymer International*, 58, 1326-1334.
- Çelik, T., 2012. 4-Metoksifenasil Metakrilat'ın Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atrp) ve Termal Davranışı, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Elazığ.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2017. Synthesis and Characterization Of N-vincaprolactam Based Polymer with Thermoresponsive Moisture Absorption Properties. 16. Ulusal ve 2. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 4-5-6 May 2017, Bursa, Türkiye.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2019. Fabrication of Thermoresponsive Cotton Graft PNIPAM Fabric, *The Journal of The Textile Institute*, 110 (2), 171-178.
- Derkaoui, S., Belbachir, M., Haoue, S., Zeggai, F. Z., Rahmouni, A., Ayat, M., 2019. Homopolymerization Of Methacrylamide By Anionic Process Under Effect Of Maghnite-Na<sup>+</sup> (Algerian MMT). *Journal of Organometallic Chemistry*, 893, 52-60.
- Dong, Q., Luo, C., Li, N., Chi J., Zhang, Q., 2018. Temperature and Recognition Dual Responsive Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(N,N-Dimethylacrylamide) with Adamantyl Side Group, *Materials*, 11, 473; doi:10.3390/ma11040473.
- Erden, S., Yıldız, H., 2009. Karbon Lif İslanabilirliği Ve Yüzey Enerjisinin Plazma Oksidasyonu Yoluyla Değİstirilmesi, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 11-19.
- Ekren H., 2015. Boyarmadde Soğurumu İçin Çapraz Bağlı Terpolimer Sentezi Ve Karakterizasyonu, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, Aydın.
- Evcin, A., Ersoy, B., Uygunoğlu, T., Güneş. İ., 2018. The Effect Of Different Mineral Additives On Non-Wettability And Surface Energy Of Epoxy Floor Coating. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(2), 559-609.
- Fedorczyk, M., Krzywicka, A., Ciecioriski, P., Romanski, J. and Megiel, E., 2019. A Novel Strategy for the Synthesis of Amphiphilic and Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide)-b-Polystyrene Block Copolymers via ATRP. *Polymers*, 11, 1484; doi:10.3390/polym11091484.
- 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 Pharmaceuticallsciences*, 10, 99-107.

- Genç, E., 2016. Tekstil Uygulamaları İçin Fonksiyonel Duvarlı Mikrokapsül Üretimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135s, Isparta.
- Gezgin M., 2012. Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri İle Elde Edilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 57s, İstanbul.
- Golshaei, P., 2017. Poli(N-İzopropilakrilamid)in Poli(Etilenteraftalat) Yüzeyine Doku Mühendisliği Uygulamaları İçin Foto Başlatma Yoluyla Aşılması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145s, Ankara.
- Grainger, S. J. and El-Sayed, M.E.H., 2010. Stimuli-Sensitive Particles for Drug Delivery. Esmail Jabbari and Ali Khademhosseini (Ed.) In Biologically-Responsive Hybrid Biomaterials (171-190), World Scientific, 432s, Singapore.
- Gupta, B., Mishra, S., Saxena, S., 2008. Preparation Of Thermosensitive Membranes By Radiation Grafting Of Acrylic Acid/N-İsopropyl Acrylamide Binary Mixture On PET Fabric, Radiation Physics and Chemistry, 77, 553–560.
- Hengrui Y., 2012. A Smart Temperature Responsive Polymeric System For Textile Materials, Institutü of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Phd Thesis, 185s, Hong Kong.
- Hoogenboom, R. 2014. Temperature-Responsive Polymers: Properties, Synthesis And Applications, Maria Rosa Aguilar (Ed.), Smart Polymers and Their Application (15-43), Woodhead Publishing, 650s, Spain.
- Hu J., B., Liu, W., 2006. Temperature/pH Dual Sensitive N-isopropylacrylamide/Polyurethane Copolymer Hydrogel-grafted Fabrics, Textile Research Journal , 76(11), 853–860.
- Jassal, M., Agraval, A.K., Save, N., 2006. Thermoresponsive Smart Textile, Indian Journal Of Fibre &Textile Research,31, 52-65.
- Jhon, Y.K., Bhat, R.R., Jeong, C., Rojas, O. J., Szleifer, I., Genzer, J. 2006, Salt-Induced Depression of Lower Critical Solution Temperature in a Surface-Grafted Neutral Thermoresponsive Polymer, Macromol. Rapid Commun., 27, 697–701.
- Jian, N., Xu, T., 2014. Cotton-Fabric-Grafted Poly(N-isopropyl acrylamide) Initiated by Ammonium Peroxydisulfate, Journal of Applied Polymer Science, 131, 41193.



