ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT HİDROJELLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Proje No: 211T153

Prof.Dr. Nilhan Kayaman Apohan
Doç.Dr. Suzan Abdurrahmanoğlu
Özen Doğru

HAZİRAN 2013
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 211T153 numaralı projesi kapsamında desteklendi. Projede 3-(metakriloksi)propil trimetoksisilan ile modifiye edilmiş nanosilika ile takviye edilmiş poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) kriyojelleri sentezlendi. Böylece zayıf mekanik dayanıma sahip olduğu bilinen sıcaklığa duyarlı PNIPA'nın mekanik özellikleri arttırıldı.

Projenin başarıyla sonuçlandırılabilmesi için gerek çalışma koşullarının oluşturulmasında sağladıkları desteklerden gerekse projede çalışan yüksek lisans öğrencime sağladıkları burs olanakları için TÜBİTAK TBAG Başkanlığı'na, projenin yürütülmesi sırasında tüm satın alma işlemlerinde gösterdikleri özverili çalışmadan dolayı M.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı personeline teşekkürlerimi iletmek isterim.

Prof.Dr. Nilhan Kayaman Apohan

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER 3
ŞEKİLLER LİSTESİ 5
TABLOLAR LİSTESİ 7
ÖZET 8
ABSTRACT 9
1. GİRİŞ 10
2. GENEL BİLGİLER 11
2.1. Hidrojellerin Tanımı 11
2.2. Akıllı Hidrojeller 13
2.3. Kriyojeller 14
2.3.1. Kriyojelasyon Tekniği 14
2.3.2. Son Yıllarda Yapılan Kriyojelasyon Çalışmaları 15
3. GEREÇ VE YÖNTEM 16
3.1. Kullanılan Kimyasallar 16
3.2. Kullanılan Cihazlar 19
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri 20
3.3.1. Jellerin Sabit Sıcaklıkta ve Değişen Sıcaklıklarda Şişme Davranışı Testi 20
3.3.2. Mekanik Performans Testleri 21
3.4. Deneysel Çalışmalar 22
3.4.1. Aerosil ® 200 Nanopartiküllerinin Yüzey Modifikasyonu 22
3.4.1.1. Ultrasonik Yöntemle Etanol İçinde Yapılan Modifikasyon Yöntemi 23
3.4.1.2. Aseton ile Yapılan Modifikasyon Yöntemi 23
3.4.1.3. Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Yöntemi 24
3.4.1.4. Toluen ile yapılan ModifikasyonYöntemi 24
3.4.2. Poli(N-İzopropilakrilamid) Klasik Hidrojel Sentezi 24

3.4.3. Poli(N-Izopropilakrilamid) Kriyojel Sentezi 26
3.4.4. MPTMS İçeren Kriyojellerin Sentezi 26
4. BULGULAR 28
4.1. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200'ün Termal Gravimetrik Analizleri (TGA) 28
4.1.1. Ultrasonik Yöntemle Etanol İçinde Yapılan Modifikasyon Yöntemi 28
4.1.2. Aseton İle Yapılan Modifikasyon Yöntemi 29
4.1.3. Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Yöntemi 29
4.1.4. Toluen ile Yapılan Modifikasyon Yöntemi 30
4.2. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200'ün Infrared Spektrumu (FT-IR) 31
4.3. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200'ün Dinamik Işık Saçılımı (DLS) Analizi 32
4.4. Organik-İnorganik Hibrit Jellerin Şişme Testi ve Karakterizasyonu 34
4.4.1. Sabit Sıcaklıkta Zamana Bağlı Şişme Testi 34
4.4.2. Sıcaklık Değişimlerine Bağlı Şişme Testi 35
4.4.3. MPTMS İçeren Kriyojellerin Şişme Testi 37
4.5. Organik-İnorganik Hibrit Jellerin Denge Şişme Testi ve Jel İçeriği Testi 40
4.5.1. Denge Şişme Testi 40
4.5.2. Jel İçeriği Testi 41
4.6. Organik-İnorganik Hibrit Kriyoellerin ESEM Görüntüleri 41
4.7. Kriyojellerin Termal Gravimetrik Analizi 45
4.8. Kriyojellerin Mekanik Performans Testleri 46
4.8.1. PNIPA Kriyojelinin Deformasyon Eğrileri 46
4.8.2. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.005 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 50
4.8.3. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.01 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 54
4.8.4. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.02 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 58

4.8.5. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.005 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 62
4.8.6. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.01 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 66
4.8.7. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.02 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri 70
4.9. Kriyojellerin Basma Modülleri 74
5. SONUÇLAR 75
6. REFERANSLAR 76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1 - Polimerik Jelin Şematik Gösterimi 11
Şekil 1.2 - Su İçerisinde Polimer Ağının Şişme Prosesi 13
Şekil 2 - Aerosil ®200 nanosilika modifikasyon şeması 23
Şekil 3 - Ultrasonik yöntemle etanol içinde yapılan modifikasyon sonrası modifiye ve modifiye edilmemiş silikanın çakıştırılmış TGA termogramları 28
Şekil 4 - Aseton ile yapılan modifikasyon sonrası TGA Termogramı 29
Şekil 5 - Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Sonrası TGA Termogramı 30
Şekil 6 - Toluen ile Yapılan Modifikasyon Sonrası TGA Termogramı 30
Şekil 7.1 - Toluen Yapılan Modifikasyon Sonrası FT-IR Spekturumu 31
Şekil 7.2 - Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Nanosilika Partiküllerine ait çakışık FT-IR Spektrumu 32
Şekil 8.1 - MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil ®200'ün sayıca boyut dağılım eğrisi 33
Şekil 8.2 - MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil ®200'ün DLS ölçüm verileri 33
Şekil 9.1 - Hidrojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafiği 34
Şekil 9.2 - Kriyojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafikleri 35
Şekil 10.1 - Hidrojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği 36
Şekil 10.2 - Kriyojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği 37
Şekil 11.1 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafiği 38
Şekil 11.2 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği 39
Şekil 12 - Organik-İnorganik Hibrit Kriyojellerin ESEM görüntüleri (a) M)(b) M+0.005 MPTMS+A (c) M+0.01 MPTMS+A (d) M+0.02 MPTMS+A (e) M+0.005 MPTMS+mA (f) M+0.01 MPTMS+mA (g)M+0.02 MPTMS+mA 45
Şekil 13 - Kriyojellerin Termogravimetrik Analizi 46
Şekil 14.1 - M kodlu Kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği 47
Şekil 14.2 - M kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği 48
Şekil 14.3 - M kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 49
Şekil 14.4 - M kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 50
Şekil 15.1 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği 51
Şekil 15.2 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği 52
Şekil 15.3 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 53

Şekil 15.4 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 54
Şekil 16.1 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği 55
Şekil 16.2 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği 56
Şekil 16.3 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress- Lamda Grafiği 57
Şekil 16.4 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress- Lamda Grafiği 58
Şekil 17.1 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği 59
Şekil 17.2 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği 60
Şekil 17.3 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 61
Şekil 17.4 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 62
Şekil 18.1 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği 63
Şekil 18.2 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği 64
Şekil 18.3 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 65
Şekil 18.4 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 66
Şekil 19.1 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-%Deformasyon Grafiği 67
Şekil 19.2 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği 68
Şekil 19.3 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 69
Şekil 19.4 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 70
Şekil 20.1 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-%Deformasyon Grafiği 71
Şekil 20.2 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği 72
Şekil 20.3 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği 73
Şekil 20.4 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği 74

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1 - Hidrojel Üretiminde Doğal Polimer Olarak Kullanılan Sentetik Monomerler 12
Tablo 2 - Hidrojel Formülasyonları "Toplam Çözelti Hacmi 10 mL" 25
Tablo 3 - Kriyojel Formülasyonları " Toplam Çözelti Hacmi 10 mL" 26
Tablo 4 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Formülasyonu "NIPA:4.41mmol, MBA:0.55mmol, APS:0.175mmol,TEMED:%25, Toplam Çözelti Hacmi: 10mL." 27
Tablo 5 - Kriyojellerin Denge Şişme Yüzdesi 40
Tablo 6 - Kriyojellerin Jel İçerikleri 41
Tablo 7 - MPTMS içeren Kriyojellerin Basma Modülleri 75

ÖZET

Dış ortam koşullarına duyarlı cevap verebilen akıllı polimerik malzemeler son yıllarda artan bir ilgiyle araştırmalara konu olmaktadır. Dış ortam koşullarındaki küçük değişikliklere hacimsel geçişler ile tepki göstermelerinin yanı sıra yapılarında gerçekleşen bu makroskopik değişimlerin tersinir olması bu malzemeleri üstün kılan özellikleridir.

Sıcaklık değişimi, polimer sistemlerinde en çok kullanılan fiziksel değişimdir. Sıcaklık değişimleri sadece kontrol kolaylığı sağlamanın yanı sıra in vitro ve in vivo olarak da uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Sıcaklığa duyarlı faz geçişi gösteren polimerler arasında en sık kullanılan poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA)'in alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) 32°C'dir. Bu sıcaklığın altında hidrofilik olan PNIPA, bu sıcaklığın üzerinde ise hidrofobik özellik taşımaktadır. Sahip olduğu bu eşsiz özellik nedeni ile de biyomoleküllerin ayrılmasında, ilaç salınım sistemlerinde ve hücre adhezyonlarının kontrolünde, hızlı cevap veren yüzeyler oluşturmak için sıklıkla kullanılmaktadır.

Akıllı jeller, uyarana karşı hızlı tepki göstermelerine rağmen zayıf mekanik mukavemete sahiptirler. Monomer ve başlatıcı içeren reaksiyon çözeltisinin donma sıcaklığının altında gerçekleştirilmesi olarak tanımlanan kriyojelasyon yöntemi ile sentezlenen jeller, makro gözenekli, daha hızlı cevap veren ve daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Organik-inorganik hibrit hidrojeller ise sahip oldukları üstün mekanik özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahiptir.

Bu projenin amacı sıcaklığa duyarlı poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPA) hidrojellerinin mekanik dayanımını arttırmak ve aynı zamanda çevresel uyarılara daha hızlı cevap vermesini sağlamaktır. Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde 3-(metakriloksi)propil trimetoksisilan (MPTMS) ile Aerosil®200 nanosilika yüzeyi modifiye edildi. İkinci bölümünde ise modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş nanosilika içeren PNIPA kriyojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Modifiye edilmiş nanosilikaların modifikasyon verimi Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile, partikül boyutu ise Dinamik Işık Saçılımı (DLS) metodu ile belirlendi. Jeller morfoloji,şişme oranı, ve mekanik özeliklerine göre karakterize edildi. Modifiye nanosilika katkısıyla jellerin mekanik özellikleri arttı.

Anahtar kelimer: N-isopropilakrilamid, kriyojel, hidrojel, nanosilika

ABSTRACT

Smart polymeric materials, which exhibit response to external stimuli, have gathered a great interest in recent years. The characteristic feature that actually makes them ‘‘smart’’ is their ability to respond to very slight changes in the surrounding environment. The uniqueness of these materials lies not only in the fast macroscopic changes occurring in their structure but also these transitions being reversible.

Temperature is the most widely used physical stimulus in environmentally responsive polymer systems. Not only is the change in temperature relatively easy to control, but also it is readily applicable both in vitro and in vivo. The most extensively studied thermo-responsive polymer is poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), which exhibits a lower critical solution temperature (LCST) of about 32°C in an aqueous medium. It assumes a swelled coil structure (hydrophilic state) below the LCST and a collapsed globular structure (hydrophobic state) above the LCST. Because of this unique property, it has been widely used in the preparation of stimuli-responsive surfaces for controlling cell adhesion, separation of biomolecules, and drug delivery.

Smart gels, despite the poor mechanical strength have to react quickly to stimuli. If the temperature is below zero during the synthesis of gels of this process is called ‘’cryogelation’’. Gels synthesized in this way, will possess macro-porous, fast responsive and have high degree of toughness. Organic-inorganic hybrid hydrogels have an important place due to their superior mechanical properties.

In this project, we aimed to synthesize mechanically improved and fast responsive temperature-sensitive PNIPA hydrogels. Hence, in the first part of the study Aerosil ®200 nanosilica surface modified with 3 - (methacryloxy) propyl trimethoxysilane (MPTMS) and the second part temperature-sensitive nanocomposite hydrogels synthesized by free radical polymerization in the existence of organically modified Aerosil ®200. The yield of modified nanosilica modification were determined by Thermogravimetric Analysis (TGA) and the particle size distribution of modified nanosilica particles were investigated by dynamic light scattering technique (DLS). Morphological, mechanical and swelling behaviors were investigated. Mechanical strength was increased by addition of modified nanosilica.

Key words: N- isopropylacrylamide, cryogel, hydrogel, nanosilica

1. GİRİŞ

Polimerik jeller, sıradan malzemelerden birçok açıdan farklı olan ilginç malzemelerdir. Karakteristik olarak örneğin kararlı bir şekil, kuvvet altında direnç vb. katı malzeme özelliklerine sahip olmalarına rağmen kuru boyutlarından çok daha fazla çözücü absorbe ederek şişerler ve kuvvet altında lineer elastik özellik gösterirler. Jelin en önemli bileşeni sıvıdır. Polimer ağ sıvıyı içinde tutarken sıvı da ağ yapının büzülmesini önler [1].

Hidrojeller, sıcaklık, elektrik ya da manyetik alan gibi fiziksel değişimler karşısında hacim ve/veya şekil değiştirebilme yeteneğine sahip akıllı polimerlerdir. Dış ortam koşullarına tepki göstermenin yanı sıra yapılarında gerçekleşen bu makroskopik değişimlerin tersinir olması bu malzemeleri üstün kılan özelliklerdir [2].
Hidrojellerin bu özellikleri son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı biyomedikal malzemeler, doku mühendisliği, membran filtrasyonu, biyosensörler, hücre analizleri, akıllı yüzeyler, kişisel hijyen ürünleri ve kontrollü ilaç salınımı gibi birçok alanda uygulamalarını görmek mümkündür [3].

Akıllı jeller, uyarana karşı hızlı tepki göstermelerine rağmen zayıf mekanik mukavemete sahiptirler. Farklı nanoparçacıkların yapıya katılması ile jeller farklı özellikler kazanırlar. Manyetik parçacıklar eklenerek manyetik özellikte jeller elde edilirken, kil katılmasıyla farklı mekanik ve adsorpsiyon özellikleri artmış jeller sentezlenir. Monomer ve başlatıcı içeren reaksiyon çözeltisinin donma sıcaklığının altında gerçekleştirilmesi olarak tanımlanan kriyojelasyon yöntemi ile sentezlenen jeller, makro gözenekli, daha hızlı cevap veren ve daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir [4]. Organik-inorganik hibrit hidrojeller ise sahip oldukları üstün mekanik özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Bu hidrojeller inorganik ve organik yapıyı bir arada içermektedir.

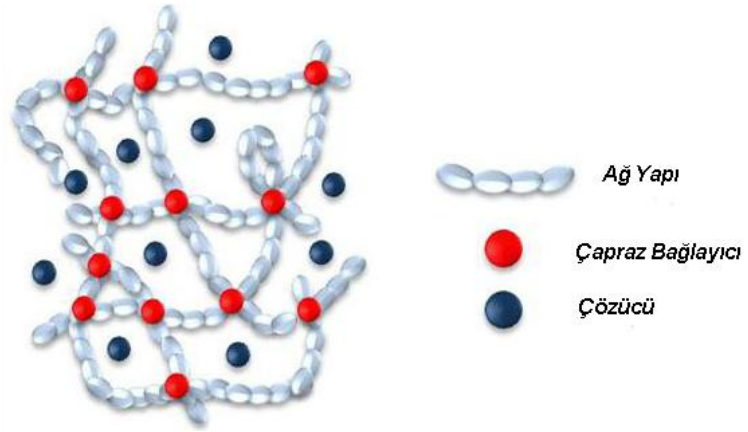
Bu projede kriyotropik jelleşme tekniği (kriyojelasyon) ile sıcaklığa duyarlı süper makro-gözenekli hidrojeller sentezlendi. Makro-gözenekli yapıdaki jellerin dış ortam şartlarındaki değişimlere daha hızlı cevap verme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Kriyojelasyon tekniğinde, reaksiyon çözeltisinin donma sıcaklığının altında bir sıcaklıkta jelleşme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıkta, oluşan donmuş bölgelerin arasındaki mikrokanallarda yüksek monomer ve başlatıcı konsantrasyonu ile gerçekleşen reaksiyonla oluşan jellerde, oda sıcaklığına getirildiğinde donmuş bölgelerin erimesiyle oluşan

boşluklar makrogözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Projede kriyojellerin mekanik dayanımını arttırmak amacıyla 3-(metakriloksi)propil trimetoksisilan ile Aerosil® nanosilika yüzeyi modifiye edildi ve NIPA esaslı jel formülasyonuna katılarak organik-inorganik hibrit kriyojeller sentezlendi. Nanometre boyutlarındaki inorganik silika partikülleri organik polimer yapı içerisinde fiziksel çapraz bağ gibi davranmaktadır. Organik ve inorganik fazlar arasındaki bu fiziksel bağlar ve kimyasal etkileşim, hibrit sistemin kararlılığını kontrol etmektedir. Yüksek homojeniteye sahip olmaları nedeniyle bu jeller, klasik kimyasal çapraz bağlı hidrojellere göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Çalışmada modifiye partiküller homojen olarak sistemde dağıtıldıktan sonra, jel ağ yapısını oluşturan polimer zincirine kovalent bağlar ile katıldı. Jelleşme reaksiyonları kriyojelasyon yöntemi ile yapılarak makro boyutlarında gözenekler içeren organojeller sentezlenmiş olup, bu jellerin gerek üstün mekanik özellikler gösterdikleri ve gerekse dışarıdan gelen uyarılara çok hızlı cevap verdikleri saptandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidrojellerin Tanımı

Hidrojeller çapraz bağlı ve üç boyutlu hidrofilik polimer ağ yapılarıdır. Hidrojeller suda çözünmeyip, kendi ağırlıklarının %20-100 katı kadar suyu yapılarında tutabilirler.



Şekil 1 - Polimerik Jelin Şematik Gösterimi

Hidrojeller doğal ya da sentetik polimerler kullanılarak yapılabilirler [5] . Doğal polimerler biyouyumluluk, biyobozunurluk, ve biyolojik olarak birçok avantajlı özelliğe sahip olmasına

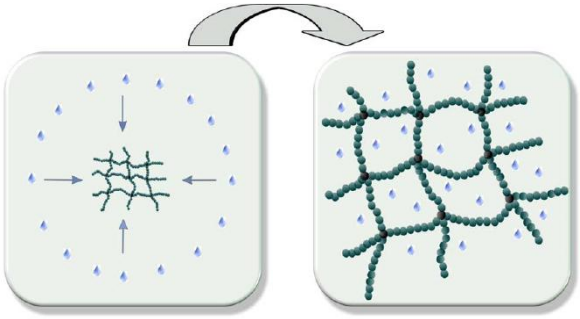
rağmen zayıf mekanik özellik gösterirler. Diğer taraftan sentetik polimerler ise genellikle doğal polimer özellik gösterebilmek üzere modifiye edilebilirler. Hidrojel üretiminde doğal polimer olarak kullanılan sentetik monomerler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 - Hidrojel Üretiminde Doğal Polimer Olarak Kullanılan Sentetik Monomerler

Doğal Polimer	Sentetik Polimer
Kitosan	Hidroksietil metakrilat (HEMA)
Alginat	N-(2-hidroksipropil)metakrilat (HMPA)
Fibrin	N-vinil-2-pirolidon(NVP)
Kolojen	N-isopropilakrilamid (NIPA)
Jelatin	Vinilasetat (VAc)
Hyaluronik Asit	Akrilik Asit (AA)
Dekstran	Metakrilik Asit (MAA)
	Poli etilen glikolakrilat/metakrilat (PEGA/PEGMA)
	Poli etilen glikol diakrilat/dimetakrilat (PEGDA/PEGDMA)

Hidrojellerin biyomedikal uygulamalarına ait ilk rapor 1960 yılında Wichterle ve Lim tarafından yapılmıştır. Poli(2-hidroksietilmetakrilat)'ın sentetik olarak biyo-uyumlu olduğunu bildirmişler ve bu tarihten sonra hidrojeller biyomedikal uygulamalarda geniş bir yer tutmuştur [6].

Hidrojeller, fazla su içine yerleştirildiğinde üç boyutlu yapısını koruyarak şişerler. Şekil 1.2'de su içerisinde şişmiş jellerin ağ yapısı görülmektedir.



Şekil 1.2 - Su İçerisinde Polimer Ağının Şişme Prosesi

2.2. Akıllı Hidrojeller

Dış ortam koşullarına duyarlı ve cevap verebilen akıllı polimerik malzemeler son yıllarda artan bir ilgiyle araştırmalara konu olmaktadır. Bu polimerler "*uyarı-cevap polimerleri (stimuli responsive)*" veya "*akıllı jeller*" olarak adlandırılmaktadırlar. Dış ortam koşullarındaki küçük değişikliklere hacimsel geçişler ile tepki göstermelerinin yanı sıra yapılarında gerçekleşen bu makroskopik değişimlerin tersinir olması bu malzemeleri üstün kılan özellikleridir [7,8].

Uyarana göre hidrojeller aşağıda açıklandığı gibi çeşitlilik gösterirler:

İ. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklık değişimleri ile hidrojeller geri dönüşümlü olarak şekil ya da hacimsel olarak değişim gösterirler. Bu hidrojeller Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı (LCST) altında şişme davranışı gösterirken bu sıcaklığın üzerinde polimer ağı hidrofobik özellik göstererek büzülürler [9].

ii. pH Değişimlerine Duyarlı Hidrojeller

Bütün pH' duyarlı jeller yapısında asidik ya da bazik grup içerirler ve pH değişimlerine proton alarak ya da proton vererek cevap verirler[10].

iii. Elektriksel Alan Değişimlerine Duyarlı Hidrojeller

Bazı jeller elektriksel alan altında sahip oldukları iyonların göç etmesi ve bu iyonların tekrar dağılması şeklinde elektriksel alana karşı tepki gösterirler [11].

Sahip oldukları eşsiz özellikleri nedeniyle hidrojellerin teknolojik ve bilimsel alanda oldukça geniş uygulama alanları vardır. Sentetik ya da doğal hidrojellerin özellikle doku mühendisliğinde hücrelerin kapsüllenmesi son yıllarda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur [12-14]. Ayrıca kontollü ilaç salınımı, biyosensör, biyoayırma, kontak lens, plastik cerrahi gibi biyoteknoloji ve tıp alanında birçok uygulama alanında önemli bir rol oynamaktadır [15-17].

2.3. Kriyojeller

2.3.1. Kriyojelasyon Tekniği

Bu teknik deniz suyunun buzu, deniz suyundan daha tuzludur temeline dayanır. Bilindiği gibi deniz suyunun buzu hekzagonal buz kristallerinden oluşur ve içerisinde tuz, biyolojik organizmalar gibi çeşitli kirlilikler içerir. Bu kirlilikler buz kristali dışında sıvı kanalları arasında sıkışıp kalırlar [18,19]. Doğal olarak monomer çözeltisini dondurulsa buz kristallerinin arasında sıvı kanallarında monomer konsantrasyonu artar ve polimerizasyon sadece bu kanalarda gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra buz eritilince buz kristallerinin yerinde gözenekli bir mikro yapı elde edilmiş olur [20-22].

Kriyojelasyon prosesinin karakteristik özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [23] :

1) Reaksiyon karışımını içeren bileşenler çözücü sıcaklığının birkaç derece altına soğutulur. Soğutulmuş sistem katı blok gibi görünse de içerisinde heterojen sıvı mikro kanallar içerir.
2) Bu mikro kanallarda jel oluşturan bileşenlerin konsantrasyonu artar. Bu donmamış mikro kanallarda konsantrasyon artar.
3) Donmuş çözücü kristalleri gözenek oluşmasına sebep olur. Jel eritildiği zaman bu kristaller boşluklar oluşturur. Böylece makrogözenekli jeller elde edilir. Çözücü bu gözeneklere dolar.

4) Sistem dondurulduğu zaman çözücü kristalleri diğer kristallerle karşılaşarak büyürler. Eritildikten sonra bu kristaller jelin içerisinde boşluklar bırakarak gözenekleri oluştururlar. Gözeneklerin şekli ve boyutu, başlangıç bilieşenlerinin konsantrasyonu ve kriyojenik şartlar gibi birçok faktöre bağlıdır.
5) Kriyojel polimer fazında polimer zincirlerinin arasında mikrogözeneklere sahiptir. Bu nedenle kriyojeller heterofaz ve heterogözenekli yapılarının ikisini de içerir.

2.3.2. Son Yıllarda Yapılan Kriyojelasyon Çalışmaları

Son yıllarda makrogözenekli hidrojeller elde edilmesi için kriyojelasyon tekniği kullanılması oldukça ilgi çeken bir yöntem olmuştur.