- Jiang, C., Wang, Q., Wang T., 2012. Thermoresponsive PNIPAMm-modified Cotton Fabric Surfaces That Switch Between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity, *Applied Surface Science*, 258, 4888– 4892.
- Jocic, D., 2016. Polymer-Based Smart Coatings for Comfort in Clothing, *Tekstilec*, 59(2), 107-114.
- Jocic, D., Tourrette, A., Glampedaki, P., Warmoeskerken M.M.C.G., 2009. Application of temperature and pH responsive microhydrogels for functional finishing of cotton fabric, *Materials Technology*, 24,1.
- Karakoç V., Türkmen, D., Shaikh, H., Bereli, N., Andac, C.A., Denizli, A. 2013, Synthesis and Characterization of Poly(Nisopropylacrylamide) Thermosensitive Based Cryogel, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry.*, 41, 2, 159–166.
- Korkmaz N., Alay Aksoy S., 2016. Enhancing The Performance Properties Of Ester-Cross-Linked Cotton Fabrics Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NPs, *Textile Research Journal*, 86(6), 636–648.
- Kozanoğlu S., 2008. Polymerization And Characterization Of N-Vinylcaprolactam, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, MSc Thesis (75s), Ankara.
- Kozanoğlu, S., Özdemir, T., Usanmaz, A. 2011, Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(N-vinylcaprolactam), *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 48, 467-477.
- Kubo, M., Sone, T., Ohata, M., Tsukada, T., 2018. Synthesis of Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-2-Hydroxyethyl Methacrylate) with Low Polydispersity Using Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 49, 310–315.
- Kulkarni, A., Tourrette A., Warmoeskerken, M., Jocic D., 2010. Microgel-Based Surface Modifying System for Stimuli-Responsive Functional Finishing of Cotton. *Carbohydrate Polymers*, 82, 1306–1314.
- Kuru, A., Alay Aksoy, S., 2014. Cellulose-PEG Grafts From Cotton Waste in Thermo-Regulating Textiles, *Textile Research Journal*, 84, 337–346.
- Lavric, P. K., Warmoeskerken, M.M.C.G., Jocic, D., 2012. Functionalization of Cotton with Poly-NIPAMm/Chitosan Microgel. Part I. Stimuli-Responsive Moisture Management Properties, *Cellulose*, 19: 257–271. DOI 10.1007/s10570-011-9632-x.
- Liu, M., Wen, Y., Song, X., Zhu, J., Li, J., 2019. A Smart Thermoresponsive Adsorption System for Efficient Copper Ion Removal Based on Alginate-G-

Poly(N-isopropylacrylamide) Graft Copolymer, Carbohydrate Polymers 219, 280–289.

Liu, S., Niu, J., Gu, Z., 2009. Temperature-Sensitive Poly(N-tert-butylacrylamide-coacrylamide) Hydrogels Bonded on Cotton Fabrics by Coating Technique. Journal of Applied Polymer Science, 112, 2656–2662.

Liu, B., Hu, J., Meng, Q., 2008. Nonwoven Supported Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)/Polyurethane Copolymer Hydrogel With Antibacterial Activity. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 89B: 1–8, DOI: 10.1002/jbm.b.31180.

Li, Y.Q., Liu, J.Q., 2014. Fabrication of Thermoresponsive Cotton Fabrics Using Oxygen Plasma Graft Polymerization of N isopropylacrylamide, Materials Research Innovations, 18(2), 488 -493.

Lübben, J.F., Keck, A., Kemajou, C.T., Bräuning, M., Frick, J.E. and Melnikov, J., 2017. Functionalization of Textiles with Thermoresponsive Polymers, Journal of Fashion Technology & Textile Engineering, S4, 016.

Madhavan, V., Lichtin, N. N., Hayon, E., 1975. Protonation Reactions of Electron Adducts of Acrylamide Derivatives. A Pulse Radiolytic-Kinetic Spectrophotometric Study, Journal of the American Chemical Society ,97(11), 2989-2995.

Makhaeva, E.E., Tenhu, H., Khokhlov A.R., 1998. Conformational Changes of Poly(vinylcaprolactam) Macromolecules and Their Complexes with Ionic Surfactants in Aqueous Solution. Macromolecules, 31, 6112-6118.

Mori, T., Fukuda, Y., Okamura, H., Minagawa K., Masuda, S., Tanaka M., 2004. Thermosensitive Copolymers Having Soluble and Insoluble Monomer Units, Poly(N-vinylacetamide-co-methyl acrylate)s: Effect of Additives on Their Lower Critical Solution Temperatures, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 42, 2651–2658 .

Oral, G., 2011. Askeri Eğitim Elbisesi Kumaşlarının Yapısal, Mekanik Ve Bazı Haslık Özelliklerinin Araştırılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Denizli.

Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Lotus Etkili Yüzeyler, Tekstil ve Konfeksiyon 1, 287-290 .

Özkahraman B., 2014. Polimerik Hidrojel Ve Mikrojellerin İlaç Salım Uygulamalarında Kullanımı, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 188s, İstanbul.

Palamutcu, S., Keskin, R., Devrent, N., Sengül, M., Haşçelik, B., 2009. Fonksiyonel Tekstiller II : Antimikrobiyal Tekstiller. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3(3), 95-108.

- Pulan, S., 2015. Doğal İçerikli Dokusuz Yüzey Islak Mendillerin Performans Özelliklerinin Karşılaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 145s, Isparta.
- Reyes-Ortega, F., 2014. pH-responsive polymers: properties, synthesis and applications, Maria Rosa Aguilar (Ed.), Smart Polymers And Their Application (45-92), Woodhead Publishing, 650s, Spain.
- Saçak, M., 2010. Polimer Kimyası. Gazi Yayınevi, 525s, Ankara.
- Saçak, M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.
- Sağlam A., 2010. İyon Baskılanmış Poli(N-İzopropilakrilamid-2-Metakrilamidosisstein), P(NIPA-MAC), Isıya Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 89s, Ankara
- Schmuhl, R., Krieg, H.M. and Keizer, K., 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, Water SA, 27(1), 1-7.
- Schmaljohann, D., 2006. Thermo- and pH-Responsive Polymers in Drug Delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, 58, 1655–1670.
- Seeber, M., Zdyrko B., Burtovvy, R., Andruk, T., Tsai, C., Owens, J. R, Korneva, K.G., Luzinov I., 2011. Surface Grafting of Thermoresponsive Microgel Nanoparticles. The Royal Society of Chemistry, DOI: 10.1039/c1sm05924f.
- Shtanko, N., Lequieu, W., Goethals, E. J., Prez, F.E.D., 2003. pH- And Thermo-Responsive Properties of Poly(N-Vinylcaprolactam-co-Acrylic Acid) Copolymers, Polymer International, 52, 1605–1610.
- Silva, R. M. P., Mano, J. F., Reis, R. L., 2007. Smart Thermoresponsive Coatings and Surfaces for Tissue Engineering: Switching cellmaterial boundaries, Trends in Biotechnology, 25, 577–583.
- Soleimani-Gorgani, A., Karami, Z., 2016. The Effect of Biodegradable Organic Acids on the Improvement of Cotton Ink-jet Printing and Antibacterial Activity. Fibers and Polymers, 17 (4), 512-520.
- Song ,K., Lee, J., Choi, S., Kim, J., 2019. Interaction of Surface Energy Components between Solid and Liquid on Wettability, and Its Application to Textile Anti-Wetting Finish, Polymers, 11, 498; doi:10.3390/polym11030498
- Stoica, F., Miller, A. F., Alexander,C., Saiani, A., 2007. Thermo-Responsive PNIPAMm polymers with Hydrophobic Spacers. Macromolecular Symposia,251, 33–40.