Zhang and Chu tarafından organik solvent (dimetilsülfoksit, DMSO) içerisinde farklı sıcaklıklarda (37, 22, 0.5 ve -20 °C) gerçekleştirilen polimerizasyon rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düşük sıcaklıklarda yani 0.5 ve -20 °C' de yapılan kriyo-PNIPA kriyojellerin geleneksel yöntemlerle hazırlanmış olan hidrojellere göre mikro yapısının daha düzenli ve daha gözenekli olduğu gözlenmiştir [24].

Igor Yu. Galaev ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada ise PNIPA kriyojellerinin farklı çapraz bağlama ajanları kullanarak polimerleşmesi incelenmiştir. Bu ajanlar farklı tipte bis-akrilik bileşikleri olan N-N'-metilenbisakrilamid (MBAA) ve dimetakrilat-tirozin-lizin-tirozin (DMTLT)' dir. Elde edilen kriyojelin farklı gözenek yapısında ve morfolojisinde olduğu gözlenmiştir [25].

Kumar ve ekibinin yapmış olduğu bir başka çalışmada ise -12 °C'de ve ortam sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda yapılan NIPA jellerinin özellikleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre sıfırın altında sentezlenen kriyojellerin daha elastik olduğu görülmüştür. Ayrıca kriyojellerin elastikiyetine monomer konsantrasyonunun fazla olmasının olumsuz bir etki yarattığı gözlemlenmiştir [26].

Binyang Du ve arkadaşları bir çalışmasında; poli[N-izopropilakrilamid-ko-3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat]kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Ardından kopolimer üzerindeki alkoksisilan fonksiyonları sol-jel tekniği ile hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarına sokularak çapraz bağlar oluşturulmuştur. Bu metodla sentezlenen hidrojellerin yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çapraz bağ oranının ve sıcaklığın

hidrojelin viskoelastik ve şişme özelliklerine önemli etkisi bulunduğu yapılan deneylerle kanıtlanmıştır [27].

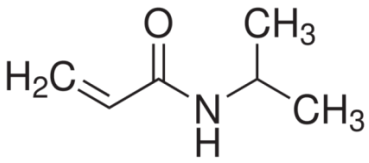
Organik-İnorganik hibritler sahip oldukları üstün mekanik özellikleri nedeni ile ilgi çekmektedir. Bu nedenle zayıf mekanik özelliklere sahip olan sıcaklığa duyarlı NIPA polimerinin mekanik özellikleri inorganik bileşikler katılarak geliştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda silika ya da modifiye silika içeren jellerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğunu bildirilmiştir [28-29].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

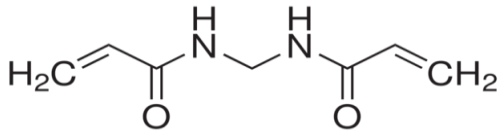
Sentez sırasında kullanılan kimyasalların saflığının yüksek olması nedeniyle reaksiyonlarda doğrudan kullanılmışlardır.

N-izopropilakrilamid (NIPA)



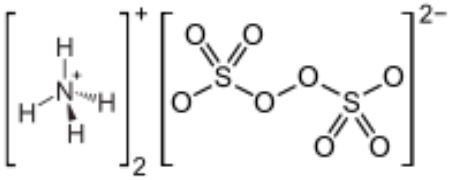
Sağlandığı firma	ALDRICH
Kapalı formülü	$C_6H_{11}NO$
Saflık	% 97
Erime noktası sıcaklığı(°C)	62°C
Molekül ağırlığı (M_w)	113.16
Temin ediliş şekli	Katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

N,N'–Metilenbisakrilamid (MBA)



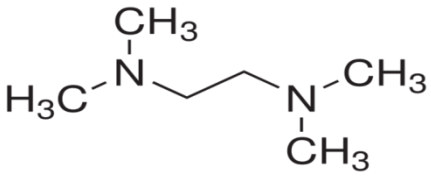
Sağlandığı firma	ALDRICH
Kapalı formülü	$C_7H_{10}N_2O_2$
Saflık (%)	≥ 99.5
Erime noktası sıcaklığı(°C)	>300°C
Molekül ağırlığı (M_w)	154.17
Temin ediliş şekli	Katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Amonyumpersülfat (APS)



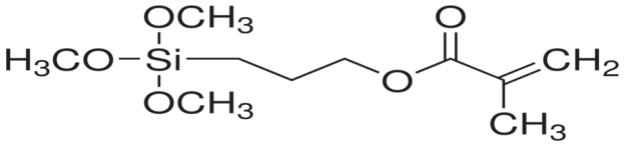
Sağlandığı firma	SIGMA
Kapalı formülü	$(NH_4)_2S_2O_8$
Saflık (%)	**≥98%**
Erime noktası sıcaklığı(°C)	120 °C
Molekül ağırlığı (M_w)	228.20
Temin ediliş şekli	Katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

N,N,N′,N′-Tetrametiletilendiamin (TEMED)



Sağlandığı firma	SIGMA
Kapalı formülü	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$
Saflık (%)	≥ 99.5
Yoğunluk (g/mL)	0.775
Kaynama noktası sıcaklığı(°C)	120 - 122
Molekül ağırlığı (M_w)	116.21
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Metakriloksipropiltrimetoksisilan (3-(Trimetoksisilil)propilmetakrilat) (MPTMS)



Sağlandığı firma	ALDRICH
Kapalı formülü	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Saflık (%)	98
Yoğunluk (g/mL)	1.045 g/mL
Kaynama noktası sıcaklığı(°C)	190
Molekül ağırlığı (M_w)	248.35
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Aerosil® 200

Sağlandığı firma	Evonik Degussa
Kapalı formülü	SiO_2
Saflık (%)	≥ 99.5
Yüzey alanı (m^2/g)	200
Erime noktası sıcaklığı(°C)	1610°C
Molekül ağırlığı (M_w)	248.35
Temin ediliş şekli	Katı

Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Destile Su

Sağlandığı firma	-
Kapalı formülü	H2O
Yoğunluk (g/cm3)	1
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	100
Molekül ağırlığı (M_w)	18.01
Temin ediliş şekli	Sıvı

GAZLAR: Azot Gazı

Sağlandığı firma	HABAŞ
Kapalı formülü	N_2
Yoğunluk (g/cm3)	0,001251
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-210
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	-195
Molekül ağırlığı (Mw)	28
Temin ediliş şekli	Gaz
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrometresi

Modifikasyon edilmiş nanosilikaların infrared spektrumu Perkin Elmer 100 FT-IR Specktrometer marka cihaz ile yapıldı.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Modifikasyon edilmiş nanosilikaların termal analizi Perkin Elmer STA 6000 Smultaneous Thermal Analyzer marka cihaz ile yapıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hibrit hidrojel örneklerin yüzey görüntüleri FEI-Philips XL30 ESEM-FEG marka mikroskop cihazı ile altın kaplama yapılarak düşük vakum altında çalışılarak elde edilmiştir.

Dinamik Işık Saçınımı (DLS): Modifikasyon edilmiş nanosilikaların partikül boyutu analizi Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer marka cihaz kullanılarak yapıldı.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı

Hibrit kriyojel örneklerinin mekanik ölçümleri Zwick-Roell BDO-FB0.5TH marka cihaz ile yapıldı.

Liyofilizatör

Hibrit kriyojel örnekler Christ Alpha 1-2 LD Plus cihaz kullanılarak kurutuldu.

Ultrasonik Karıştırıcı

Modifikasyon ve Hibrit jellerin sentezinde iyi dispersiyon elde etmek için Bandelin Sknorex marka ultrasonik cihazı kullanıldı.

İnkübatör

Sıcaklığa bağlı deneyler için Nüve EN 025 - 055 – 120 marka inkübatör kullanıldı.

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Jellerin Sabit Sıcaklıkta ve Değişen Sıcaklıklarda Şişme Davranışı Testi

- *Sabit Sıcaklıkta Şişme Davranışı*

Liyofilizatörde kurutulan, suda şişmiş organik-inorganik hibrit hidrojellerin sabit sıcaklıkta ve su içindeki şişme davranımları, zamana bağlı kütle değişim eğrileri ile gravimetrik ölçümlerle izlendi ve denge şişme oranları saptandı. Ölçümler 25 ºC de sabit sıcaklıkta yapıldı. Jellerin şişme dereceleri ile ilgili eşitlikler aşağıda ifade edilmiştir:

Hacimce şişme oranı q_v = *(Şişmiş jel çapı/Kuru jel çapı)*^{3}

$q_v = (D_ş/D_d)^3$

Hacimce bağıl şişme oranı V_{rel} = *(Şişmiş jel çap/Sentez sonrası jel çapı)*^{3}

$V_{rel} = (D_ş/D_{sen})^3$

Şişmiş jeldeki polimer hacim kesri $n^2 = 1 / q_v$

Ağırlıkça şişme oranı q_w = *Şişmiş jel ağırlığı/Kuru jel ağırlığı*

$q_v = m_ş/m_d$

Ağırlıkça bağıl şişme oranı m_{rel} = *Şişmis jel ağırlığı/Sentez sonrası jel* ağırlığı

$m_{rel} = m_ş/\boldsymbol{m_{sen}}$

- *Sıcaklık Değişimlerine Bağlı Şişme Testi*

  Liyofilizatörde kurutulan, suda şişmiş organik-inorganik hibrit hidrojeller inkübatör içerisinde artan sıcaklıkta ve su içindeki şişme davranışları, zamana bağlı kütle değişim eğrileri ile gravimetrik ölçümlerle izlendi ve denge şişme oranları saptandı. Ölçümler 25 °C ile 40 °C arasında yapıldı.

3.3.2. Mekanik Performans Testleri

Kriyojellerin mekanik testleri tek eksenli sıkıştırma deneyi ile 1 mm / dk sıkıştırma hızıyla yapılmıştır. Tüm mekanik ölçümler oda sıcaklığında ve yaklaşık 10 mm uzunluğunda silindir şeklindeki liyofilize edilmiş kuru kriyojellere uygulandı.

Kriyojele etkiyen sıkıştırma kuvveti – deformasyon grafikleri ve elastik modül değerleri, test sonuçları dataları kullanılarak True Stress (σ) ve Lamda (λ) hesaplandı. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı [30].

True Stress (σ_{true}) $(\sigma_{true})= (\sigma_{nom})x\ \lambda$

(σ_{nom}) nominal stress, λ deformasyon oranıdır.

Deformasyon λ, (l/l_0)

$\lambda = 1-(A/100)$

$A=(1-l/l_0)x100$

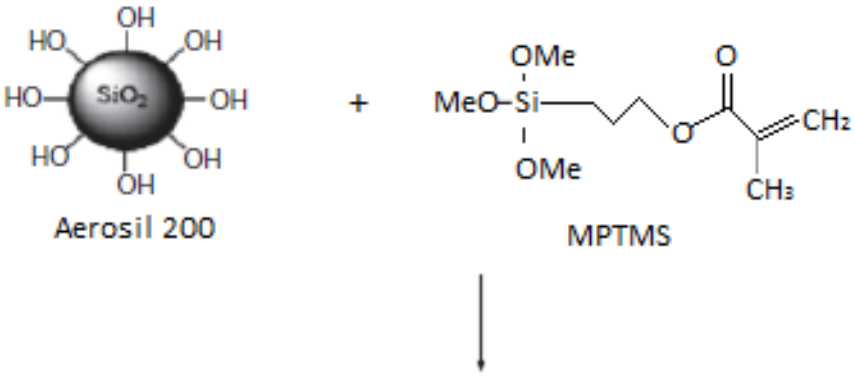
3.4. Deneysel Çalışmalar

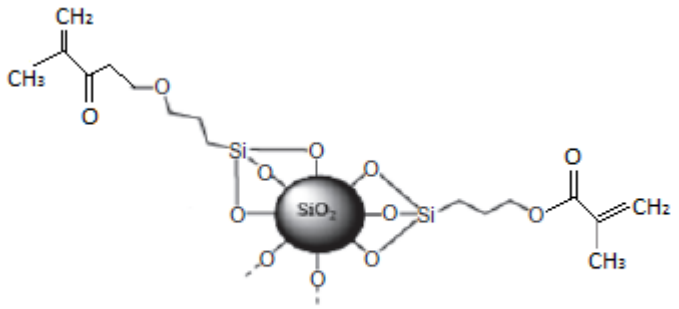
Yapılan deneysel çalışmalar genel olarak şu şekilde sıralanabilir;

- Aerosil® 200 Nanopartiküllerinin Yüzey Modifikasyonu
- Sıcaklığa Duyarlı Klasik hidrojel ve Kriyojel Sentezi
- Organik-İnorganik Hibrit Jellerin Şişme Testi ve Karakterizasyon
- Kriyojellerin Mekanik Performans Testleri

3.4.1. Aerosil ® 200 Nanopartiküllerinin Yüzey Modifikasyonu

Aerosil ®200 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (MPTMS) ile yapıldı.





Şekil 2 - Aerosil ®200 nanosilika modifikasyon şeması

Çalışmada yüzey modifikasyonu için dört farklı metot denendi:

3.4.1.1. Ultrasonik Yöntemle Etanol İçinde Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Aerosil®200 nanopartikülleri 120 °C' de bir gün azot atmosferinde bekletildi ve bu atmosferde soğutuldu. Elde edilen kuru nanosilika partiküllerinden 1 g alındı ve 50 mL kuru etanolde ultrasonik banyo kullanılarak dağıtıldı. Daha sonra ultrasonik banyoya buz atıldı ve silika - etanol karışımına 0.2 g MPTMS damla damla eklendi. Sistem 1 saat daha karıştırıldı. Elde edilen süspansiyon santrifüj yöntemi kullanılarak çöktürüldü. Etanol ile yıkanarak tekrar çöktürüldü. Elde edilen modifiye nanosilikalar 12 saat 60 °C' de vakum altında kurutuldu. Termal gravimetrik analiz ile karakterize edildi [31].

3.4.1.2. Aseton ile Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Silika nanopartikülleri 140 °C' de 1 saat azot atmosferinde fiziksel olarak absorplanan suyu uzaklaştırmak için kurutuldu ve bu atmosferde soğutuldu. 2.5 g kuru nanosilika ve 150 mL aseton üç boyunlu balona konuldu. Azot atmosferinde 57 °C' de 30 dk hızlıca karıştırıldı. 0.037 g maleik anhidrit eklendi. 0.5 g MPTMS damla damla sisteme ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat reflüks edildi. Daha sonra sistem oda sıcaklığında soğutuldu. Modifiye nanopartiküller santrifüj yöntemi ile çöktürüldü. Aseton ile yıkandı ve tekrar çöktürüldü. 50 °C' de 24 saat vakum altında kurutuldu**.** Termal gravimetrik analiz ile karakterize edildi [32].

3.4.1.3. Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Silika nanopartiküller 120 °C' de bir gün azot atmosferinde bekletildi ve bu atmosferde soğutuldu. İlk olarak kuru nanosilika partiküllerinden 1 g alındı ve etanol-su (4:1 v/v) karışımında ultrasonik banyoda partiküller dağıtıldı. Bu arada 0.2 g MPTMS %80 etanol ve %20 su çözeltisi içerinde oda sıcaklığında 1saat ve asetik asitle pH'ın 4-5 aralığında olması sağlanarak karıştırıldı. Amaç trifonksiyonel silan moleküllerinin homokondensasyonu yerine inorganik partiküller ile kondensasyonunun sağlanmasıdır. Hidroliz olmuş MPTMS, süspansiyonun içerisine eklendi ve 2 saat boyunca sabit hızla mekanik karıştırıcı kullanılarak yağ banyosunda ve azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra sistem 4 saat boyunca 70 °C'de reflüks edildi. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve su ile yıkandı. Elde edilen modifiye nanosilika partikülleri santrifüj yöntemi kullanılarak çöktürüldü. Çökeltiler 12 saat 60 °C'de vakum altında 12 saat kurutuldu ve desikatör içerisinde saklandı. Termal gravimetrik analiz ile karakterize edildi [33].

3.4.1.4. Toluen ile yapılan ModifikasyonYöntemi

Silika nanopartiküller 120 ° C' de 12 saat azot atmosferinde fiziksel olarak absorplanan suyu uzaklaştırmak için kurutuldu ve bu atmosferde soğutuldu. 5 g kuru nanosilika ve 250 ml toluen 500ml 'lik üç boyunlu balona alınarak ultrasonik banyoda 30 dk dispers edildi. Azot girişi, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu üç boyunlu balona takılarak yağ banyosu içine yerleştirildi. Sisteme 4-5 damla %37'lik HCl ilave edilerek pH'ın 0-1 arasında olması sağlandı [34-35]. Sistem 80 °C'ye ısıtıldı. 1 g MPTMS damla damla sisteme ilave edildi ve 12 saat buyunca reflüks edildi. Modifiye nanopartiküller santrifüj yöntemi ile çöktürüldü. Toluen ile yıkandı ve tekrar çöktürüldü. 60 °C'de vakum altında 12 saat kurutuldu.

3.4.2. Poli(N-İzopropilakrilamid) Klasik Hidrojel Sentezi

Formülasyonlarda kullanılmak üzere stok çözeltiler hazırlanmıştır. Çapraz bağ konsantrasyonları X mol N,N′-Metilenbisakrilamid (MBA)/ 1 mol N-izopropil akrilamid (NIPA) monomer çapraz bağlayıcı olarak hesaplandı.

Stok çözelti hazırlanması

- *Amonyumpersülfat (APS) stok çözeltisi*

  0.04 g APS 10 mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.

- *N,N,N',N'-Tetraetilmetilenediamin (TEMED) stok çözeltisi*
  0.25 mL TEMED 10 mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *1/20 oranında çapraz bağlayıcı içeren MBA stok çözeltisi* :
  0.3407 g MBA (2.21 mmol) 10mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *1/40 oranında çapraz bağlayıcı içeren MBA stok çözeltisi*:
  0.1704 g MBA (1.105 mmol) 10mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *1/60 oranında çapraz bağlayıcı içeren MBA stok çözeltisi*:
  0.1136 g MBA (0.73 mmol) 10mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *1/80 oranında çapraz bağlayıcı içeren MBA stok çözeltisi*:
  0.08515 g MBA (0.55 mmol) 10mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.

Tablo 2 - Hidrojel Formülasyonları "Toplam Çözelti Hacmi 10 mL"

Hidrojel Formülasyonu	NIPA (mmol)	MBA (mmol)	APS (mmol)	TEMED (%)
H1	4.41	0.221	0.175	25
H2	4.41	0.1105	0.175	25
H3	4.41	0.073	0.175	25
H4	4.41	0.055	0.175	25

0.5 g NIPA (4.41 mmol), 7 mL destile su içerisinde manyetik olarak ve azot gazı geçirilerek çözüldü. Tablo 2'de kompozisyonu verilen hidrojel formülasyonları için hazırlanan stok çözeltilerden 1'er mL çapraz bağlayıcı olarak MBA, başlatıcı olarak APS ve aktivatör olarak TEMED ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında ve azot atmosferi varlığında yapıldı ve 1 mL'lik enjektörlere alınarak oda sıcaklığında 12 saat bekletildi. Hazırlanan jeller enjektörden çıkartıldı ve şişme oranı ve karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere saf su içerisinde oda sıcaklığında bekletildi.

3.4.3. Poli(N-Izopropilakrilamid) Kriyojel Sentezi

0.5 g NIPA (4.41 mmol),7 mL destile su içerisinde buz banyosunda manyetik olarak ve azot gazı geçirilerek çözüldü. Hazırlanan stok çözeltileri de buz banyosunda bekletilerek monomer çözeltisi ile aynı sıcaklıkta (0-4°C) olması sağlandı. Tablo 3'de kompozisyonu verilen kriyojel formülasyonları için hazırlanan stok çözeltilerden 1'er mL çapraz bağlayıcı olarak MBA, başlatıcı olarak APS ve aktivatör olarak TEMED ilave edildi. Reaksiyon buz banyosunda ve azot atmosferi varlığında yapıldı ve 1 ml'lik enjektörlere alınarak -18 °C' de kriyostat içerisinde 12 saat bekletildi. Hazırlanan kriyojeller enjektörden çıkartıldı ve şişme oranı ve karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere saf su içerisinde oda sıcaklığında bekletildi.

Tablo 3 - Kriyojel Formülasyonları " Toplam Çözelti Hacmi 10 mL"

Kriyojel Formülasyonu	NIPA (mmol)	MBA (mmoll)	APS (mmol)	TEMED (%)
K1	4.41	2.21	0.175	25
K2	4.41	1.105	0.175	25
K3	441	0.73	0.175	25
K4	4.41	0.55	0.175	25

3.4.4. MPTMS İçeren Kriyojellerin Sentezi

Monomerin 1/80'i kadar çapraz bağ içeren kriyojellerin içerisine farklı miktarlarda MPTMS katılarak (-18 °C)'de kriyojeller sentezlenmiştir.

- *1/80 oranında çapraz bağlayıcı içeren MBA stok çözeltisi:* 0,08515 g MBA (0.55 mmol) 10mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *0.005 g MPTMS (0.0201mmol) içeren stok çözelti;*
  Yoğunluğu 1.045g/mL olan MPTMS'den 47.8 µL alınarak 10 mL 'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.
- *0.01 g MPTMS (0.04 mmol) içeren stok çözelti;*
  Yoğunluğu 1.045g/mL olan MPTMS'den 95.69 µL alınarak 10 mL 'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.

- *0.02 g MPTMS (0.08 mmol) içeren stok çözelti*;
  Yoğunluğu 1.045g/mL olan MPTMS'den 191.38 µL alınalak 10 mL'lik balon jojeye alındı ve destile su ile hacme tamamlandı.

0.5 g NIPA (4.41 mmol), 6 mL destile su içerisinde çözündü. Çözeltinin içerisine monomerin %1'i kadar (0.005 g) modifiye edilmemiş nanosilika eklenerek ultrasonik banyoda 15 dk dispers edildi. Sistem daha sonra buz banyosunda, manyetik olarak ve azot gazı geçirilerek karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan stok çözeltileri de buz banyosunda bekletilerek monomer çözeltisi ile aynı sıcaklıkta (0-4°C) olması sağlandı. Tablo 4'te kompozisyonu verilen kriyojeller için hazırlanan stok çözeltilerden 1'er mL MPTMS, MBA, başlatıcı olarak APS ve aktivatör olarak TEMED ilave edildi. Reaksiyon buz banyosunda ve azot atmosferi varlığında yapıldı ve 1 mL'lik enjektörlere alınarak -18 °C' de kriyostat içerisinde 12 saat bekletildi.

Aynı yöntem modifiye edilmiş nanosilika içeren kriyojeller hazırlanırken de kullanıldı. Hazırlanan kriyojeller enjektörden çıkartıldı ve şişme oranı ve karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere saf su içerisinde oda sıcaklığında bekletildi.

Tablo 4 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Formülasyonu "NIPA:4.41mmol, MBA:0.55mmol, APS:0.175mmol,TEMED:%25, Toplam Çözelti Hacmi: 10mL."

Kriyojel Formülasyonu*	Modifiye Edilmemiş Nanosilika (g)	Modifiye Edilmiş Nonosilika (g)	MPTMS (mmol)
M (1/80 MBA)	-	-	-
M+0.005 MPTMS+A	0.005	-	0.02
M+0.01 MPTMS+A	0.005	-	0.04
M+0.02 MPTMS+A	0.005	-	0.08
M+0.005 MPTMS+mA	-	0.005	0.02
M+0.01 MPTMS+mA	-	0.005	0.04
M+0.02 MPTMS+mA	-	0.005	0.08

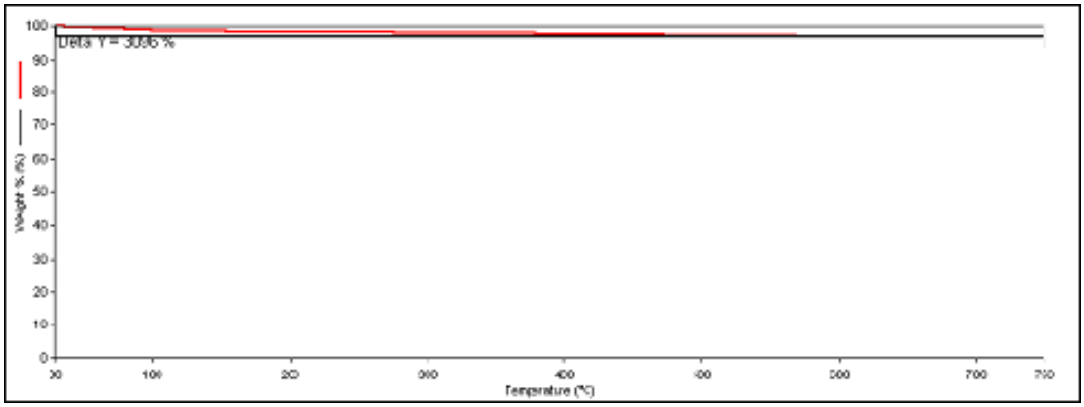
4. BULGULAR

4.1. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200'ün Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)

Termogravimetrik analiz ile nanosilika partiküllerinin yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyonun ne ölçüde gerçekleştiği anlaşılabilmektedir. Yüzey modifikasyonu yapılmamış silika ve yüzey modifikasyon sonrası modifiye silikanın TGA analizleri sonrası belirlenen kütle kaybı farkı modifikasyon oranını vermektedir (Lin 2001, Işın 2009). TGA analizi 20 ile 750 ºC aralığında, 10 ºC/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferi altında yapılmıştır [36,37].