- Stular, D, Simončič, B., Tomšič, B., 2017a. Stimuli-responsive Hydrogels for Textile Functionalisation: A Review, *Tekstilec*, 60(2), 76-96 DOI: 10.14502/Tekstilec2017.60.76.
- Stular, D., Tomsic, B., Simoncic, B., Jerman, I., Mihelcic, M., Colovic, M. 2017b. Modification of Cotton Fabric with Temperature/pH Responsive Hydrogel: Influence of Particles Size, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 254, doi:10.1088/1757-899X/254/7/072024.
- Sun P., Li B., Wang Y. , Ma J., Ding D., He, B., 2003. <sup>1</sup>H NMR Studies Of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels Near The Phase Transition. *European Polymer Journal*, 39, 1045–1050.
- Sun, X., Wang, X., Wu, Li, J.S., 2017. Development of Thermosensitive Microgel-Loaded Cotton Fabric For Controlled Drug Release, *Applied Surface Science*, 403, 509–518.
- Şimşek, C., 2016. İlaç İçeren NIPAM Hidrojellerinin Salınım Kinetiğinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 100s, İstanbul.
- Tang, S., Floy, M., Bhandari, R. Sunkara, M., Morris, A.J., Dziubla, T.D., Hilt, J. Z., 2017. Synthesis and Characterization of Thermoresponsive Hydrogels Based on N-Isopropylacrylamide Crosslinked with 4,4'-Dihydroxybiphenyl Diacrylate, *ACS Omega*, 2(12), 8723–8729.
- Tourrette, A., Geyter, N. D., Jovic, D., Morent, R., Warmoeskerken, M.M. C. G., Leys, C. 2009. Incorporation of poly (N-isopropylacrylamide)/chitosan Microgel onto Plasma Functionalized Cotton Fibre Surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 352, 1–3, 126–135.
- Tözüm, M.S., 2014. Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Isı Düzenleme Ve Konfor Özelliklerinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120s, Isparta.
- Uludağ, B., 2014. Isıya Duyarlı Ve Isı Yönetimi Yapabilen Akıllı Tekstillerin Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97, İstanbul.
- Wang, Xiaoling. 2004. Responsive Biomaterial Surfaces. M.S. Thesis. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- Wang X., Hu H., Yang Z., He L., Kong Y., 2014, Smart Hydrogel-Functionalized Textile System With Moisture Management Property For Skin Application, *Smart materials and structures*, 23 (12), 125027.
- Wang, W, Yu W., 2015. Preparation and characterization of CS-g-PNIPAM microgels and application in a water vapour-permeable fabric, *Carbohydrate Polymers*, 127, 11-18.

- Wang, J., Chen, Y., An, J., Xu, K., Chen, T., Müller-Buschbaum, P., Zhong Q., 2017. Intelligent Textiles with Comfort Regulation and Inhibition of Bacterial Adhesion Realized by Cross-Linking Poly(n-isopropylacrylamide-co-ethylene glycol methacrylate) to Cotton Fabrics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 13647–13656. DOI: 10.1021/acsami.7b01922.
- Wang B., Wu X., Li, J., Hao, X., Lin, J., Cheng, D., Lu, Y., 2016. Thermo-sensitive Behavior and Antibacterial Activity of Cotton Fabric Modified with a Chitosan-poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymer Network Hydrogel, *Polymers*, 8, 110; doi:10.3390.
- Wu, J., Jiang, Y., He, J., Zhao, S., Cai, G., Wang, J., 2016a, Thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Polyester Textiles With Switchable Surface Wettability. *Textile Research Journal*, 86(7), 677–684.
- Wu, J. D., Zhang, C., Jiang, D. J., Zhao, S. F., Jiang, Y. L., Cai G. Q., Wang J. P., 2016b. Self-Cleaning Ph/Thermo-Responsive Cotton Fabric With Smart-Control And Reusable Functions For Oil/Water Separation, *RSC Advances*, 6, 24076.
- Wu, Y., Yang, Y., Liu, H., Yao, X., Leng, F., Chen, Y., Tian, W., 2017. Long-term Antibacterial Protected Cotton Fabric Coating by Controlled Release of Chlorhexidine Gluconate From Halloysite Nanotubes, *RSC Advances*, 7, 18917.
- Xiao, M., González, E., Monterroza, A.M., Freya, M., 2017. Fabrication Of Thermo-Responsive Cotton Fabrics Using Poly(Vinylcaprolactam-Co-Hydroxyethyl Acrylamide) Copolymer, *Carbohydrate Polymers*, 174, 626–632.
- Yang, H., Esteves A.C.C., Zhu, H., Wang, D., Xin, J.H., 2012. In-situ study of the structure and dynamics of thermo-responsive PNIPAMm grafted on a cotton fabric, *Polymer*, 53, 3577-3586.
- Ye, Y., Huang, J., Wang, X., 2015. Fabrication Of A Self-Cleaning Surface Via The Thermosensitive Copolymer Brush Of P(NIPAMm-PEGMA), *Applied Materials & Interfaces*, 7, 22128-22136.
- Yılmaz, P., 2017. Isıl Tepki Verebilen Yan Gruplu Kopolimerlerin Sentezi, Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Malatya.
- Yoo, H.S., Hu, Y.S., Kim, E.A., 2000. Effects of Heat and Moisture Transport in Fabrics and Garments Determined with a Vertical Plate Sweating Skin Model, *Textile Research Journal*, 70(6), 542-549.
- Zafar, M., Shaha, T., Rawal, A., Siores, E., 2014. Preparation and characterisation of thermoresponsive nanogels for smart antibacterial fabrics, *Materials Science and Engineering C*, 40, 135–141.

Zhao, B., Brittain, W.J., 2000. Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules, *Progress In Polymer Science*, 25, 677–710.

Zhang, P., She, P., He, J., Xiang, Z., Li, Z., Cao, Y., Zhang, X., 2019. Full-Biodegradable Polylactide-Based Thermoresponsive Copolymer With A Wide Temperature Range: Synthesis, Characterization And Thermoresponsive Properties. *Reactive and Functional Polymers*, 142, 128-133.



## **EK A.**

### **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Sena DEMİRBAĞ GENÇ  
Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1988  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : sena.demirbag@usak.edu.tr

### **Eğitim Durumu**

Lise : Isparta Gürkan Lisesi (Süper), 2006  
Lisans : SDÜ, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 2011  
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014

### **Mesleki Deneyim**

Öğretim Görevlisi : 2017-..... (halen devam ediyor)  
(Uşak Üniversitesi)

### **Yayınlar**

Demirbağ S. ve Alay Aksoy S., 2018. Fabrication of Thermoresponsive Cotton Graft PNIPAM Fabric. The Journal of The Textile Institute. Doi: 10.1080/00405000.2018.1525843.

Altun Anayurt, R. ,Alay Aksoy, S.,Alkan C., Demirbağ, S.,Tözüm M.S., 2018. Development of thermo-regulating fabrics using PCM microcapsules with poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxy ethyl methacrylate) shell and n-alkane core. International Journal of Clothing Science and Technology, Doi: 10.1108/IJCST-09-2017.

Altun Anayurt, R., Alkan C., Alay -Aksoy, S., Demirbağ, S., Tözüm M.S., 2017. Influence of Hydrophilic Comonomer On Thermal Properties Of Polymethylmethacrylate/n-alkanes Microcapsules, Tekstil& Konfeksiyon, 27 (2), 163-172.