4.1.1. Ultrasonik Yöntemle Etanol İçinde Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Bölüm 3.4.1.1'de belirtilen yöntemle yapılan modifikasyon sonrası TGA termogramı Şekil 3 ' de verilmiştir.



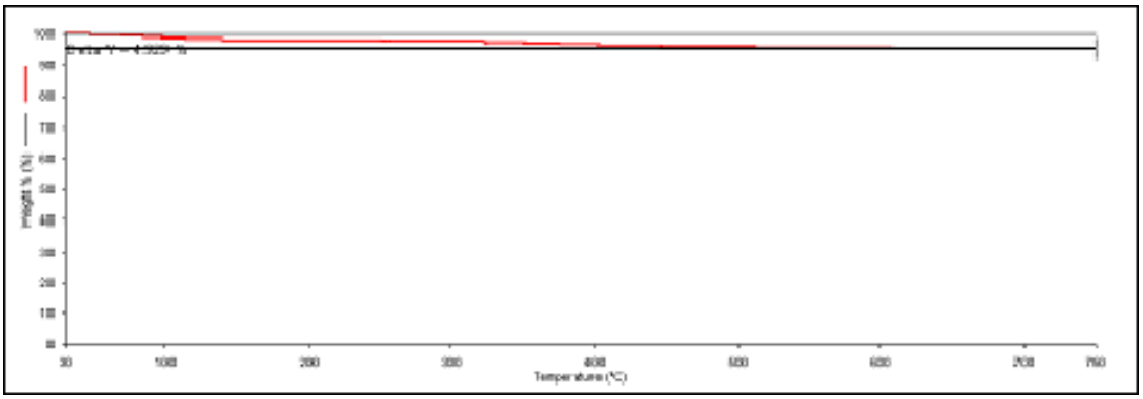
Şekil 3 - Ultrasonik yöntemle etanol içinde yapılan modifikasyon sonrası modifiye ve modifiye edilmemiş silikanın çakıştırılmış TGA termogramları

Partiküllerin dağıtılmasında çözücü olarak etanol kullanılarak ultrasonik karıştırma tekniği ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrası TGA termogramında % 3.1'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu sonuç inoganik silika yüzeyinde % 3.1'lik bir modifikasyon olduğunu

göstermektedir. Silikanın etanol içinde güçlü hidrojen bağları yaparak dağılması modifikasyonu güçleştirmektedir. Diğer yandan seçilen yöntemde sıcaklık uygulanmadığı için kovalent bağlanmanın gerçekleşemediği düşünüldü. Bu nedenle farklı bir metoda geçildi.

4.1.2. Aseton İle Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Bölüm 3.4.1.1'de belirtilen yöntemle aseton içinde gerçekleştirildiğinde modifikasyon sonrası TGA termogramı Şekil 4'de verilmiştir.

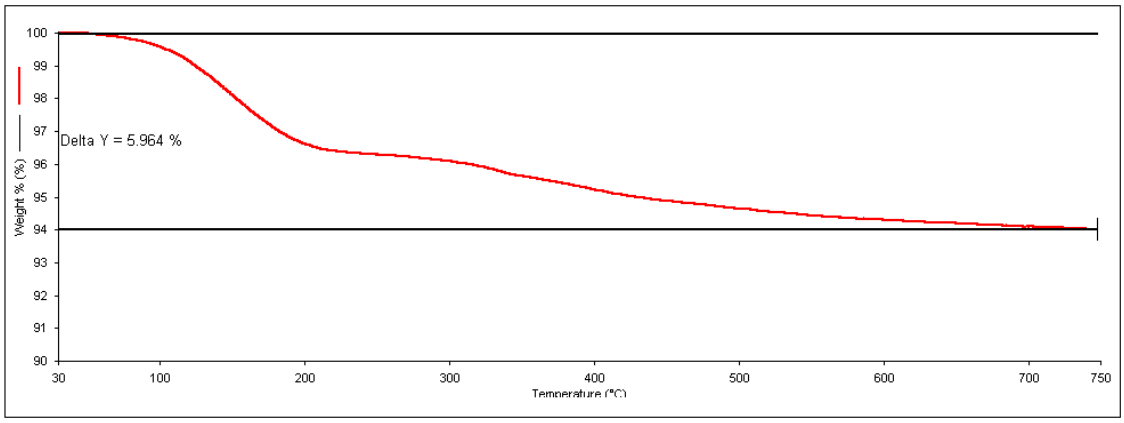


Şekil 4 - Aseton ile yapılan modifikasyon sonrası TGA Termogramı

Bu modifikasyon sonrası kütle kaybı %5'tir. Geriye kalan miktar ise %95 olmuştur. %5'lik modifikasyon oranı hedeflenenin altında olduğu için farklı bir metot denendi.

4.1.3. Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Bölüm 3.4.1.1'de belirtilen yöntemle etanol-su içinde gerçekleştirildiğinde modifikasyon sonrası TGA termogramı Şekil 5 'te verilmiştir.

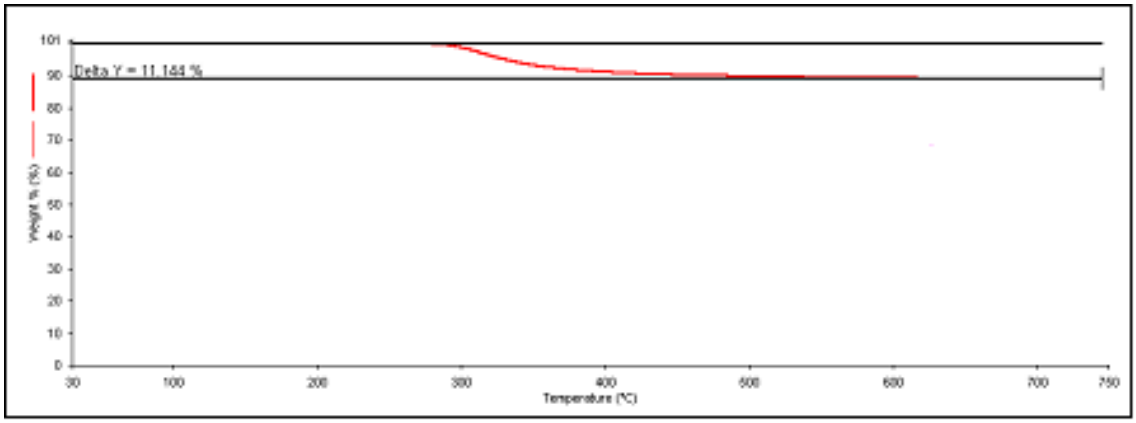


Şekil 5 - Etanol-Su Sisteminde Yapılan Modifikasyon Sonrası TGA Termogramı

Bu modifikasyon sonrası TGA termogramında toplam kütle kaybı %6 olarak bulundu. Geriye kalan miktar ise % 94'tür. 100 ^{0}C civarında yapıya bağlanan su moleküllerinin ayrılmasına ait kütle kaybı görüldü. Etanol-Su yöntemi ile yapılan modifikasyon hedeflenenin altında kalmıştır.

4.1.4. Toluen ile Yapılan Modifikasyon Yöntemi

Bölüm 3.4.1.1'de belirtilen yöntemle toluen içinde gerçekleştirildiğinde modifikasyon sonrası TGA termogramı Şekil 6 'da verilmiştir.

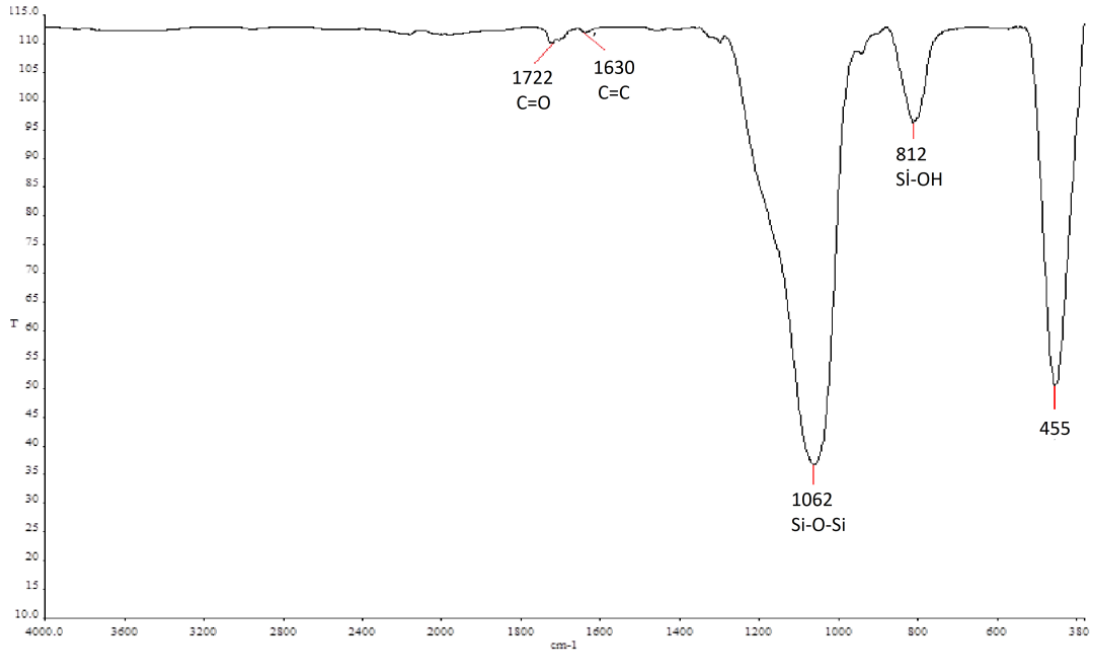


Şekil 6 - Toluen ile Yapılan Modifikasyon Sonrası TGA Termogramı

Bu modifikasyon sonrası 300-400 ^{0} C'de kütle kaybı %11'dir. Kül miktarı ise %89'dur. Yapılan modifikasyonda başlangıçta % 20 MPTMS kullanıldı. Yaklaşık %11' lik modifikasyon çalışmanın ileri aşamalarına geçmek için uygun bulundu.

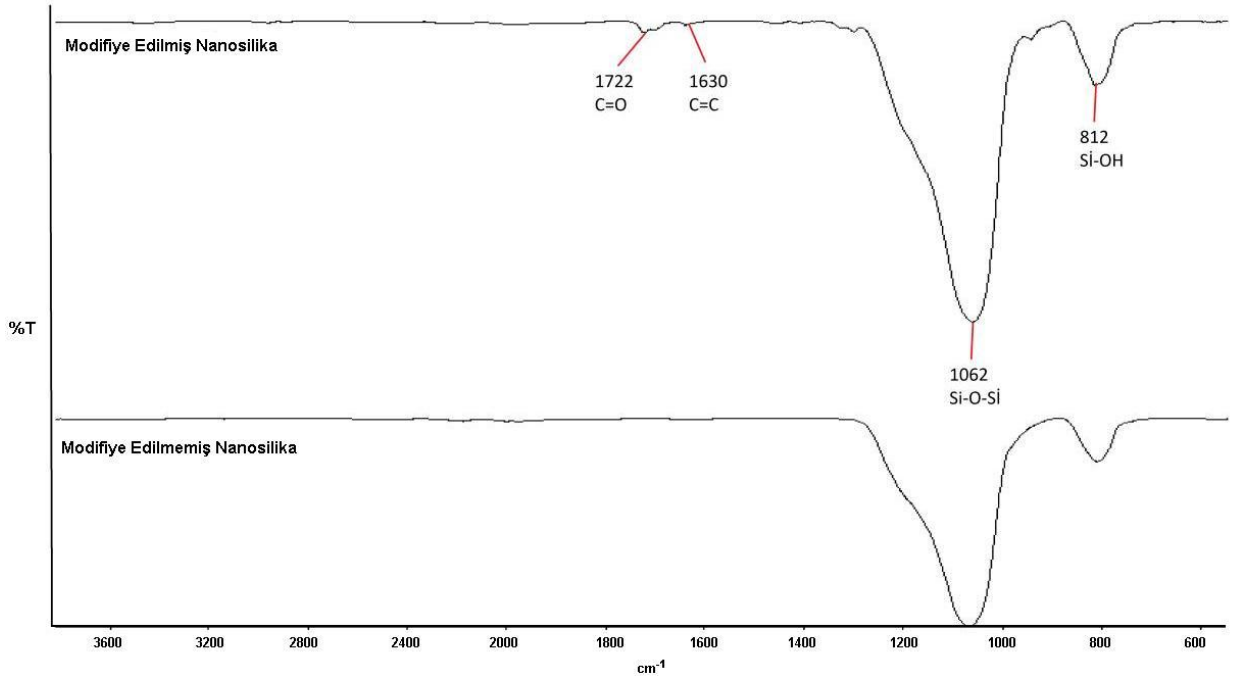
4.2. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200'ün Infrared Spektrumu (FT-IR)

Asidik ortamda toluen içinde MPTMS ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrası silika nanopartiküllerin FT-IR spekturumu alındı. Şekil 7.1 'de verilen spektrumda görüldüğü gibi inorganik kısma ait titreşim piklerinin kuvvetli olması nedeniyle organik yapıya ait piklerin şiddeti düşüktür. Başlıca iki pik belirgindir. Bunlardan bir tanesi 1722 cm^{-1} de gözlenen C=O bağına ait titreşim bandı ve diğeri 1630 cm^{-1} de gözlenen C=C çift bağına ait olan piktir.



Şekil 7.1 - Toluen ile Yapılan Modifikasyon Sonrası FT-IR Spekturumu

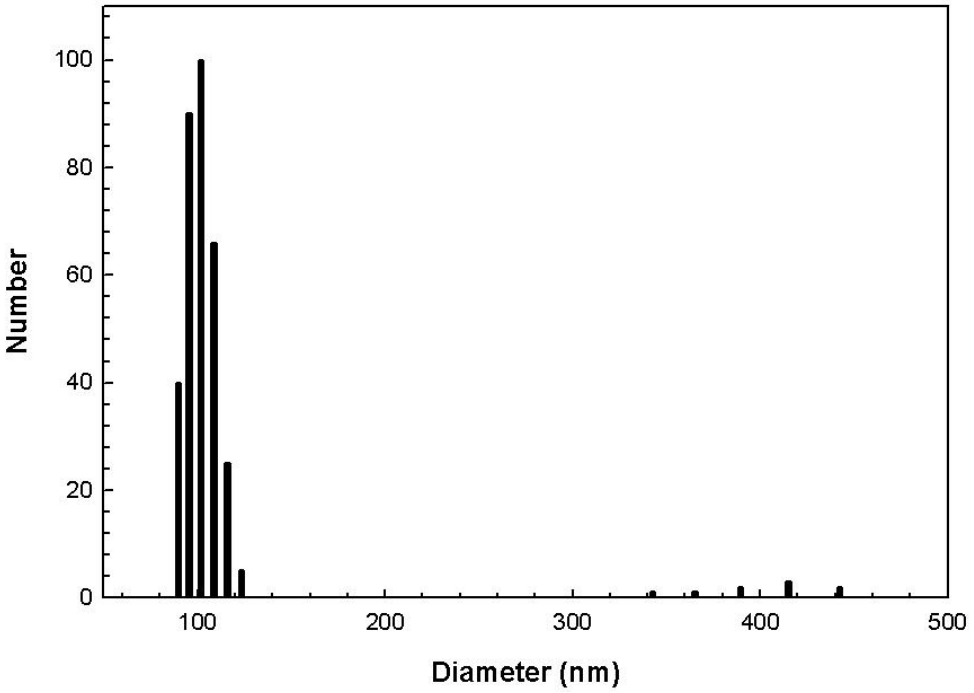
Şekil 7.2 ’de modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş nanosilikaların spekturumları çakışık olarak verilmiştir. 1062 cm^{-1} de gözlenen Si-O-Si piki hem modifiye hem de modifiye olmamış silika nanopartiküllerin FT-IR spektrumunda bulunmaktadır. 812 cm^{-1} de Si-OH pikinin şiddetinin düşmesi de silanol gruplarının kondensasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir [38]. FT-IR spektrumundan da görüldüğü üzere modifiye edilmemiş nanosilika da 1300 cm^{-1} in üzerindeki dalga boylarında herhangi bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 7.2 - Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Nanosilika Partiküllerine ait çakışık FT-IR Spektrumu

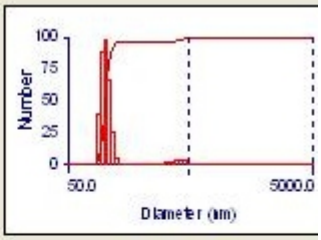
4.3. MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil®200’ün Dinamik Işık Saçılımı (DLS) Analizi

Aerosil®200’ün ortalama partikül boyutu 12 nm’dir. Modifikasyon sonrasında partikül boyutundaki değişiklik DLS (Dinamik Işık Saçılımı) cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 8.1’de görüldüğü gibi ortalama partikül boyutu 110 nm’dir. Partikül boyutunda modifikasyon sonrası boyut artışı beklenen bir durumdur. Şekil 8.2’de MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil ®200’ün DLS ölçüm verileri gösterilmektedir.



Şekil 8.1 - MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil ®200'ün sayıca boyut dağılım eğrisi

Sample ID	Modifiye aerosil (Combined)
Operator ID	BBGU
Elapsed Time	00:10:00
Mean Diam.	110.0 nm
Rel. Var.	0.211
Skew	5.615



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
69.6	0	0	140.5	0	97	283.2	0	97
74.2	0	0	149.7	0	97	301.9	0	97
79.1	0	0	159.6	0	97	321.8	0	97
84.3	0	0	170.1	0	97	343.0	1	97
89.9	40	12	181.3	0	97	365.5	1	98
95.8	90	39	193.2	0	97	389.6	2	99
102.1	100	69	205.9	0	97	415.3	3	99
108.8	66	88	219.5	0	97	442.6	2	100
116.0	25	96	233.9	0	97	471.8	0	100
123.6	5	97	249.3	0	97	502.8	0	100
131.8	0	97	265.7	0	97	535.9	0	100

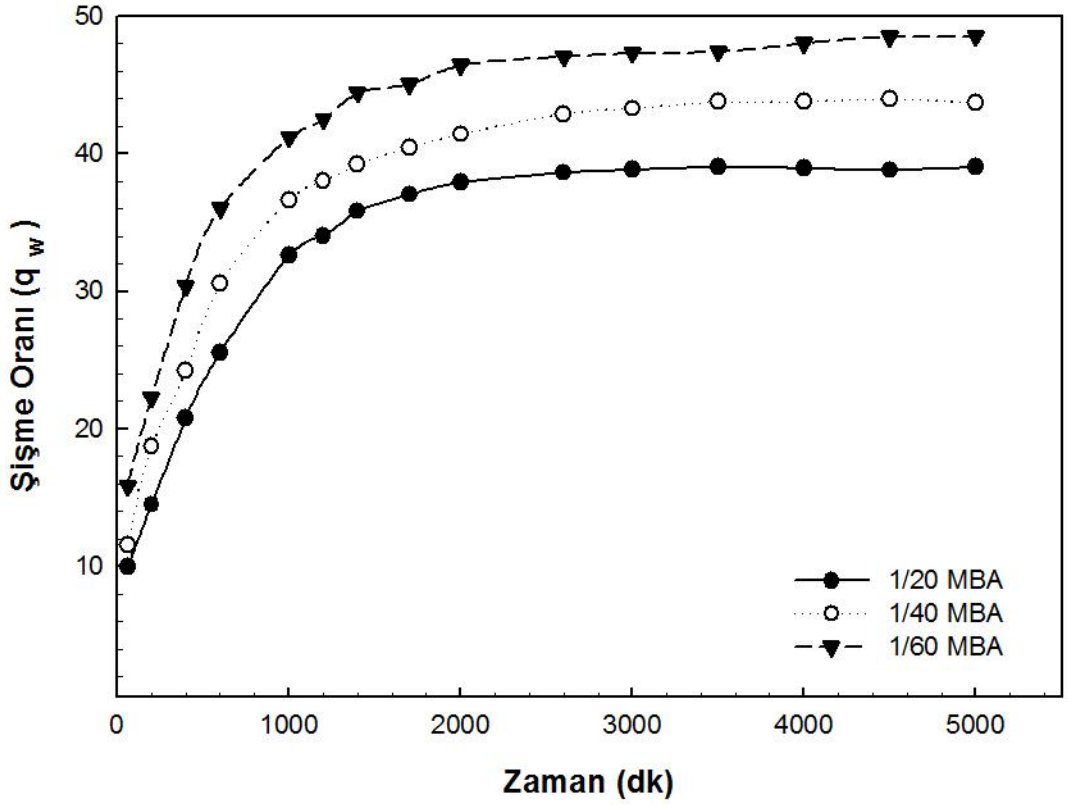
Number

Şekil 8.2 - MPTMS ile Modifiye Edilmiş Aerosil ®200'ün DLS ölçüm verileri

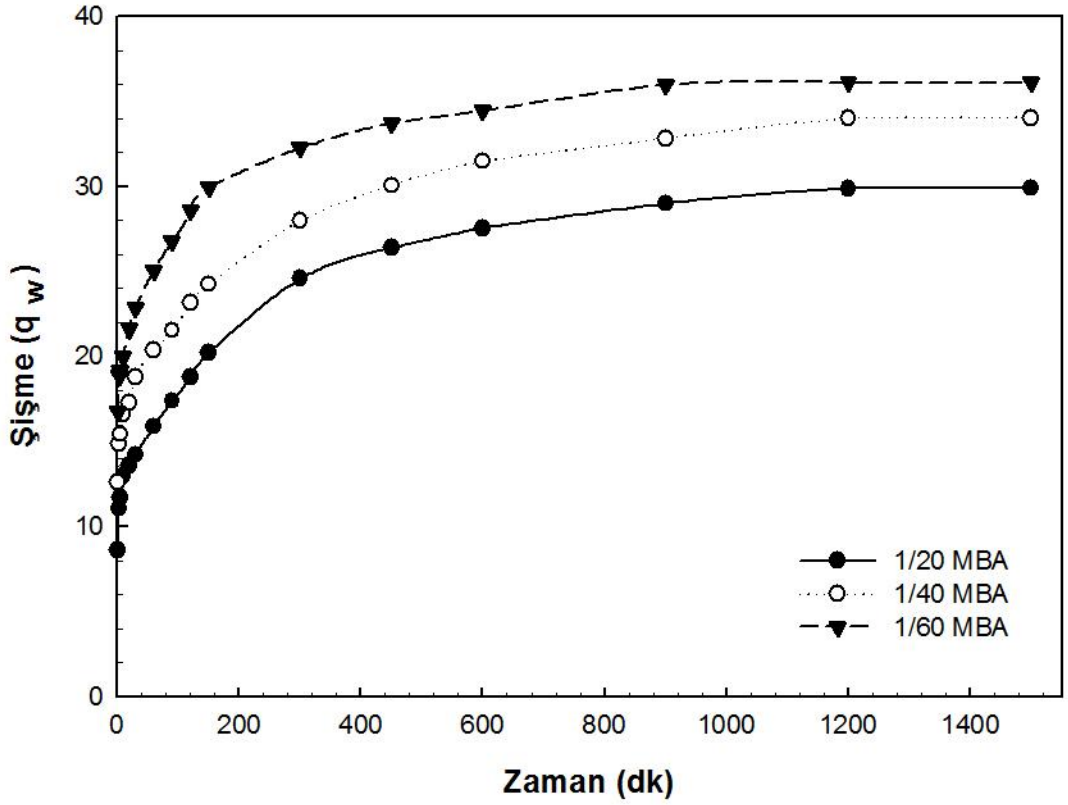
4.4. Organik-İnorganik Hibrit Jellerin Şişme Testi ve Karakterizasyonu

4.4.1. Sabit Sıcaklıkta Zamana Bağlı Şişme Testi

Farklı çapraz bağ yoğunluğuna sahip PNIPA hidrojellerin ve kriyojellerin gravimetrik metot kullanılarak sabit sıcaklıkta zamana karşı ağırlıkça şişme oranları (q_w) ölçüldü. Şekil 9.1 ve 9.2' de görüldüğü üzere kriyojellerin denge şişmeye ulaşmaları hidrojellerden daha kısa sürede gerçekleşti. Bu farklılığın sebebi PNIPA kriyojeller ile hidrojellerin gözenek morfolojilerinin ve duvar kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu fark göz ile fark edilmekle birlikte SEM analizleri de bunu göstermektedir.



Şekil 9.1 - Hidrojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafiği

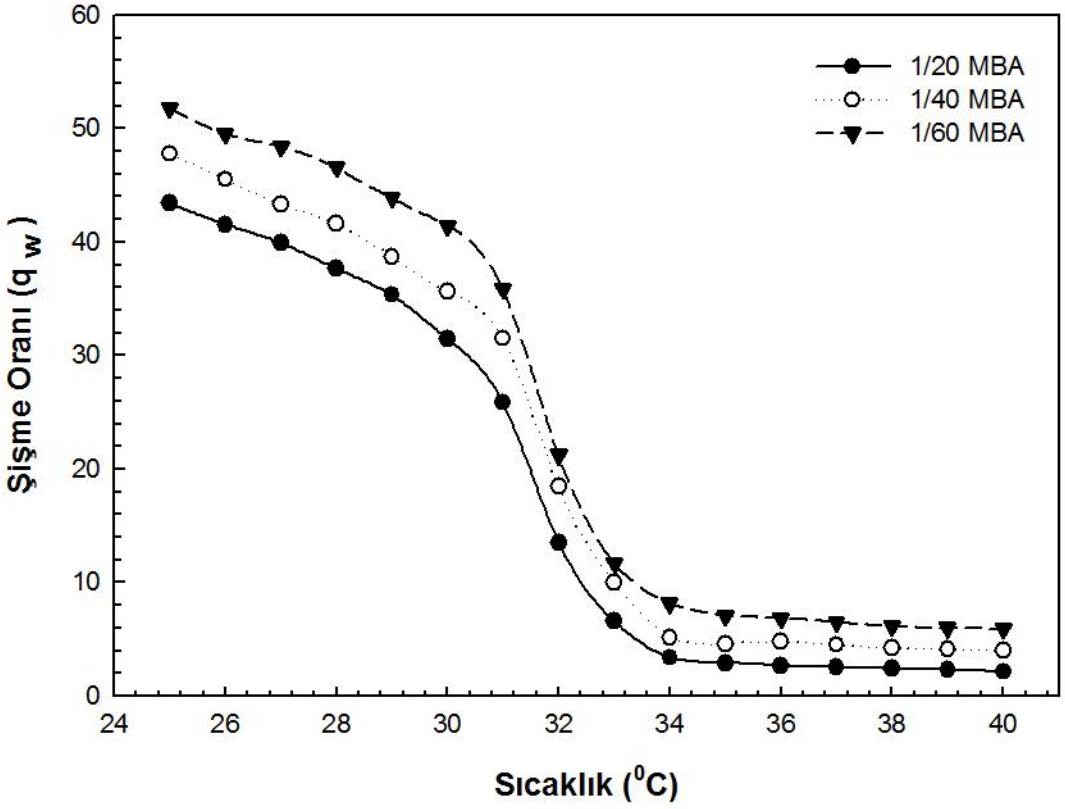


Şekil 9.2 - Kriyojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafikleri

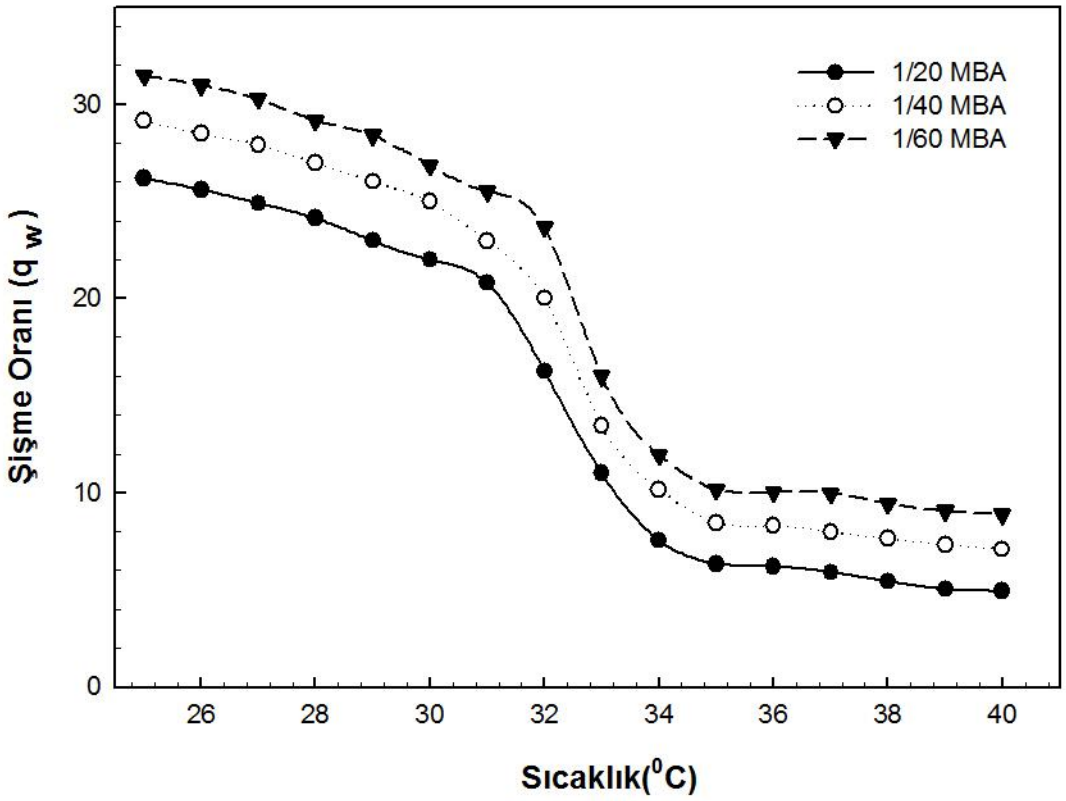
4.4.2. Sıcaklık Değişimlerine Bağlı Şişme Testi

PNIPA jellerinin diğer bir karakteristik özelliği ise sıcaklığa bağlı faz geçişi göstermesidir. LCST(Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı) altında hidrofilik özellik gösterirken, LCST üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobik özellik taşımaktadır. Sentezlenen kriyojellerin ve hidrojellerin bu karakteristik özelliği sıcaklık artışı ile şişme kinetiği takip edilerek incelendi. Farklı çapraz bağ oranlarında hazırlanmış ve denge şişmeye ulaşmış olan hidrojeller ve kriyojeller, 24 saat -76 °C'de liyofilize edildi. Elde edilen kuru jellerin tartımları alındı ve saf su içerisine konuldu. İnkubatör içerisinde sıcaklık birer derece arttırılmak suretiyle 25 - 40°C arasında periyodik şişmiş ağırlık ölçümleri alındı. Şekil 10.1 ve 10.2'de görüldüğü üzere kriyojellerin ve hidrojellerin LCST değerlerinin 32-34°C arasında olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklığın altında suda şişen PNIPA jelleri, bu sıcaklığın üzerinde ise hidrofobik etkileşimler arttığı

için büzülme davranışı göstermektedir. Kriyojellerin denge şişmeye ulaşmaları hidrojellerden daha kısa sürede gerçekleşti.



Şekil 10.1 - Hidrojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği



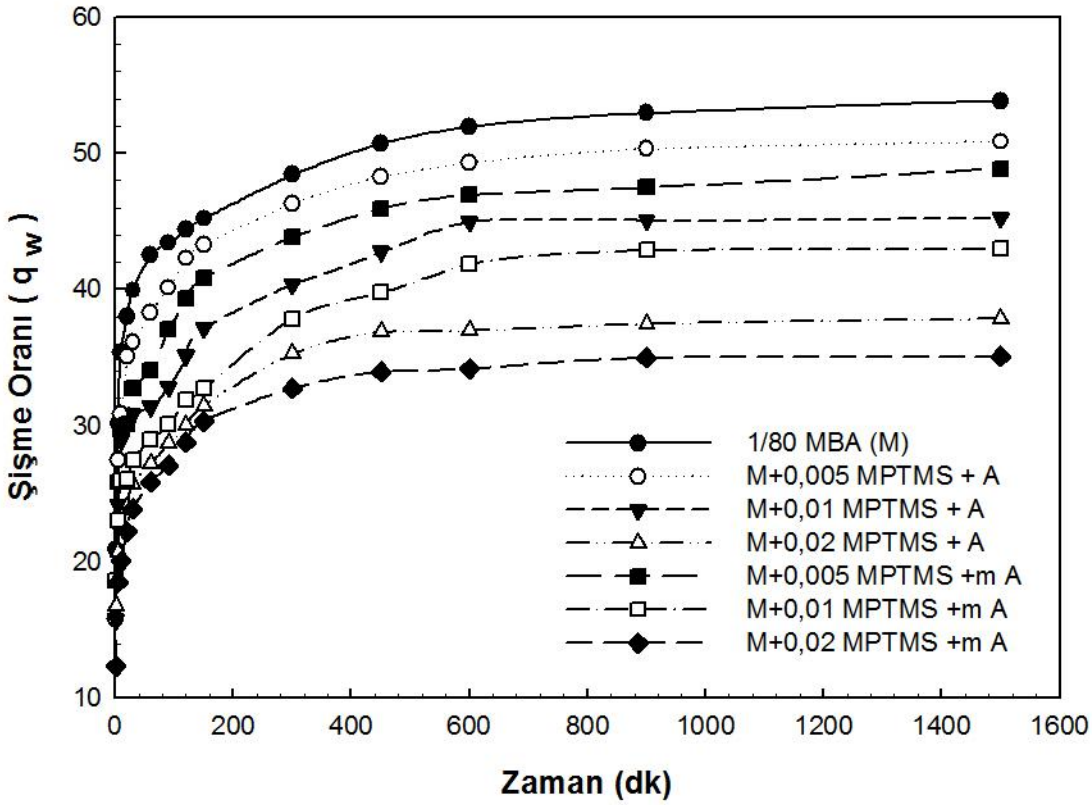
Şekil 10.2 - Kriyojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği

4.4.3. MPTMS İçeren Kriyojellerin Şişme Testi

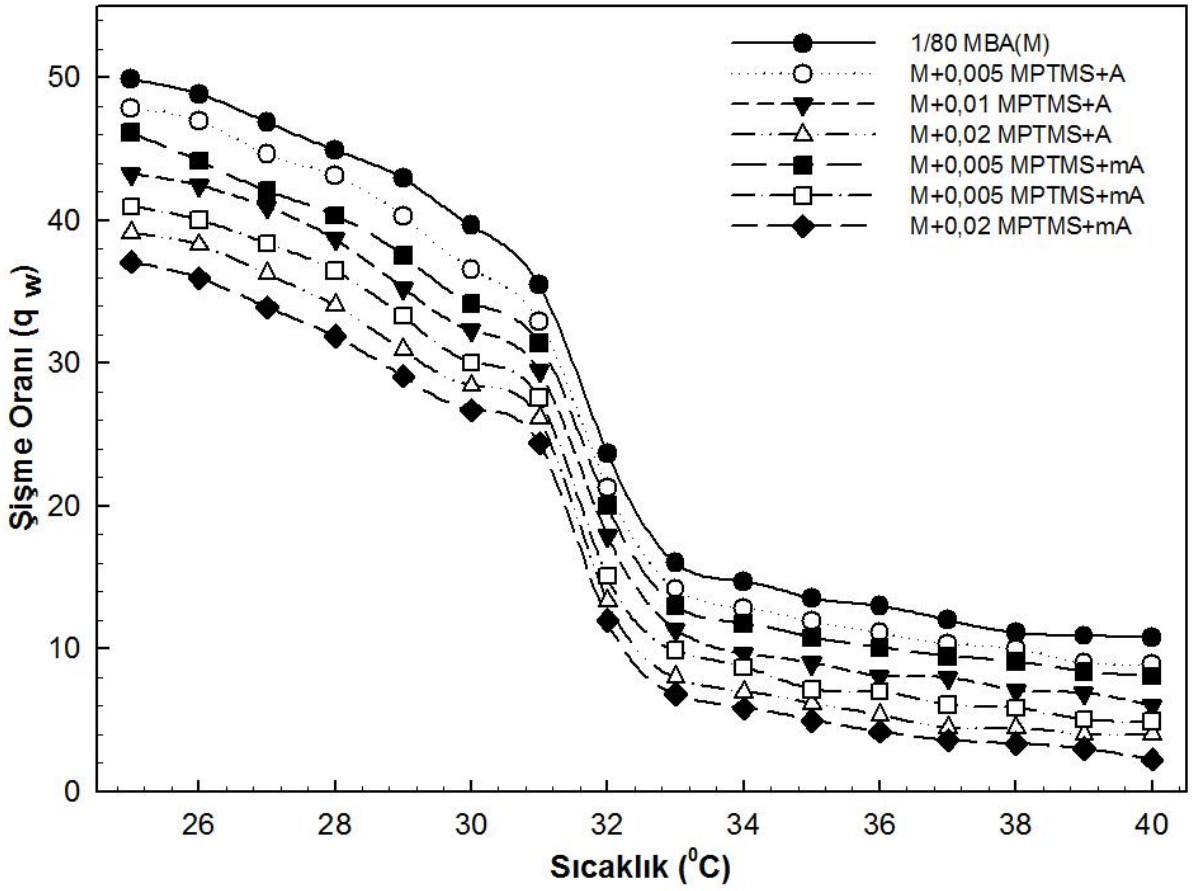
Bölüm 3.4.4.'te anlatıldığı gibi sentezlenen kriyojeller 1 hafta boyunca reaksiyona girmemiş monomerlerden arındırılmak üzere saf su ile yıkandı. Farklı formülasyonlarda hazırlanmış ve denge şişmeye ulaşmış olan kriyojeller, 24 saat boyunca -76 °C'de liyofilize edildi. Elde edilen kuru jellerin tartımları alındı ve saf su içerisine konuldu. Sıcaklığa bağlı şişme testi için inkubatör içerisinde sıcaklık birer derece arttırılmak suretiyle arttırılarak 25 - 40°C arasında şişmiş ağırlıklarının ölçümleri alındı. Ayrıca zamana bağlı şişme oranı ölçümü de yapıldı.

Şekil 11.1'de 1/80 oranında çapraz bağlayıcı ile hazırlanmış kriyojellerin denge şişme oranı 54 olarak bulunmuştur. Modifiye edilmemiş nanosilika ve MPTMS birleştirme ajanı eklenmesiyle hazırlanan jellerin denge şişme oranı 54'ün altına düşmüştür. Bu durum çapraz bağ oranının düşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca modifiye edilmiş nanosilika katkısı jellerin şişme oranının daha fazla düşmesine neden olmuştur. Bu durum

nanosilika yüzeyindeki metakrilik gruplarının aktif olarak jelleşme reaksiyonuna katıldığını göstermektedir. MPTMS İçeren kuru kriyojellerin çok kısa sürede denge şişmeye ulaştığı Şekil 11.1' de görülmüştür.



Şekil 11.1 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Zamana Bağlı Şişme Grafiği



Şekil 11.2 - MPTMS İçeren Kriyojellerin Sıcaklığa Bağlı Şişme Grafiği

Şekil 11.2 'de kriyojellerin sıcaklığa bağlı şişme grafikleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre kriyojellerin alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) 31-33°C arasında olduğu gözlenmiştir. LCST altında şişmiş halde olan PNIPA, LCST üzerinde ise hidrofobik etkileşimler nedeniyle büzüşmektedir.

4.5. Organik-İnorganik Hibrit Jellerin Denge Şişme Testi ve Jel İçeriği Testi

4.5.1. Denge Şişme Testi

Bölüm 4.1.'de anlatıldığı gibi sentezlenen kriyojeller 1 hafta boyunca reaksiyona girmemiş monomerlerden arındırılmak üzere saf su ile yıkandı. Şişmiş kriyojellerin tartımı alındı ve daha sonra 24 saat boyunca – 76 ˚C' de liyofilize edilerek kurutuldu. Kurutulan jellerin tartımı alındı. Aşağıda verilen eşitlik ile denge şişmeleri yüzdeleri (S%) olarak hesaplandı.

$$q_w\% = \frac{m_ş - m_d}{m_d} X\ 100$$

$m_ş$ = Şişmiş kriyojelin ağırlığı

m_d= Kurutulmuş kriyojelin ağırlığı

Buna göre elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 - Kriyojellerin Denge Şişme Yüzdesi

KRİYOJEL	q_w(%)
M (1/80 MBA)	540±4
M+0.005 MPTMS+A	500±5
M+0.01 MPTMS+A	450±4
M+0.02 MPTMS+A	380±5
M+0.005 MPTMS+mA	490±3
M+0.01 MPTMS+mA	430±5
M+0.02 MPTMS+mA	350±6

4.5.2. Jel İçeriği Testi

Bölüm 3.4.4.'te anlatıldığı gibi sentezlenen kriyojellerden alınan örnekler başka bir işleme tabi tutulmadan 24 saat boyunca – 76 ˚C'de liyofilize edildi ve tartımları alındı(m_{dry}). Kuru jeller saf suya alınarak denge şişmeye ulaşması ve reaksiyona girmemiş monomerlerden uzaklaştırılmak üzere 1 hafta boyunca saf su içerisinde bekletildi. Şişmiş jeller tekrar 24 saat boyunca – 76 ˚C'de liyofilize edildi ve tartımları alındı ($m_{extradry}$). Aşağıda verilen eşitlik ile jel içeriği yüzde olarak hesaplandı.

$$\text{Jel İçeriği (\%)} = \frac{m_{extradry}}{m_{dry}} \times 100$$

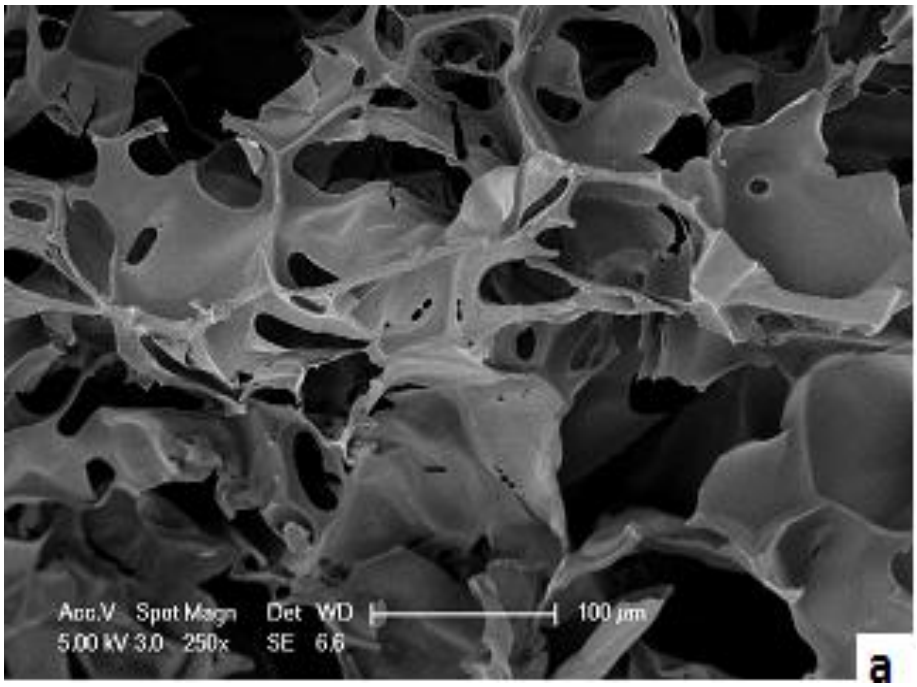
Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir.

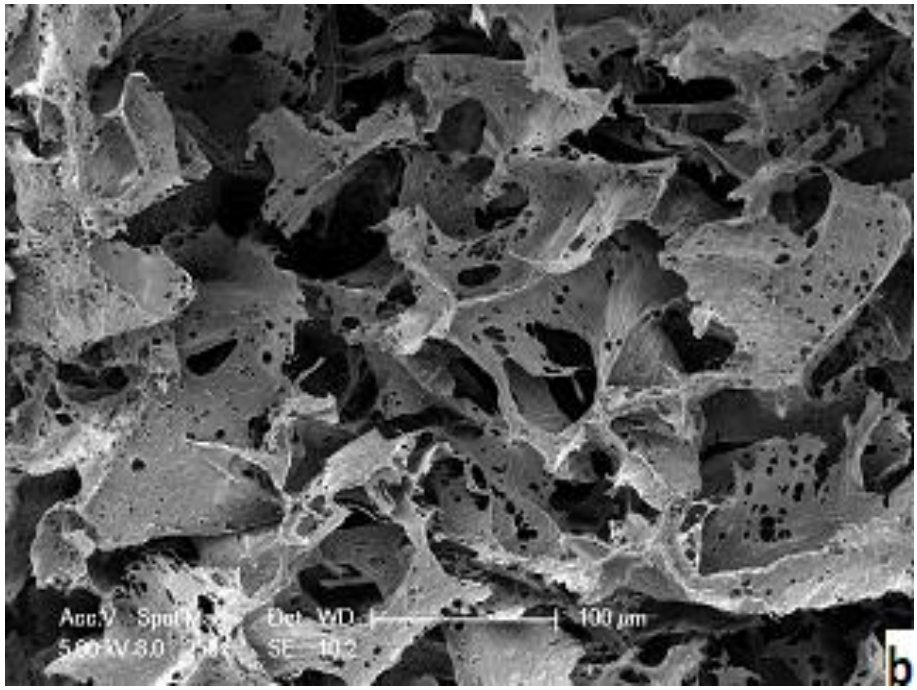
Tablo 6 - Kriyojellerin Jel İçerikleri

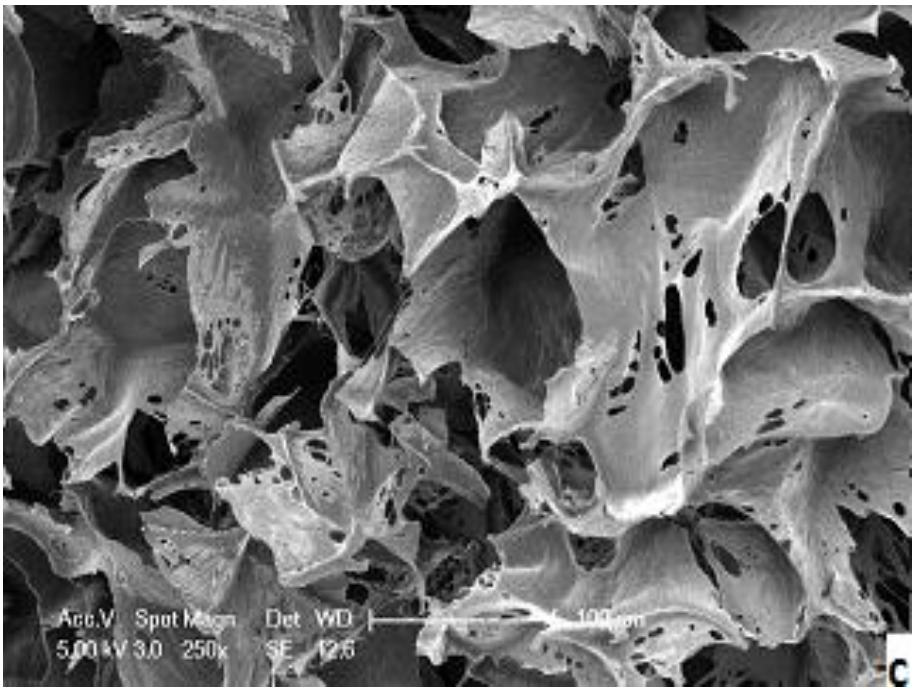
KRİYOJEL	Jel İçeriği (%)
M (1/80 MBA)	80±1
M+0.005 MPTMS+A	83±2
M+0.01 MPTMS+A	88±1
M+0.02 MPTMS+A	91±2
M+0.005 MPTMS+mA	85±2
M+0.01 MPTMS+mA	90±1
M+0.02 MPTMS+mA	93±2

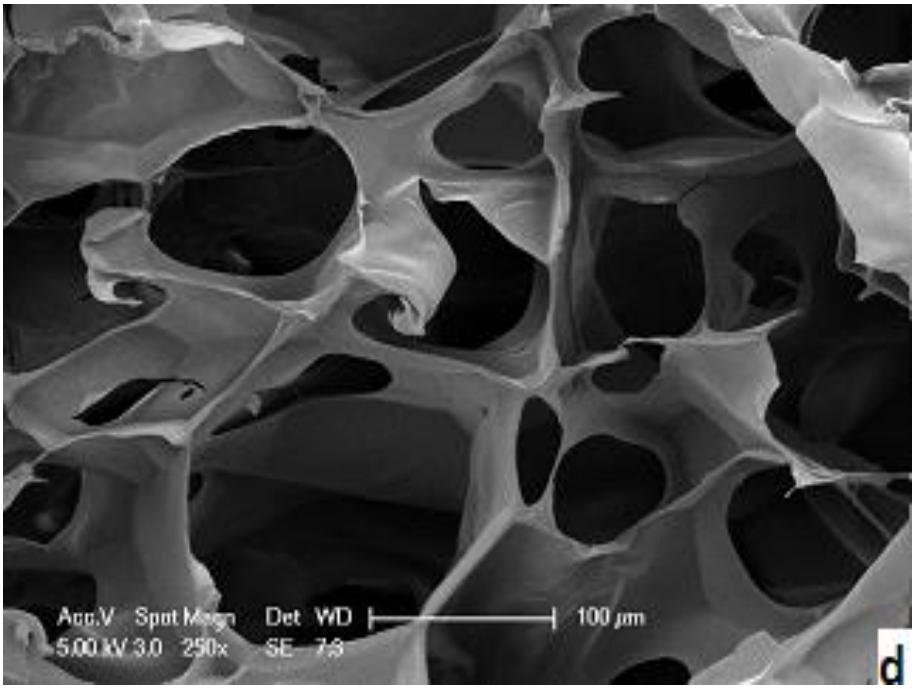
4.6. Organik-İnorganik Hibrit Kriyoellerin ESEM Görüntüleri

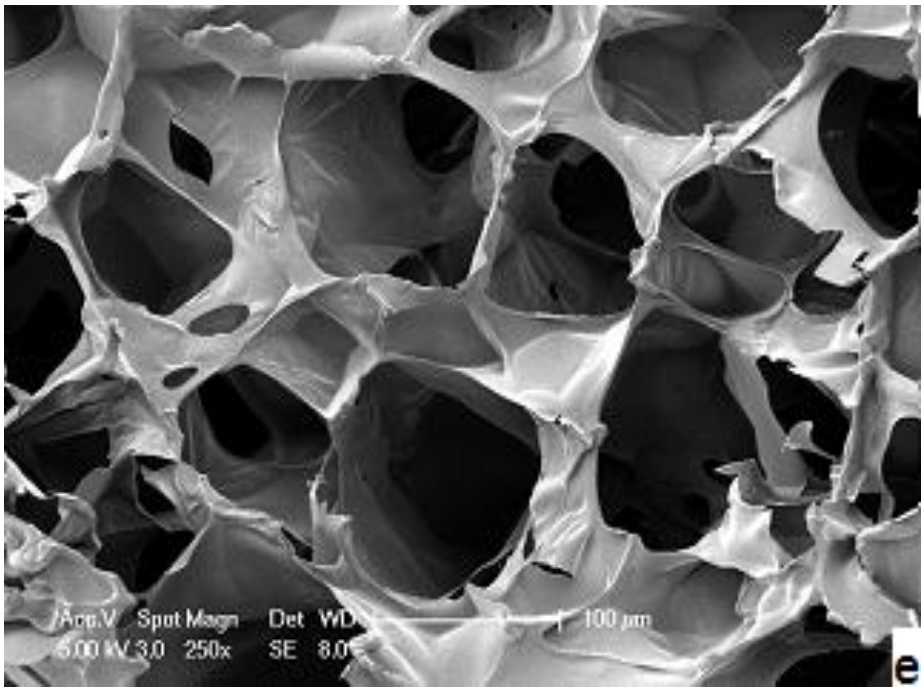
Bölüm 3.4.4.'te sentezlenen Organik-İnorganik hibrit kriyojellerin morfolojik analizleri ESEM cihazı ile yapılmştır. Şekil 12 'de kriyojellere ait ESEM mikrografları bulunmaktadır.Tüm ölçümler aynı büyütmede yapılmıştır(250x).