- Alay Aksoy, S, Alkan C, Tözüm M.S., Demirbağ, S., Altun Anayurt, R., Ulcay, Y., 2016. Preparation and textile application of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/n-octadecane and n-eicosane microcapsules. The Journal of The Textile Institute. 108(1), 30-41, Doi: 10.1080/00405000.2015.1133128
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2016. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics. Fibers and Polymers, 17(3), 408-417. Doi: 10.1007/s12221-016-5113-z.
- Demirbağ S., Alay Aksoy, S., 2013. İnorganik Madde İlave Edilerek Geliştirilmiş Termal Stabiliteye Sahip Isı Depolama Özellikli Mikrokapsül Üretimi ve Karakterizasyonu. Tekstil ve Mühendis Dergisi, 20(92), 27-35. Doi: 10.7216/130075992013209203.
- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2011. Isı Depolayan Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşların Isı Düzenleme Özelliklerinin Araştırılması. Tekstil ve Mühendis Dergisi, 84, 8-14.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2013. Isı Depolama Özellikli Jelatin-Nanokil/n-Eykosan Mikrokapsüllerin Üretimi Ve Karakterizasyonu. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7(3), 30-36.
- Demirbağ, S., Alkan, C., Alay Aksoy, S., 2018. Polymerization and characterization of N-vinylcaprolactam based thermoresponsive polymers for textile applications. (ETT 2018) 8th International Istanbul Textile Conference, April 14-16, 2018, İstanbul, Turkey.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., Alkan, C., 2017. Synthesis and Characterization Of N-vinylcaprolactam Based Polymer With Thermoresponsive Moisture Absorption Properties. 16. Ulusal ve 2. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 4-5-6 May 2017, Bursa, Türkiye.
- Alay Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2017. Thermal Camera Monitoring of PCMs Upon Heating. Innovative Thermal Energy Storage Materials (INOTES) Symposium and Workshop, March 27-28, Tokat, Turkey.
- Alay Aksoy, S., Demirbağ, S., Tözüm, M.S., 2016. Ameliyathanelerde Cerrahların Konforunu Artırmaya Yönelik Cerrahi Giysi Tasarımı. UİB VIII. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, 12-13 Mayıs, Bursa, Türkiye .
- Demirbağ, S., Aksoy, K., Tözüm, M.S., 2015. Production of Heat Energy Storage PAN/PEG Nanofibers. The 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 October - 1 November, SAREJEVO/Bosnia and Herzegovina.



- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Aksoy, K., 2015. Fabrication of Thermo-regulated PAN/ Myristic asid (MA) Nanofibers by the Electrospinning Process. The 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, , 27 October - 1 November, SAREJEVO/Bosnia and Herzegovina.
- Alay-Aksoy, S., Demirbağ, S., Kayahan, E., Aksoy, K., Tözüm, M.S., 2014. Ev Tekstil Ürünlerinin Fonksiyonelleştirilmesi İçin Kullanılacak Yenilikçi Mikrokapsül Tasarımı. UIB VI. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı'nda sunulan bildiri, 3-4 Nisan, Bursa, Türkiye.
- Sivri, Ç., Aksoy, K., Demirbağ, S., 2013. Production Of Bicomponent Gelatin/Olive Oil Nanofibers for Biomedical Applications Using Coaxial Spinneret. 8th International Conference - TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Alay Aksoy, S., Alkan, C., Tözüm M.S., Demirbağ, S., 2013. Thermoregulating Properties of Cotton Fabrics with Novel Poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid)/n-octadecane Microcapsules. 8th International Conference - TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Korkmaz Memiş, N., Demirbağ, S., Tözüm M.S., Alay Aksoy, S., Sivri, Ç. 2013. Fabrication Of Cross-Linked Gelatin Electrospun Nanofibers Containing Rosemary Oil For Antibacterial Application. 8th International Conference. 8th International Conference-TEXSCI 2013, September 23-25, Liberec, Czech Republic.
- Tözüm, M.S., Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2013. Jelatin/Sodyum Alginat Duvarlı Güzel Koku Maddesi İçeren Mikrokapsül Üretimi. 14.Ulusal ve 1. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 8-10 Mayıs, Bursa, Türkiye.
- Demirbağ, S., Alay Aksoy, S., 2013. Faz Değiştiren Madde İçeren Mikrokapsüllerin Termal Stabilitesini Arttırma Üzerine Bir Araştırma. 14. Ulusal ve 1. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, 8-10 Mayıs, Bursa, Türkiye.
- Özkayalar, S., Alay Aksoy, S., Tözüm, M.S., Demirbağ, S., 2017. Polimetil Metakrilat-ko-metakrilik Duvarlı Isı Depolama Özellikli Mikrokapsüllerin Isıl Dayanıklılığını Arttırmaya Yönelik Araştırma. Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi, 28-29 Eylül, Adana.
- Demirbağ, S., Tözüm, M.S., Yanık, C., Alay Aksoy, S., 2012. Kompleks Koaservasyon Metodu ile Kokulu Mikrokapsül Üretiminde Proses Koşullarının Analizi. II. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 27-28 Eylül 2012, İstanbul.