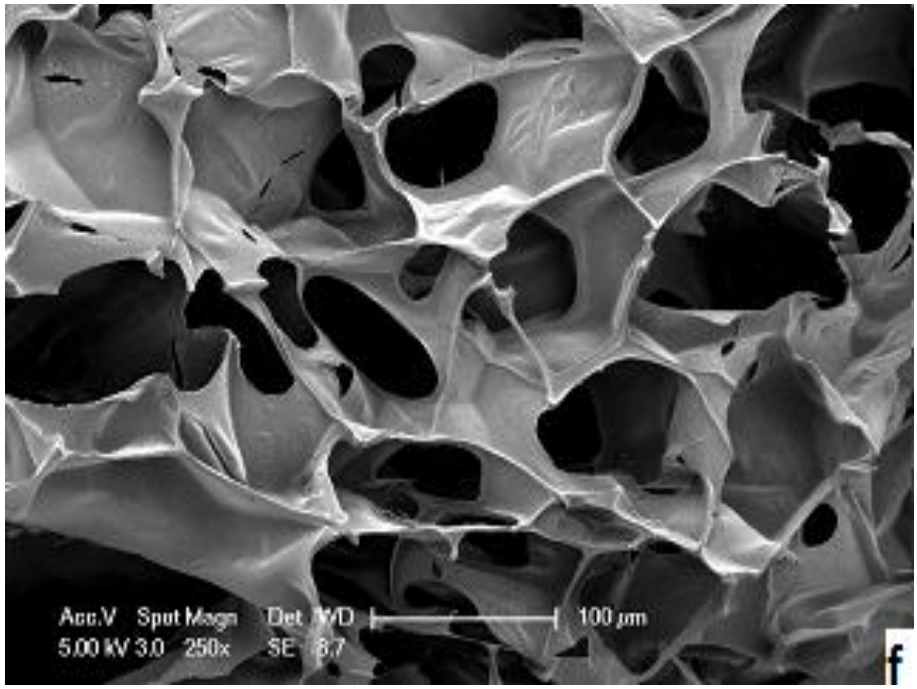

Acc.V Spot Magn Det WD 100 µm
5.00 kV 3.0 250x SE 6.6
a

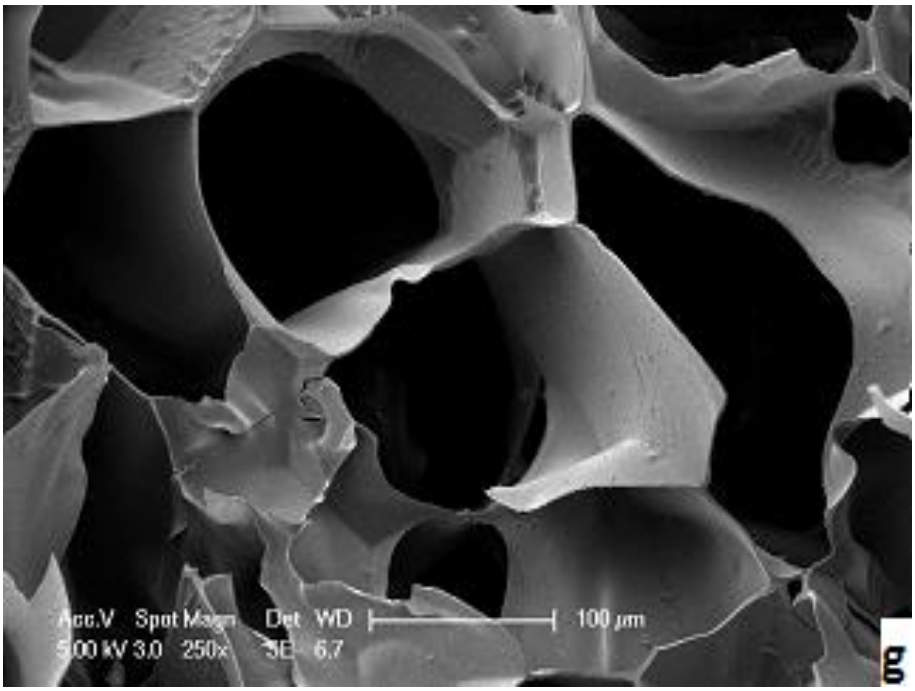

100 µm
b


Acc.V Spot Magn Det WD
5.00 kV 3.0 250x SE 12.6
c


Acc.V Spot Magn Det WD 100 µm
5.00 kV 3.0 250x SE 7.9
d


Acc.V Spot Magn Det WD
5.00 kV 3.0 250x SE 8.0
100 µm
e


Acc.V Spot Magn Det WD
5.00 kV 3.0 250x SE 8.7
100 µm
f

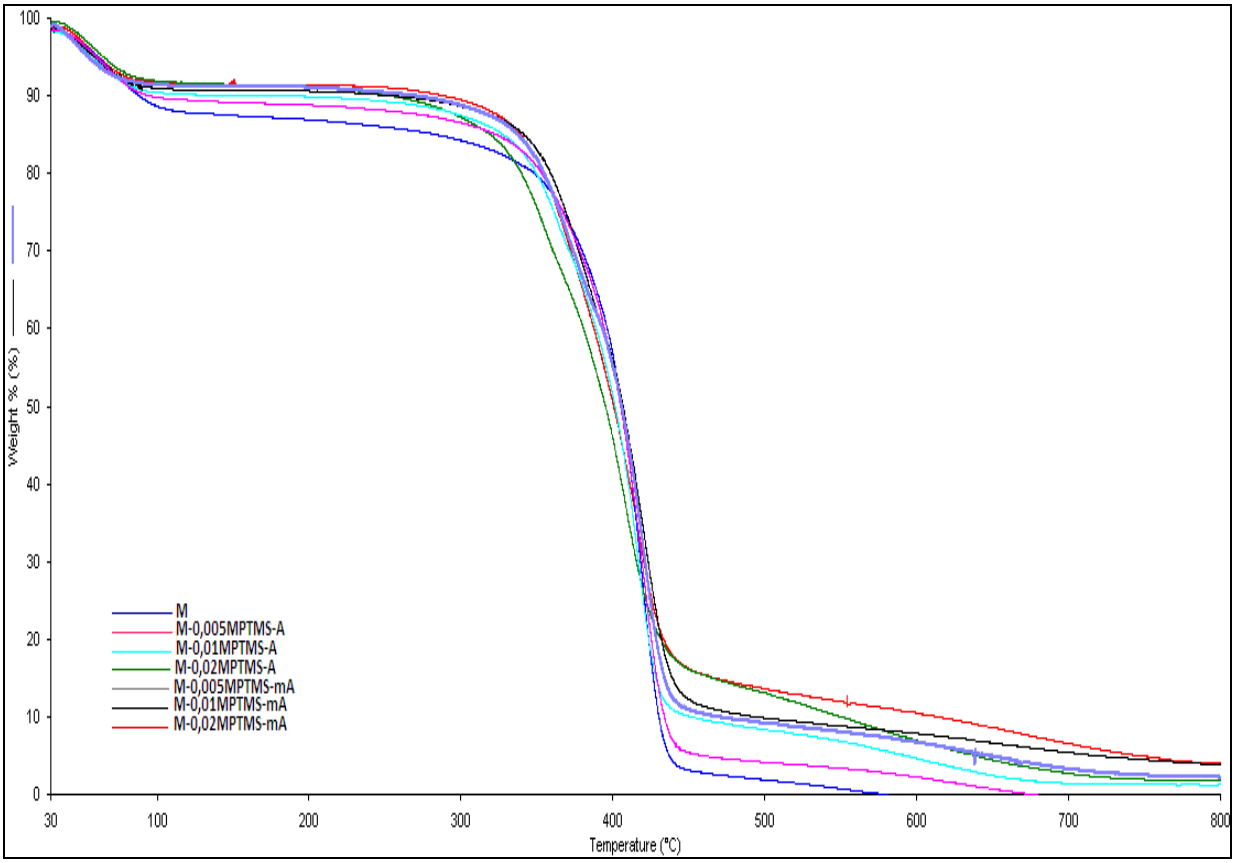


Şekil 12 - Organik-İnorganik Hibrit Kriyojellerin ESEM görüntüleri (a) M)(b) M+0.005 MPTMS+A (c) M+0.01 MPTMS+A (d) M+0.02 MPTMS+A (e) M+0.005 MPTMS+mA (f) M+0.01 MPTMS+mA (g)M+0.02 MPTMS+mA

Görüldüğü gibi liyofilizasyon ile kurutulan kriyojeller açık gözenekli bir morfolojiye sahiptir.

4.7. Kriyojellerin Termal Gravimetrik Analizi

Bölüm 3.4.4.'te sentezlenen kriyojellerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz yöntemi ile çalışılmıştır. Kriyojeller 24 saat boyunca – 76 ˚C'de liyofilize edilerek analizi yapıldı. En yüksek oranda MPTMS birleştirme ajanı içeren modifiye kriyojelin termal kararlığı diğerlerinden daha iyidir (*M+0.02 MPTMS+mA)*. M+0.02MPTMS+mA kodlu kriyojelin geriye kalan kül miktarı da yüksektir. Modifiye nanosilika içeren örneklerin modifiye edilmemişler kıyasla 700 °C üzerinde daha yüksek kül bıraktığı görülmektedir.



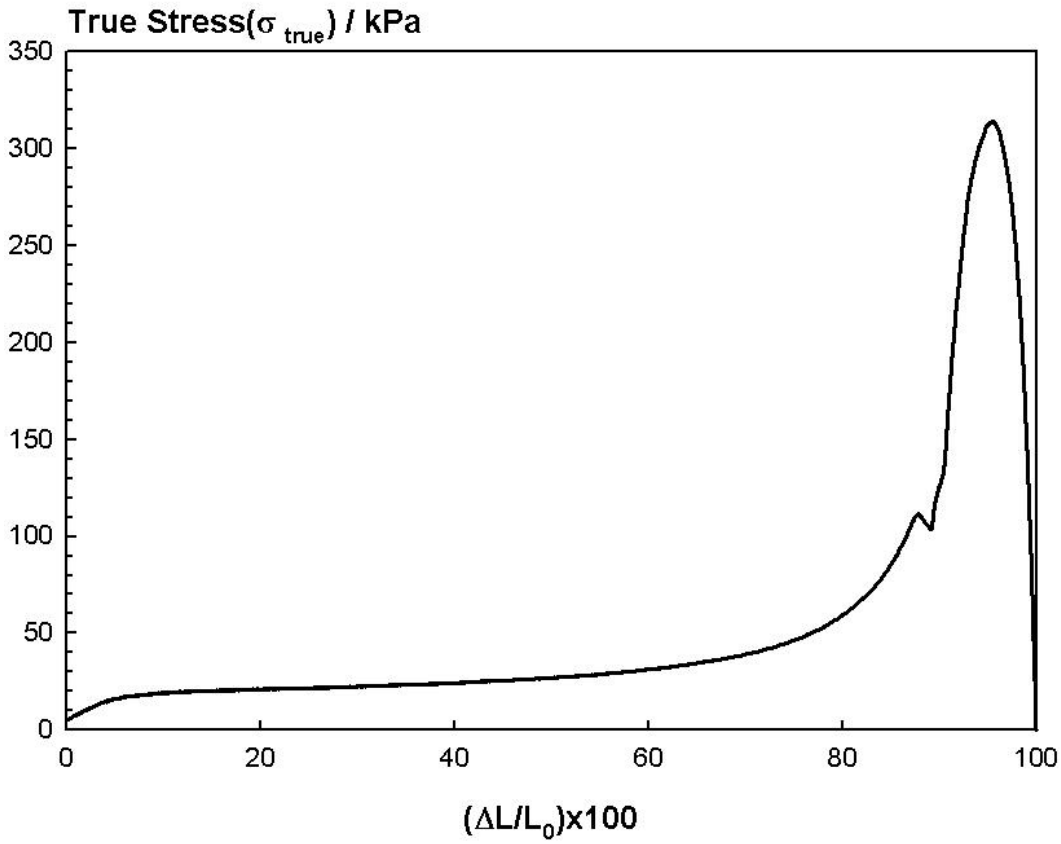
Şekil 13 - Kriyojellerin Termogravimetrik Analizi

4.8. Kriyojellerin Mekanik Performans Testleri

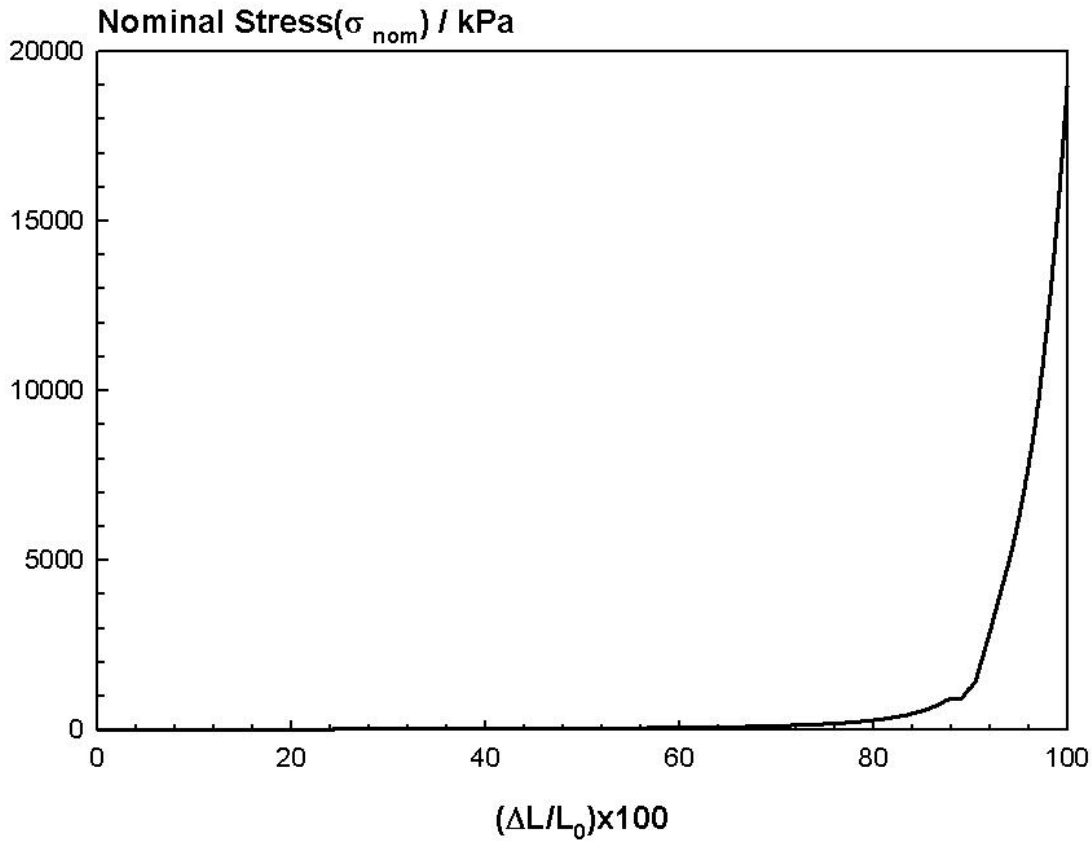
PNIPA nanokompozit kriyojellerin mekanik özelliklerini incelemek için basma dayanım testleri yapıldı. Kriyojellerin basma kuvveti – deformasyon eğrileri ve basma modülleri elde edildi.

4.8.1. PNIPA Kriyojelinin Deformasyon Eğrileri

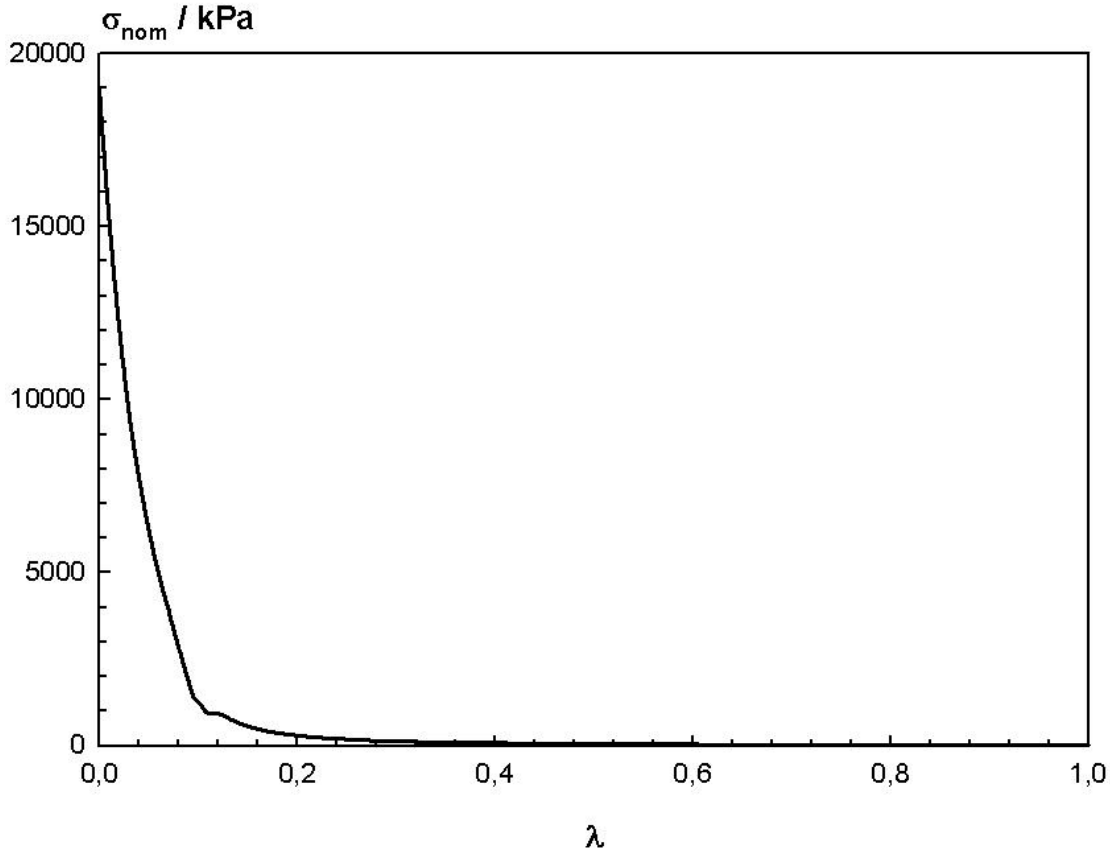
1/80 MBA içeren PNIPA kriyojelinin (M) basma testi ile elde edilen veriler kullanılarak Bölüm 3.3.2' de verilen hesaplamalar yapılarak Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplanarak Şekil 14.1, 14.2, 14.3 ve 14.4 grafikleri çizilmiştir.



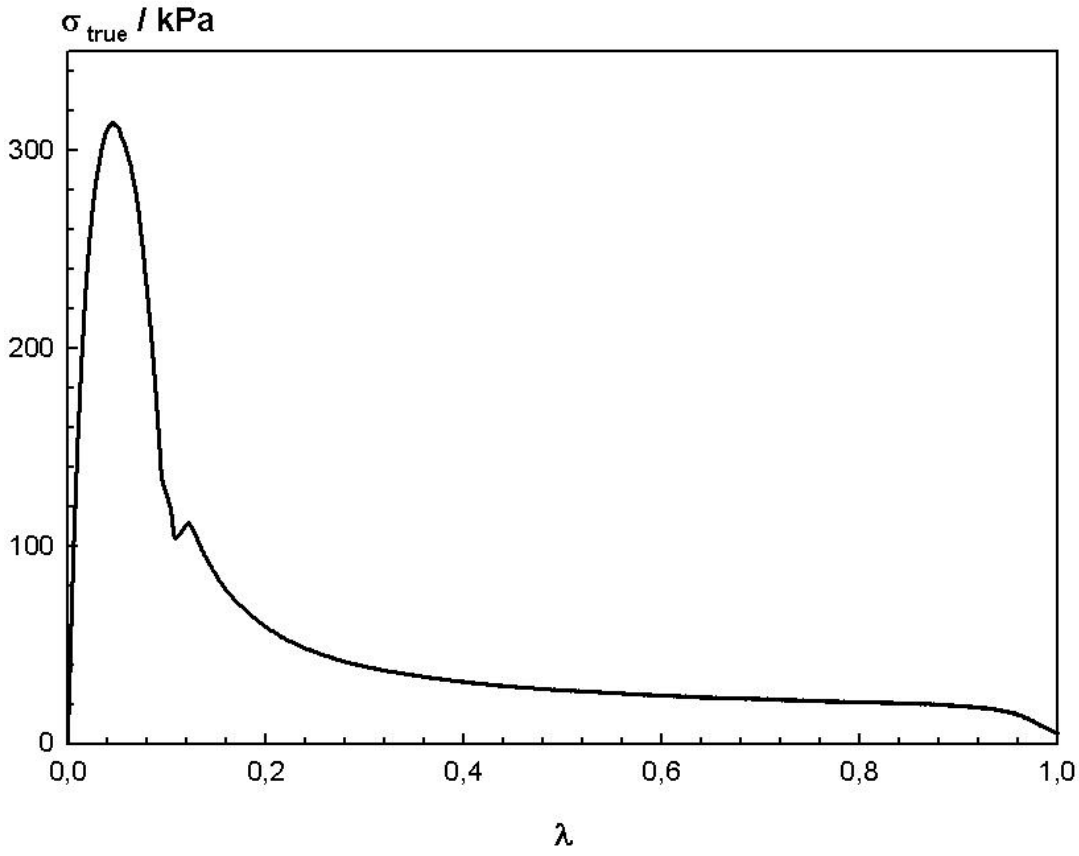
Şekil 14.1 - M kodlu Kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği



Şekil 14.2 - M kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği



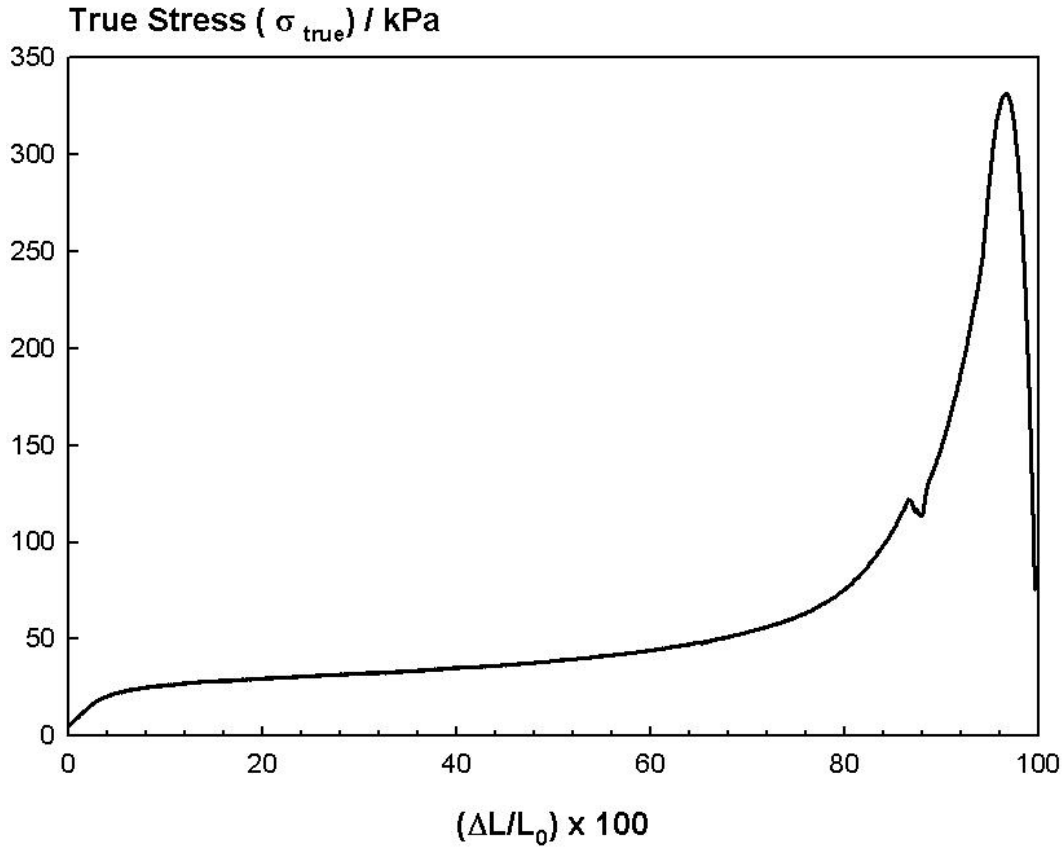
Şekil 14.3 - M kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



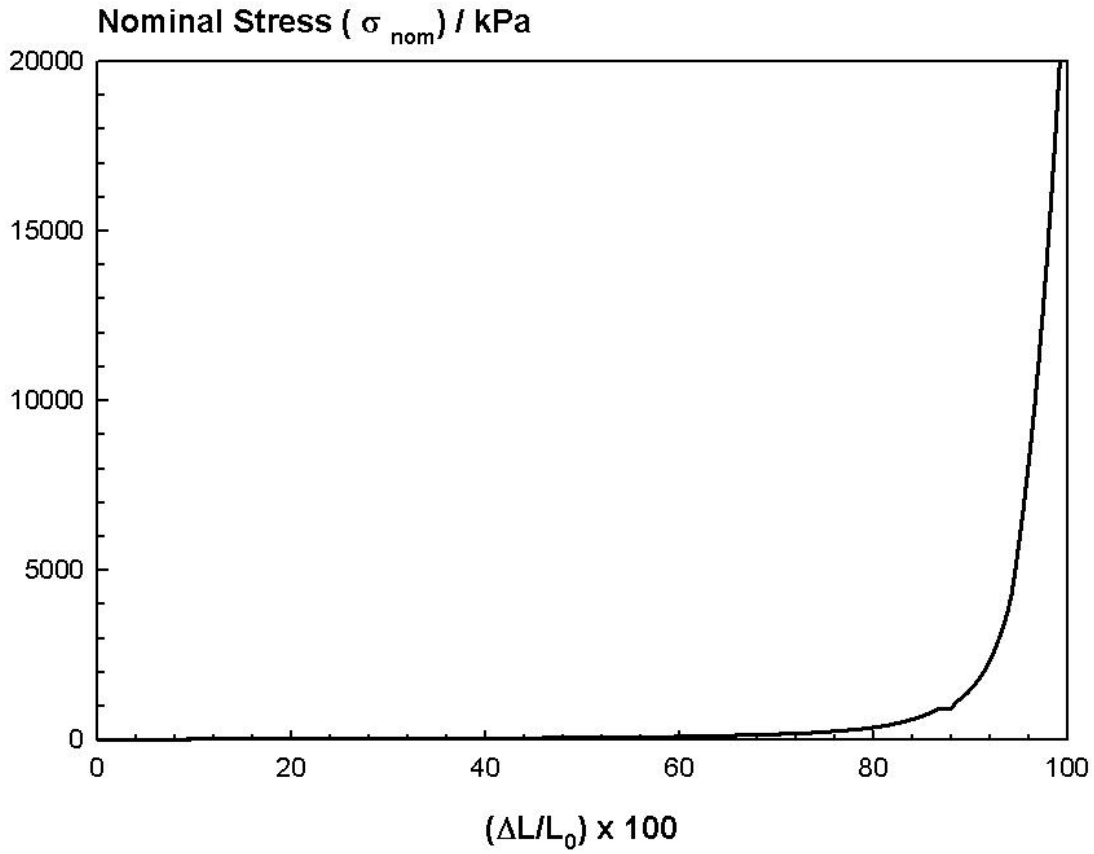
Şekil 14.4 - M kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.8.2. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.005 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

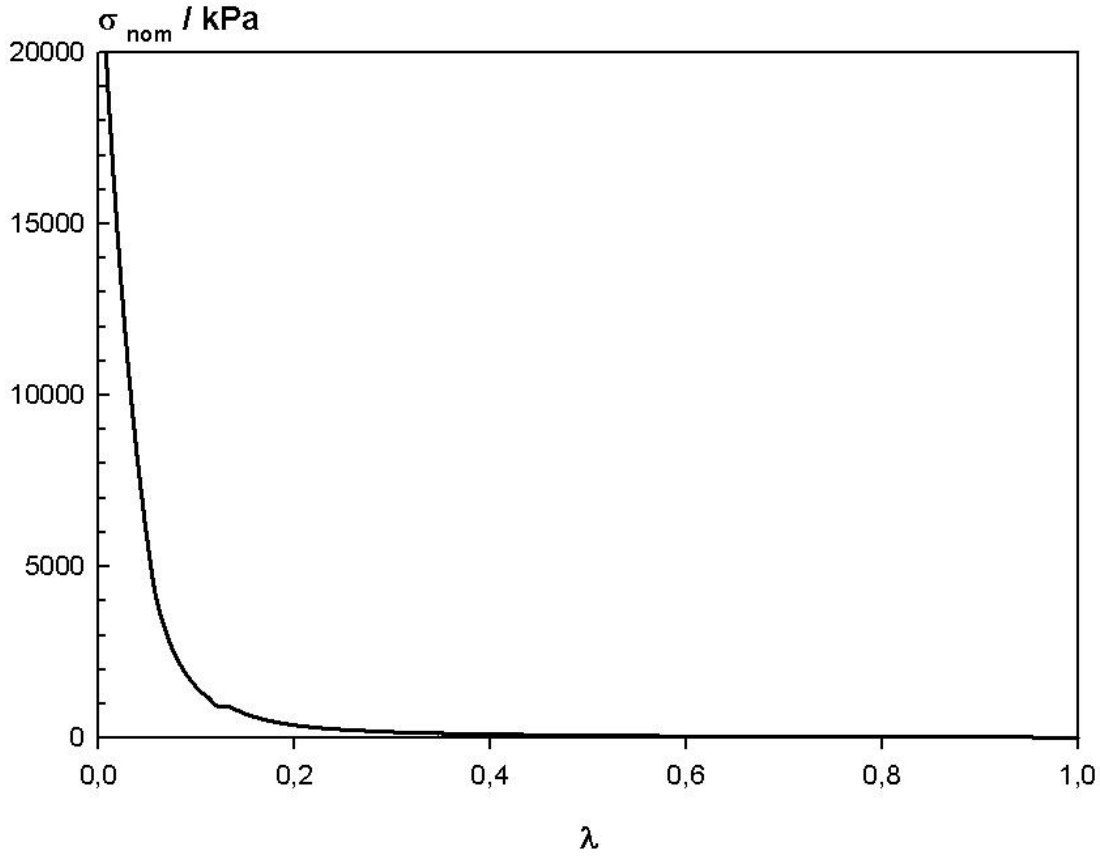
1/80 MBA, modifiye edilmemiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.005 MPTMS+A) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 15.1, 15.2, 15.3, 15.4'de verilmiştir.



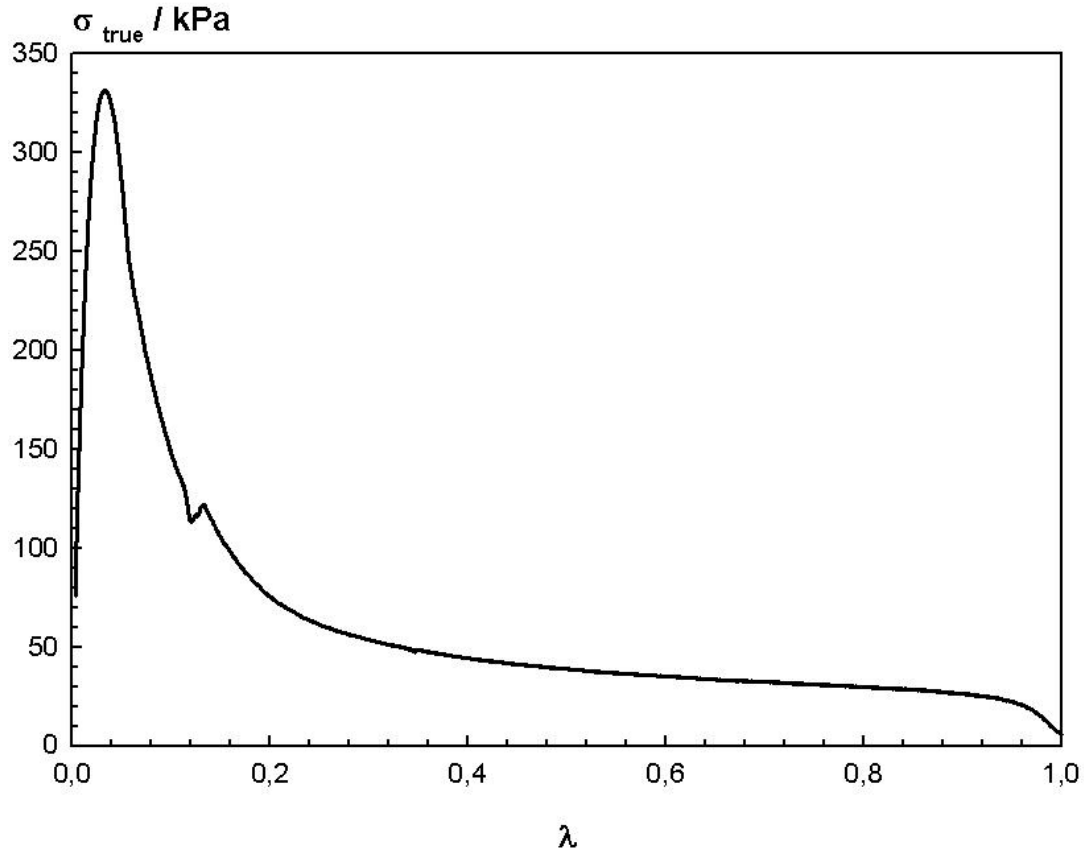
Şekil 15.1 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği



Şekil 15.2 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği



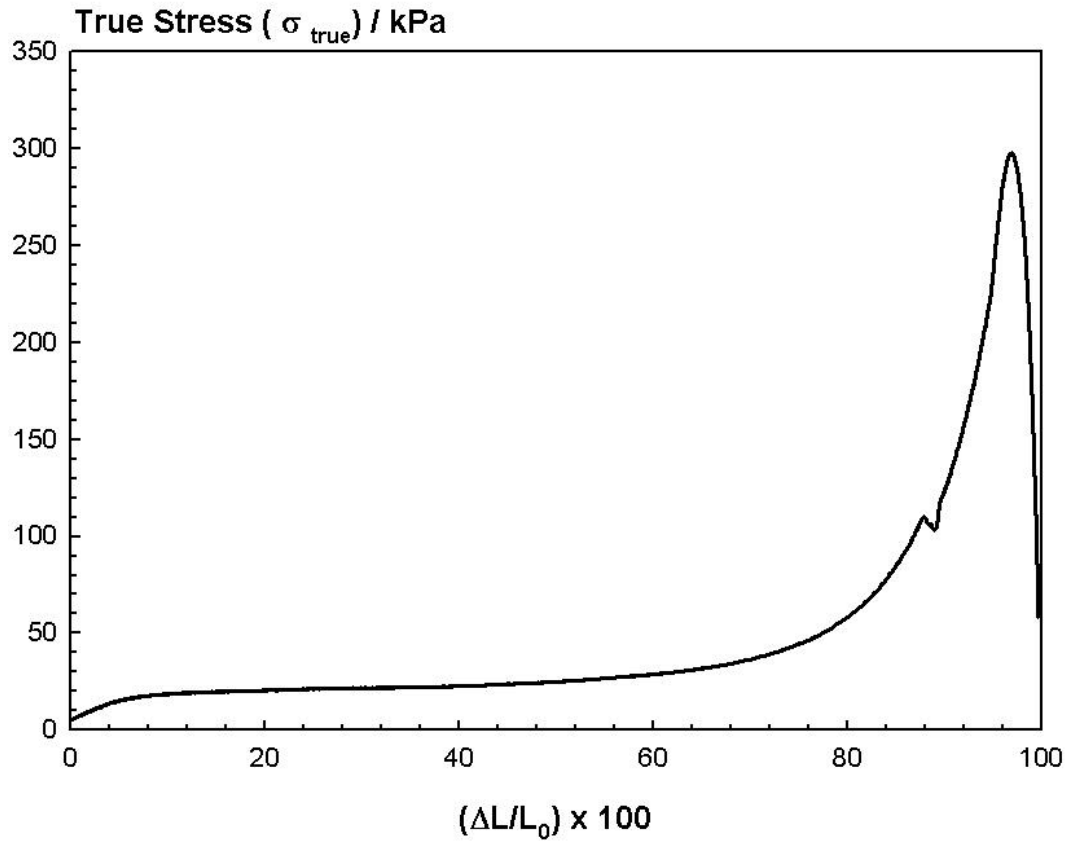
Şekil 15.3 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



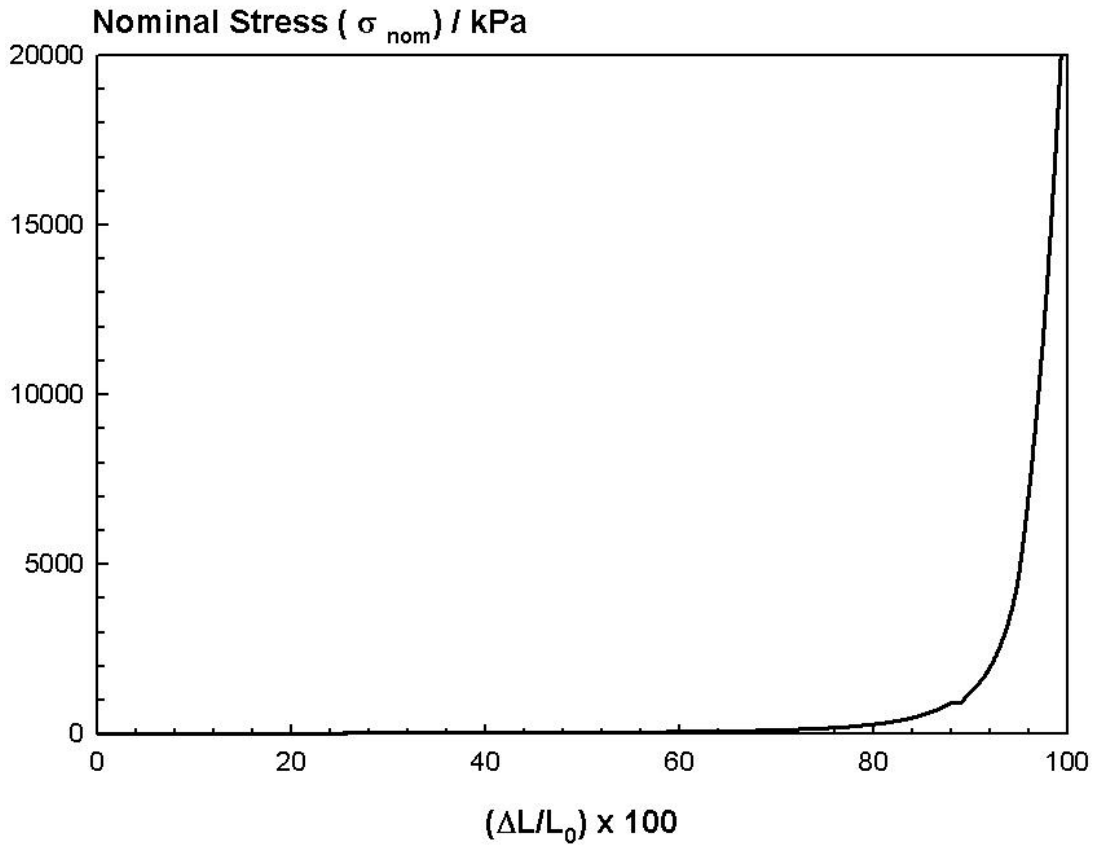
Şekil 15.4 - M+0.005 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.8.3. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.01 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

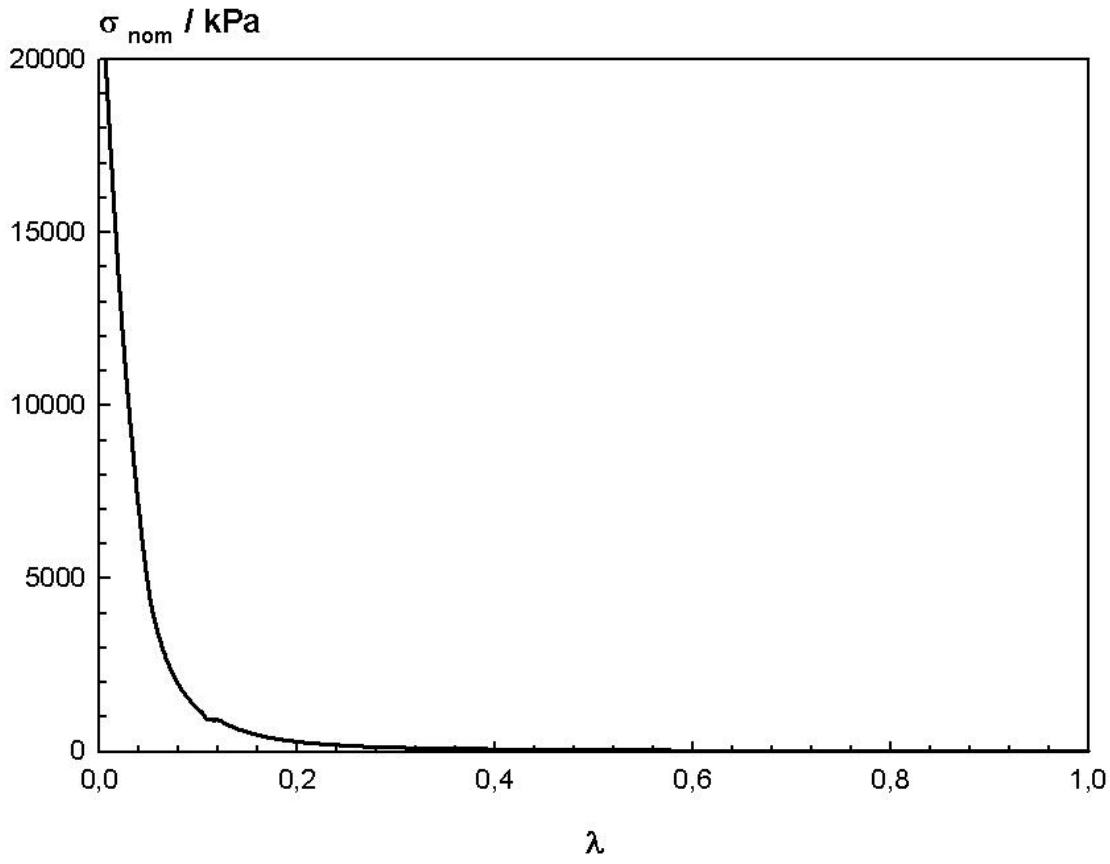
1/80 MBA, modifiye edilmemiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.01 MPTMS+A) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 16.1, 16.2, 16.3, 16.4'de verilmiştir.



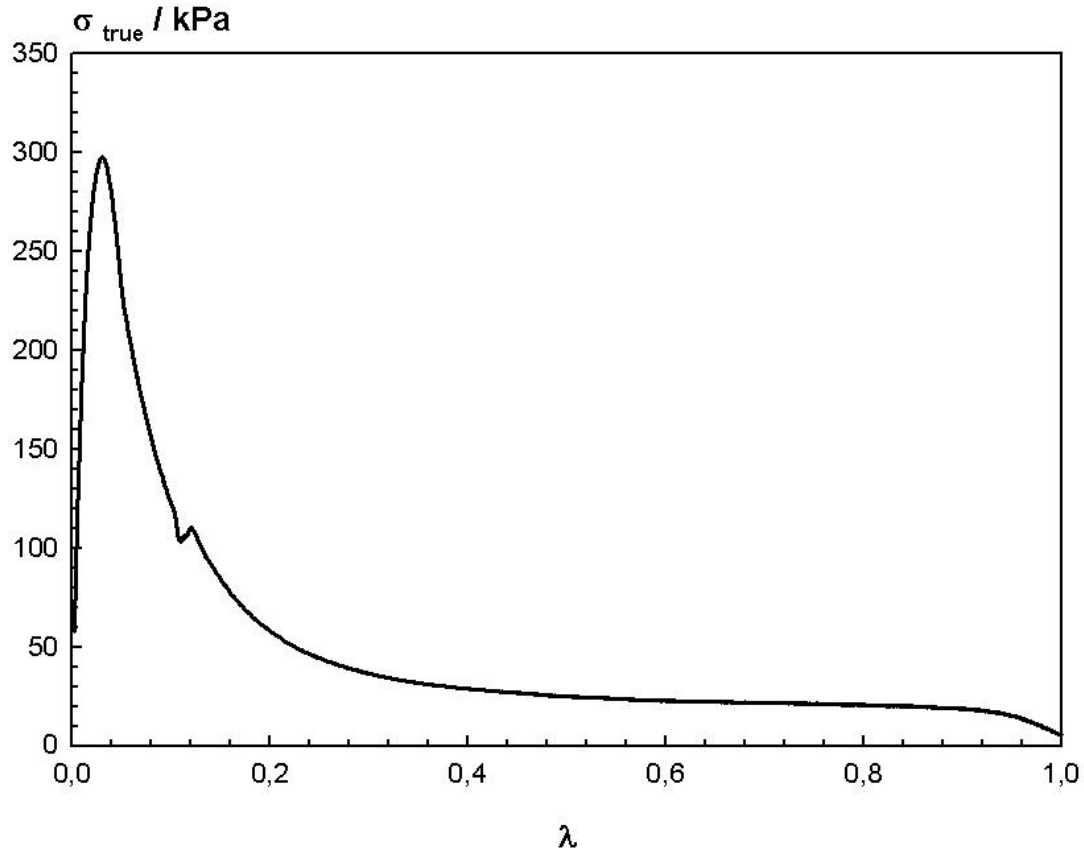
Şekil 16.1 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği



Şekil 16.2 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği



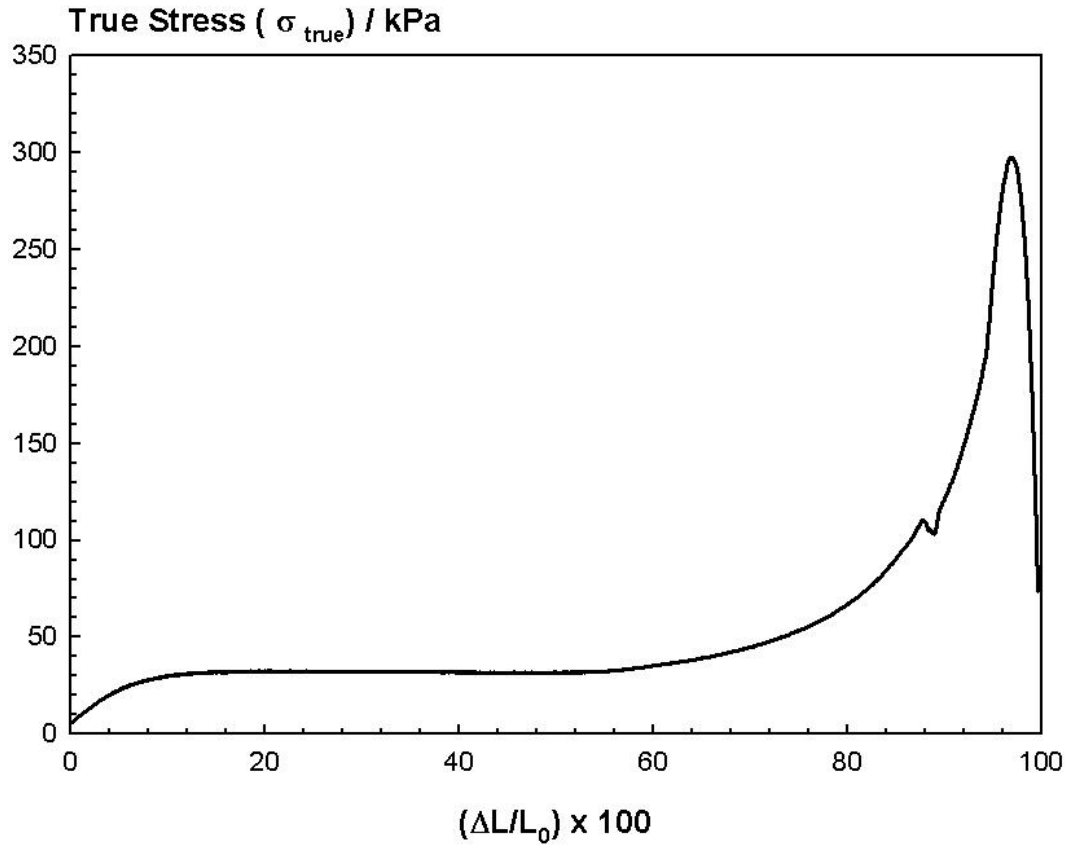
Şekil 16.3 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress- Lamda Grafiği



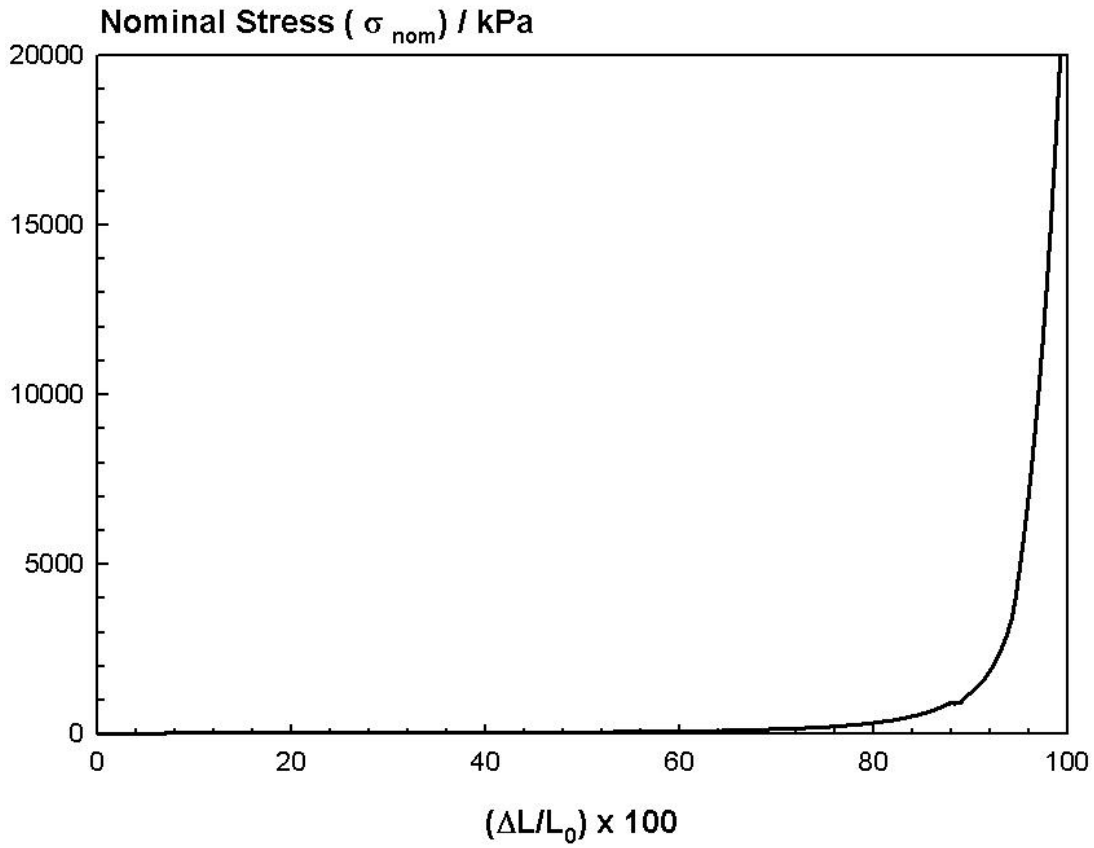
Şekil 16.4 - M+0.01 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress- Lamda Grafiği

4.8.4. Modifiye Edilmemiş Aerosil®200 ve 0.02 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

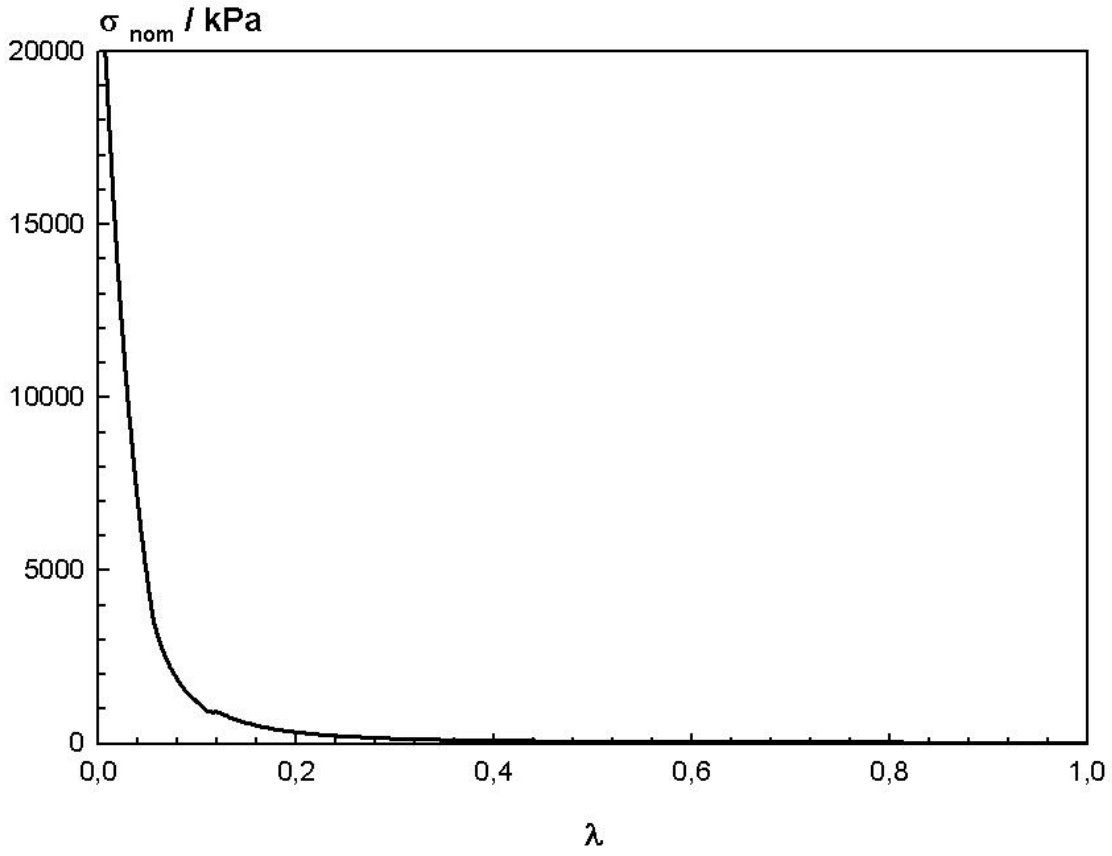
1/80 MBA, modifiye edilmemiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.02 MPTMS+A) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 17.1, 17.2, 17.3, 17.4'de verilmiştir.



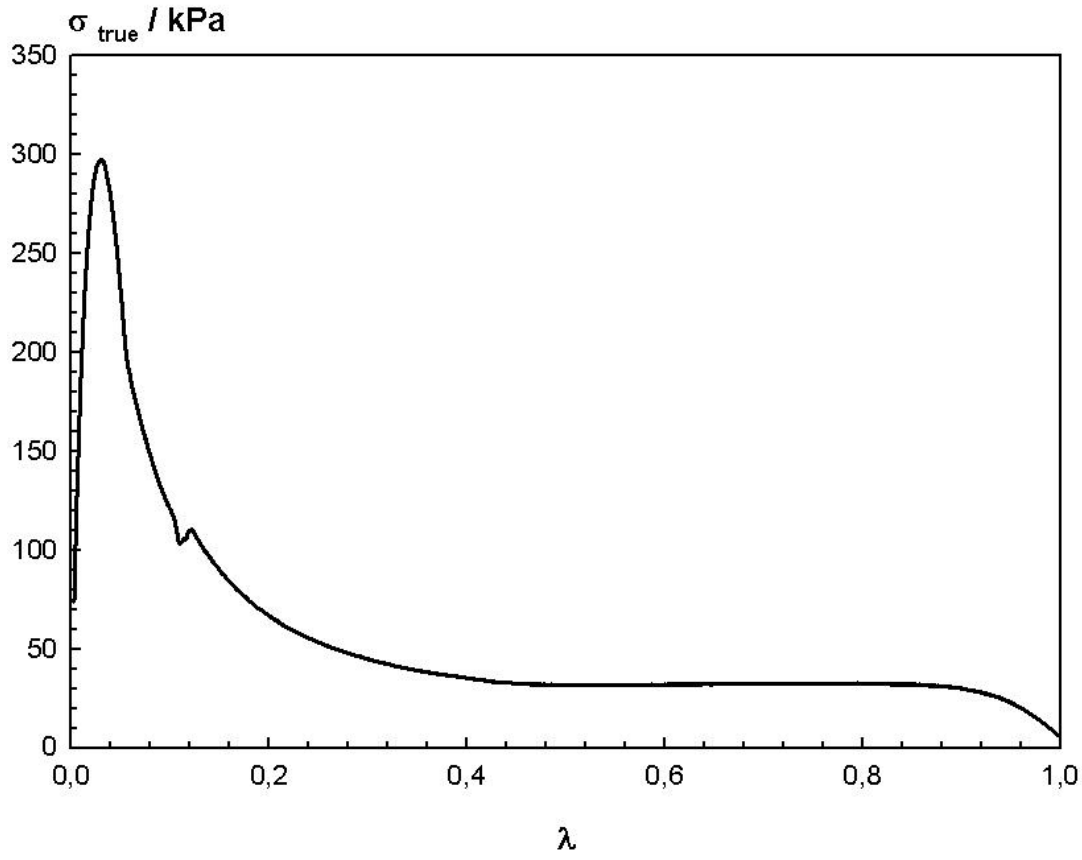
Şekil 17.1 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-% Deformasyon Grafiği



Şekil 17.2 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-% Deformasyon Grafiği



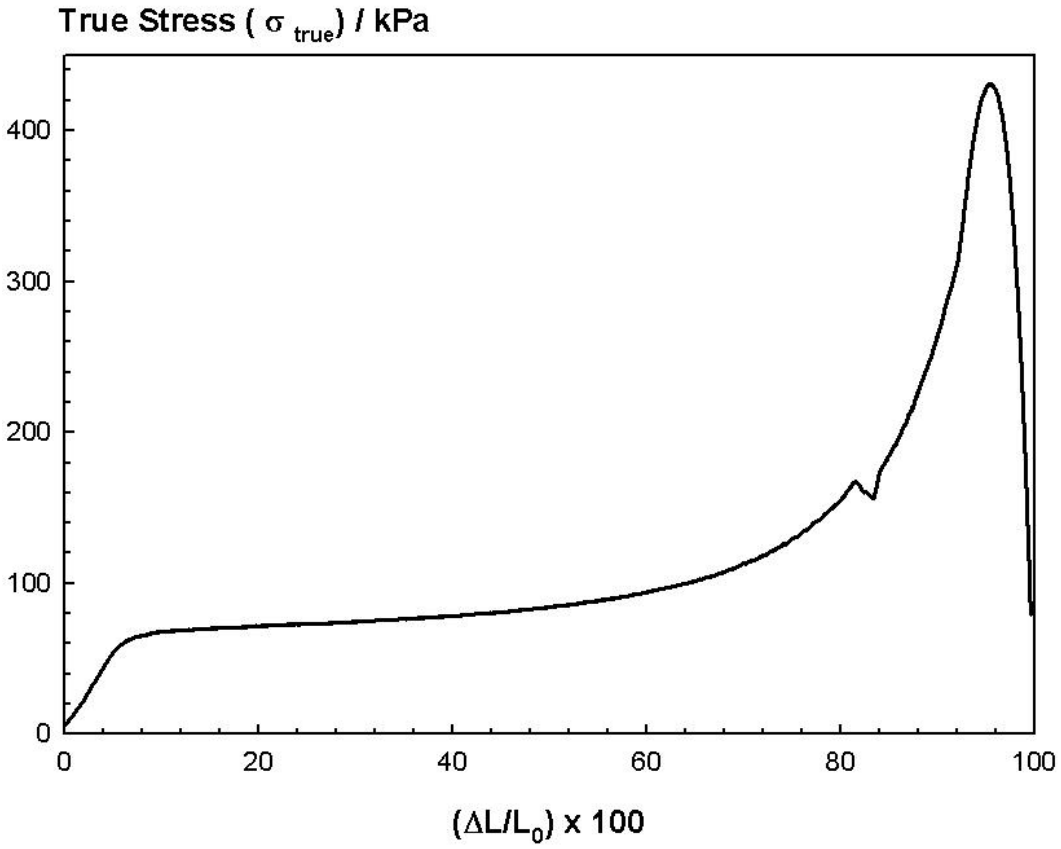
Şekil 17.3 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



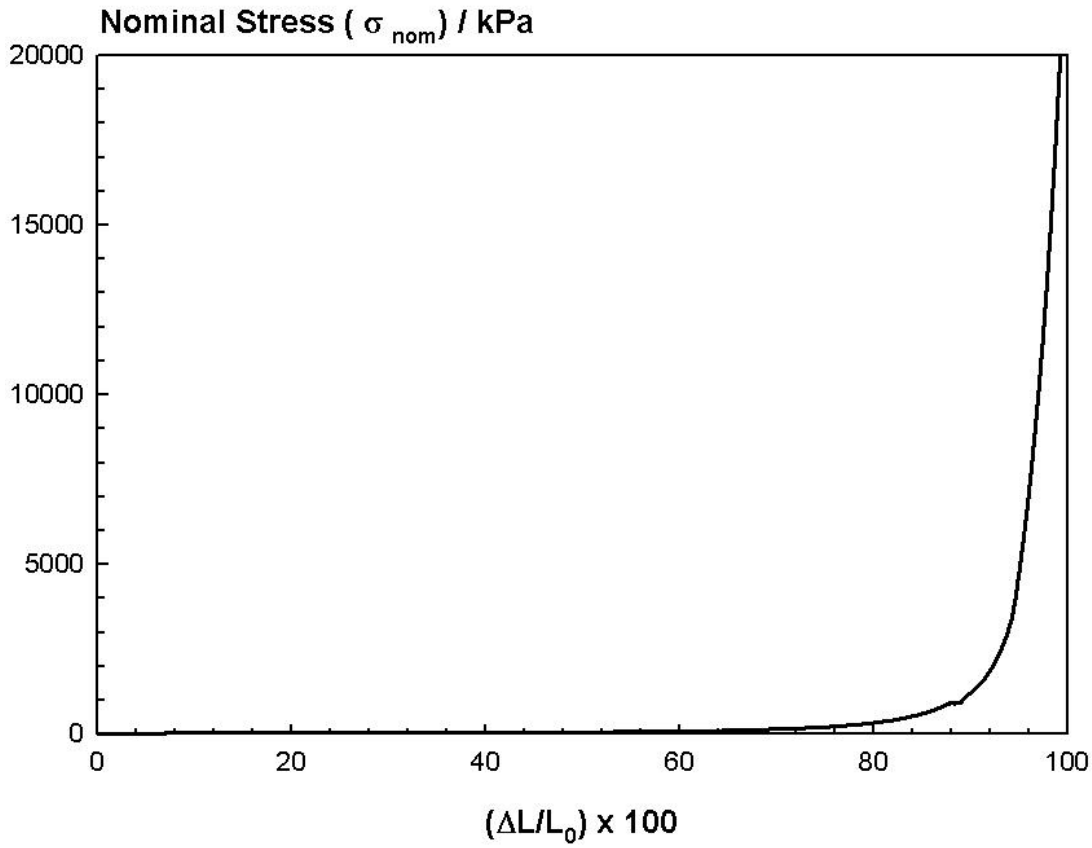
Şekil 17.4 - M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.8.5. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.005 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

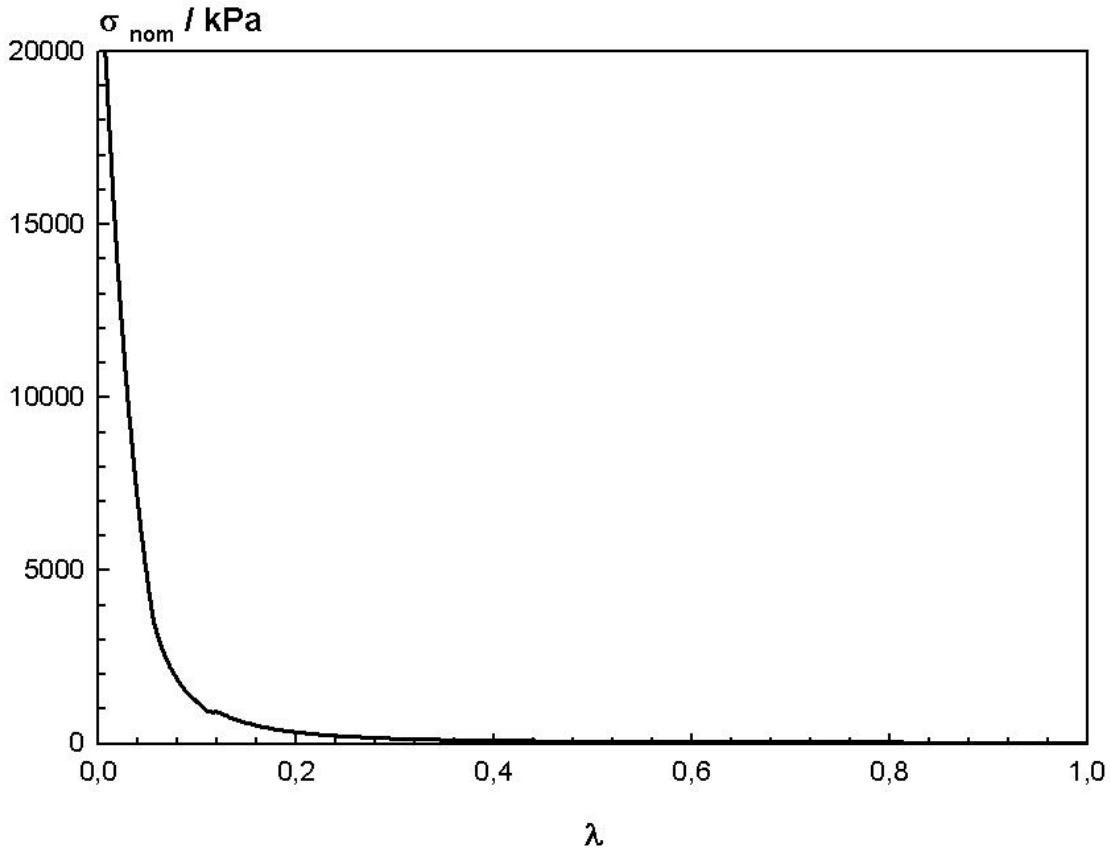
1/80 MBA, modifiye edilmiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.005 MPTMS+mA) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 18.1, 18.2, 18.3, 18.4'de verilmiştir.



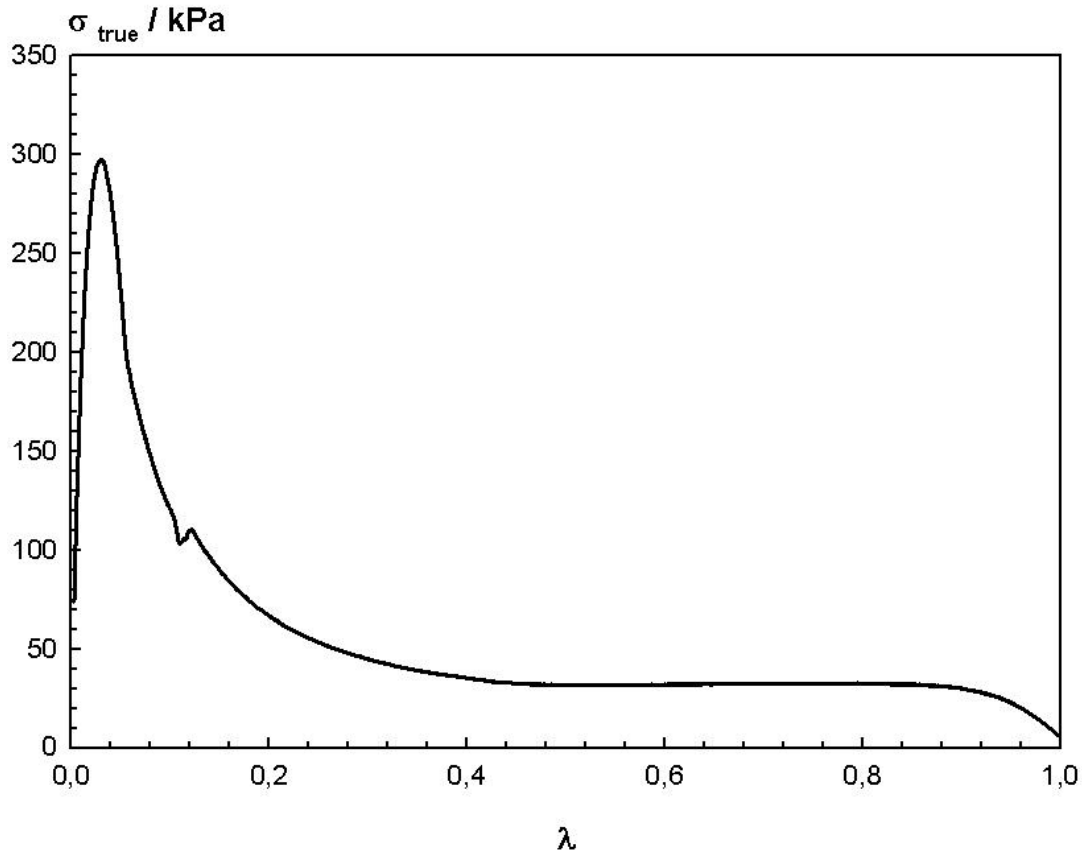
Şekil 18.1 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği



Şekil 18.2 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği



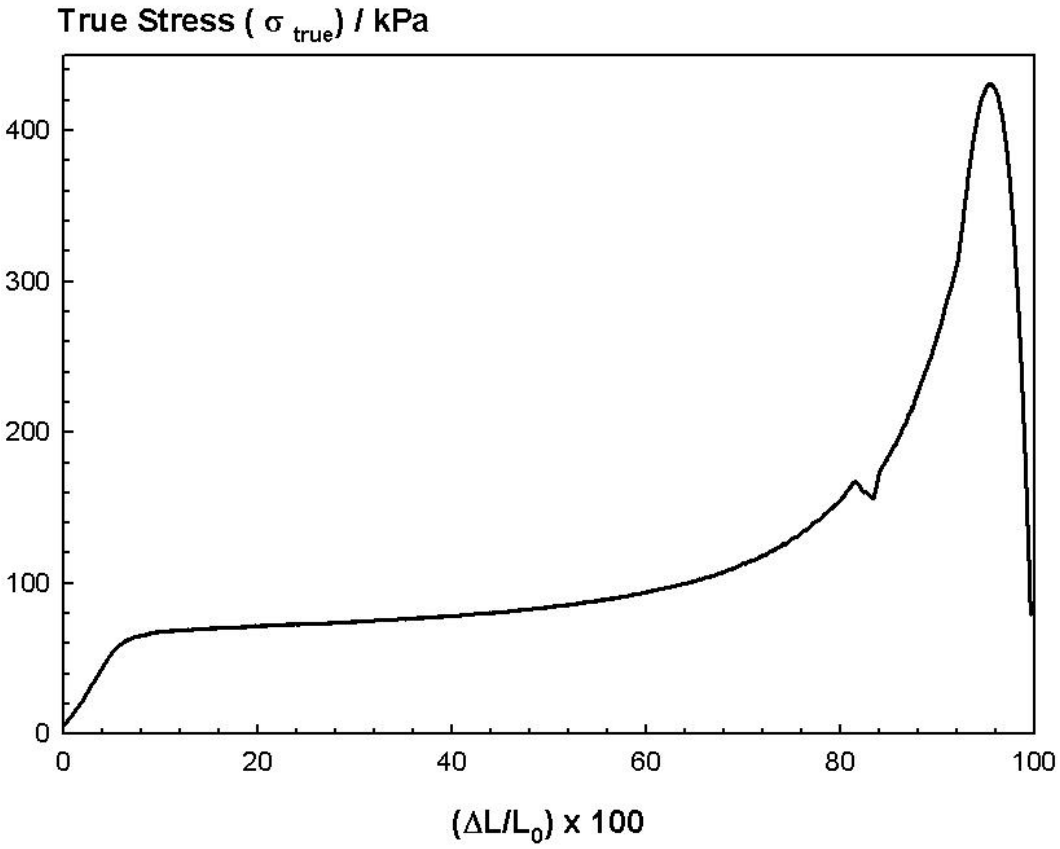
Şekil 18.3 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



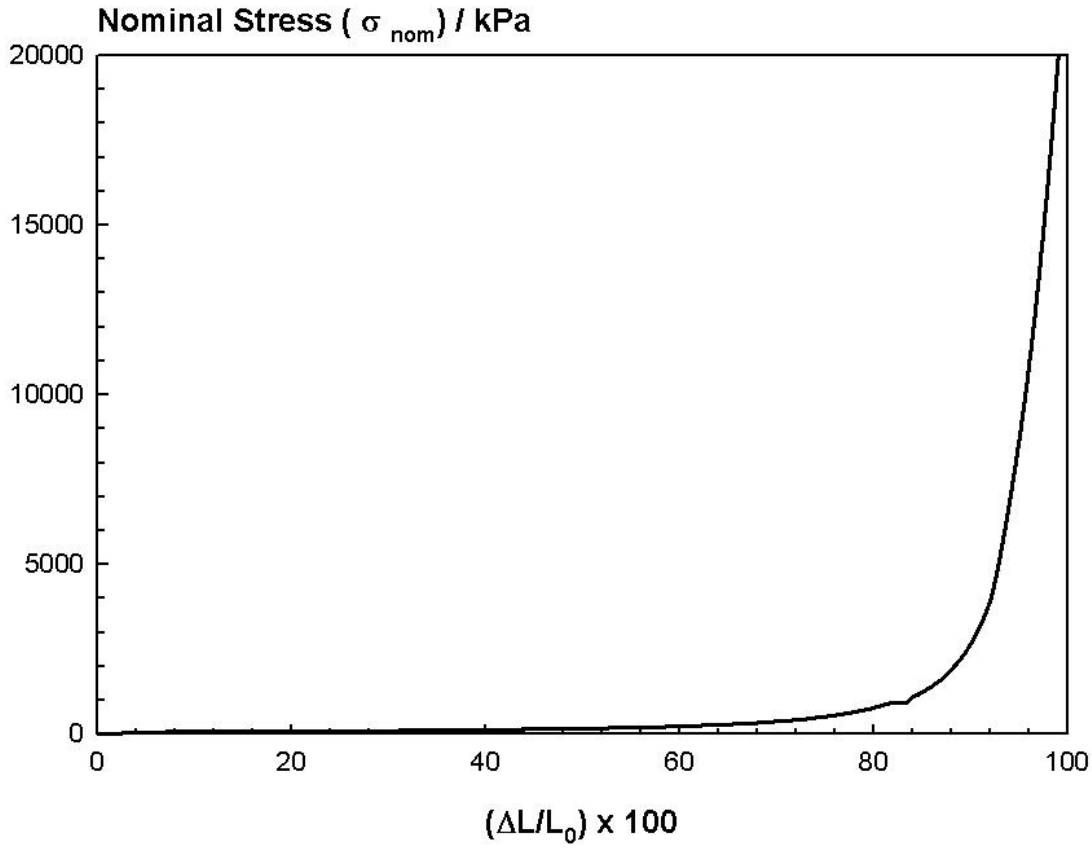
Şekil 18.4 - M+0.005 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.8.6. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.01 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

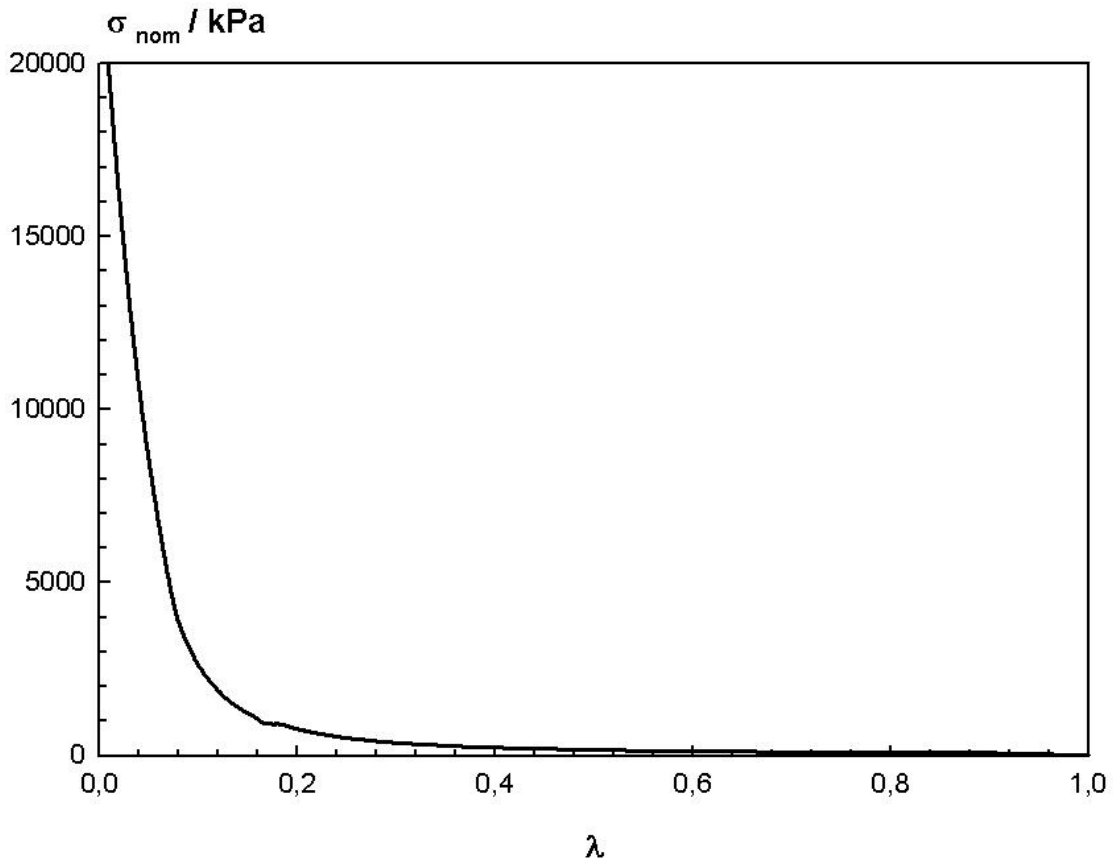
1/80 MBA, modifiye edilmiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.01 MPTMS+mA) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 19.1, 19.2, 19.3, 19.4'de verilmiştir.



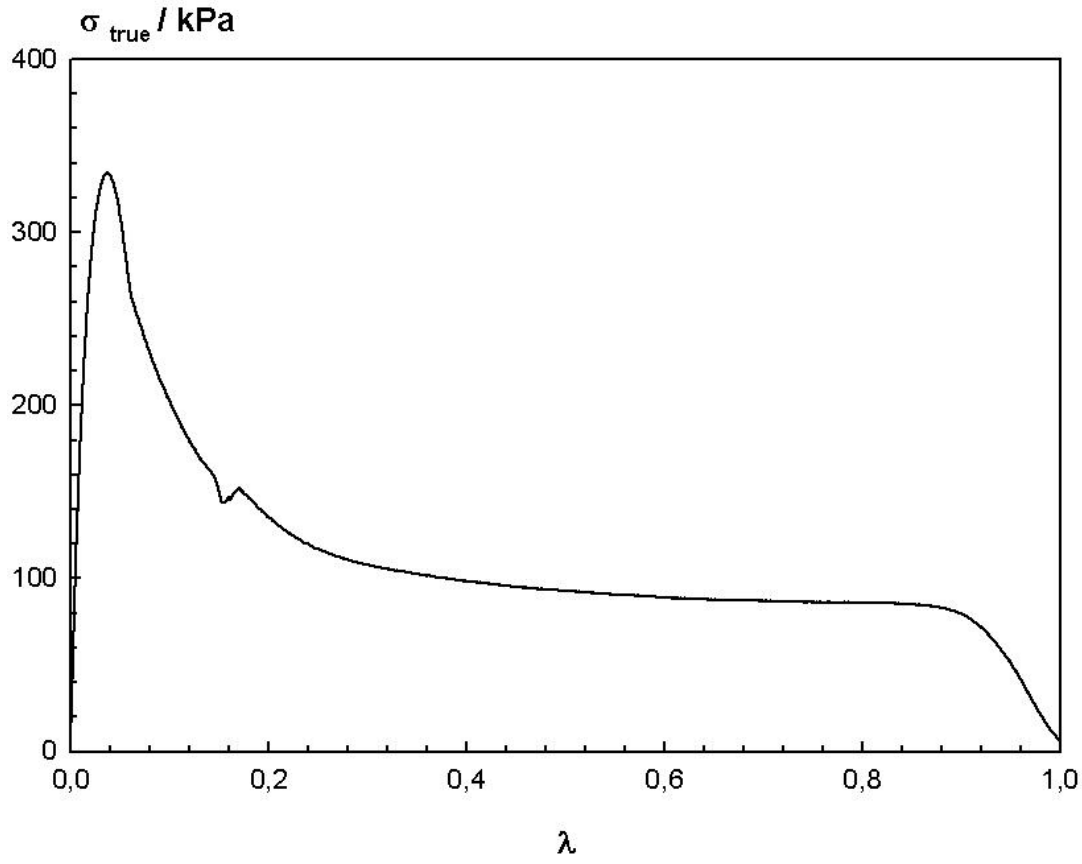
Şekil 19.1 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-%Deformasyon Grafiği



Şekil 19.2 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği



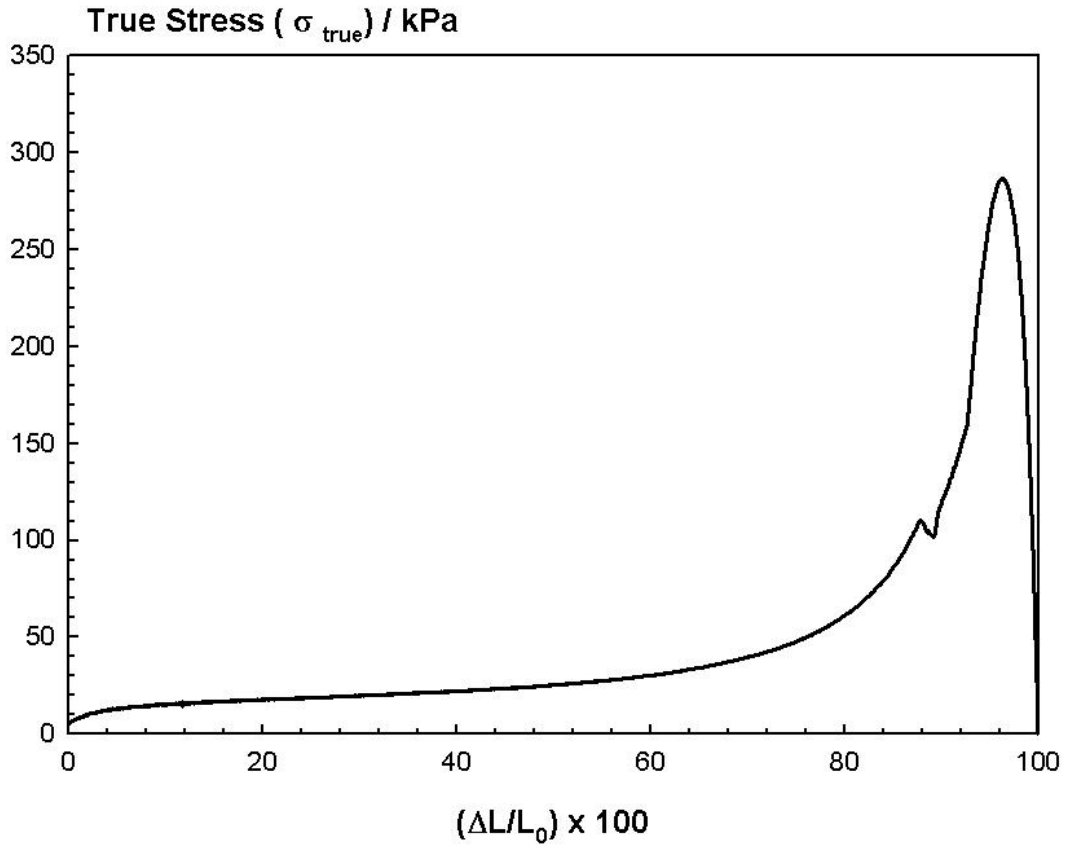
Şekil 19.3 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



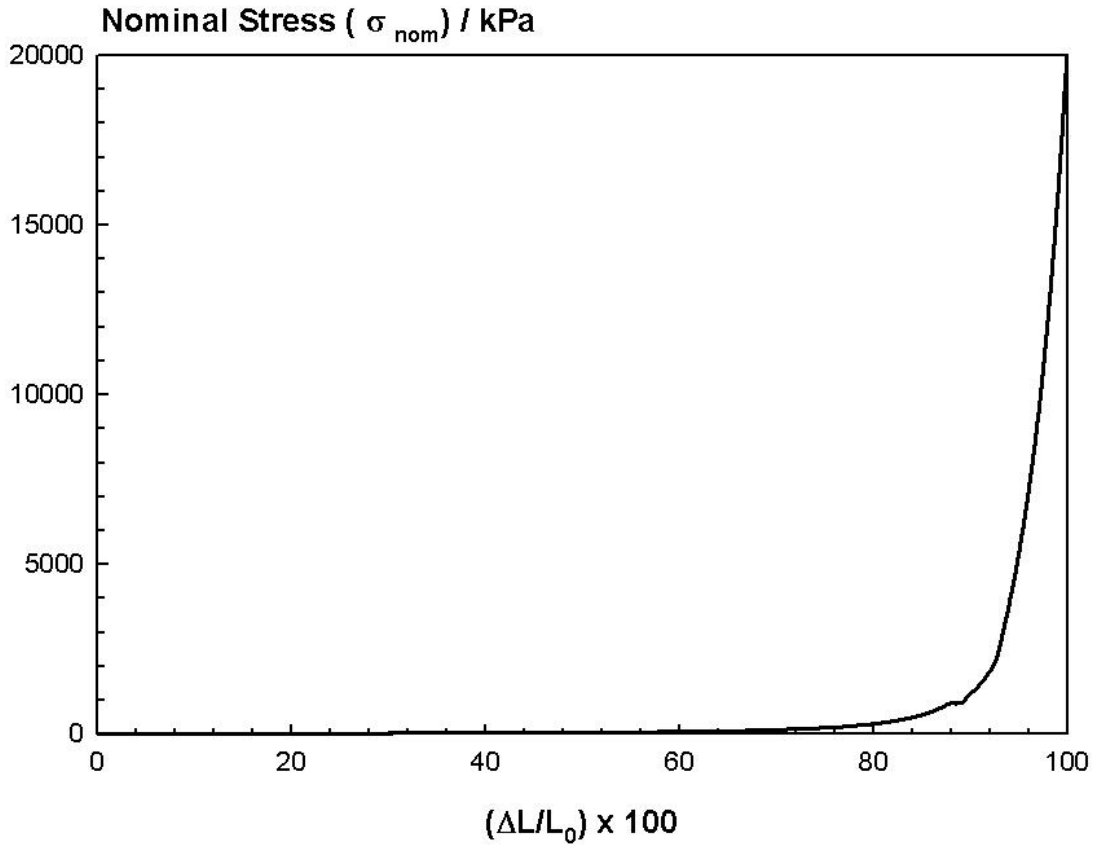
Şekil 19.4 - M+0.01MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.8.7. Modifiye Edilmiş Aerosil®200 ve 0.02 g MPTMS İçeren PNIPA Kriyojelin Deformasyon Eğrileri

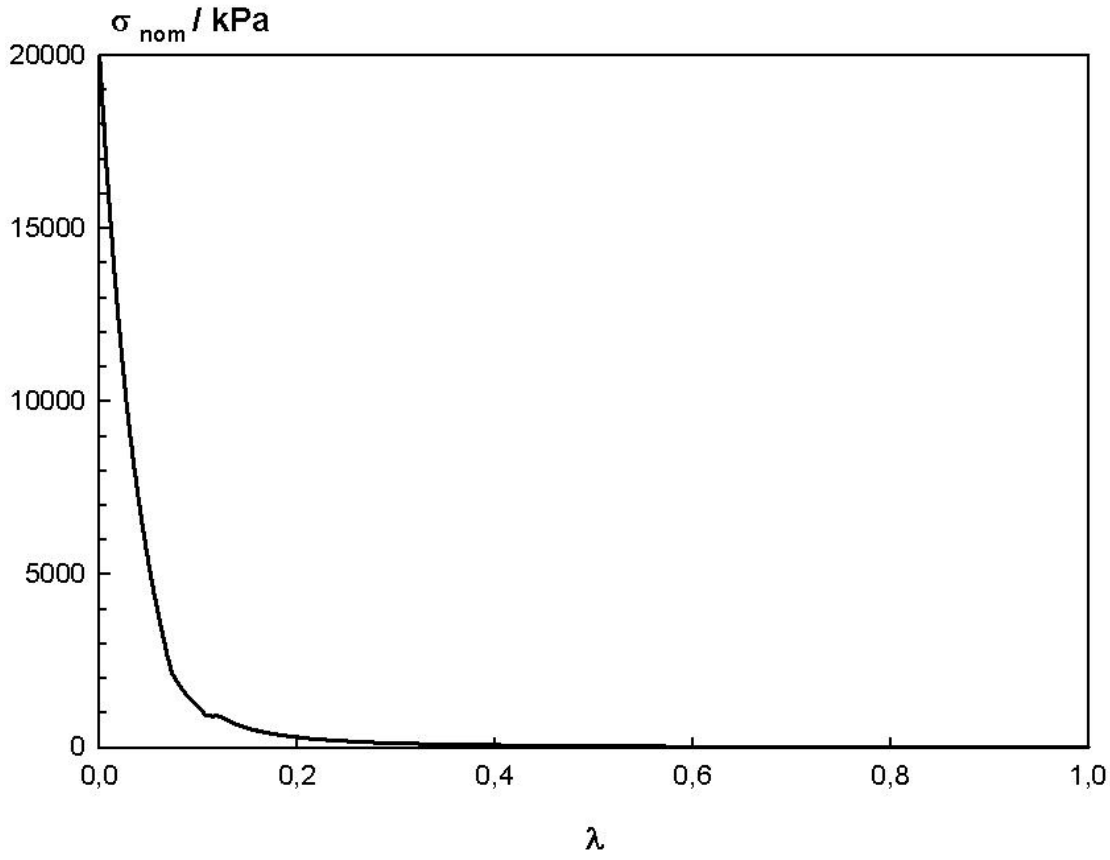
1/80 MBA, modifiye edilmiş Aerosil ve MPTMS içeren PNIPA kriyojelinin (M+0.02 MPTMS+mA) basma testinden elde edilen verilerle Gerçek Mukavemet (True Stress) ve Deformasyon Oranı (Lamda) hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 20.1, 20.2, 20.3, 20.4'de verilmiştir.



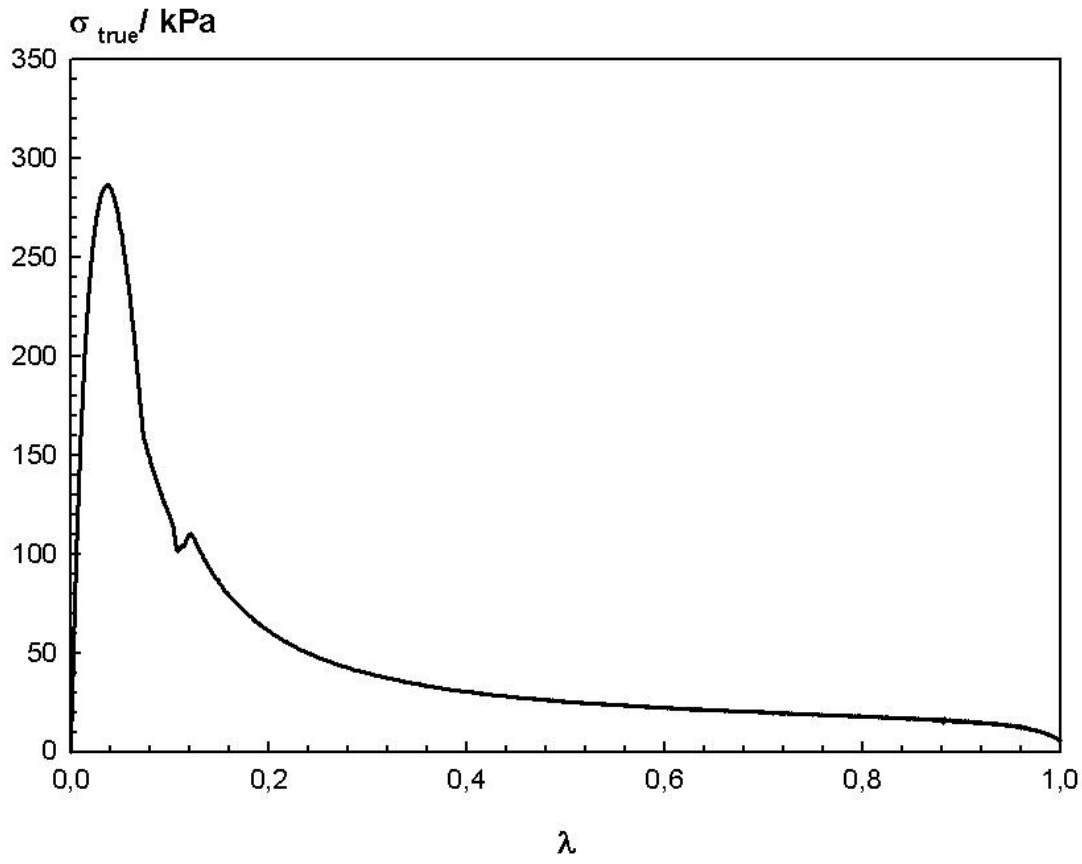
Şekil 20.1 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-%Deformasyon Grafiği



Şekil 20.2 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-%Deformasyon Grafiği



Şekil 20.3 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin Nominal Stress-Lamda Grafiği



Şekil 20.4 - M+0.02 MPTMS+mA kodlu kriyojelin True Stress-Lamda Grafiği

4.9. Kriyojellerin Basma Modülleri

PNIPA nanokompozit kriyojellerin mekanik özellikleri, sıkıştırma dayanım testleri malzeme %100 deforme edilerek Ec (compression modulus) basma modülü ölçüldü. Sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi 1/80 oranında MBA çapraz bağlayıcı içeren kriyojelin modülü $281x10^3$ kPa'dır. Nanosilika katıldığında jellerin modülünün arttığı görüldü. MPTMS birleştirme ajanının oranının artması da modülü arttırmaktadır. M+0.02 MPTMS+A kodlu kriyojelin modülü $389x10^3$ kPa'a yükselmiştir. Modifiye edilmiş nanosilika ile hazırlanmış eşit oranda MPTMS içeren kriyojel için ise bulunan modül değeri $465x10^3$ kPa'dır. Görüldüğü gibi PNIPA kriyojellerinin mekanik dayanımı modifiye nanosilika ve MPTMS eklenerek gerçekleştirilen jellerde dikkat çekici oranda artmıştır.

Tablo 7 - MPTMS içeren Kriyojellerin Basma Modülleri

Kriyojel	E_c / x10 ^{3} kPa
M (1/80 MBA)	281±12
M+0.005 MPTMS+A	309±10
M+0.01 MPTMS+A	327±16
M+0.02 MPTMS+A	389±20
M+0.005 MPTMS+mA	319±15
M+0.01 MPTMS+mA	344±17
M+0.02 MPTMS+mA	465±21

5. SONUÇLAR

Organik-İnorganik Hibrit Hidrojel ve kriyojeller serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen jellerin morfolojik özelliklerinin farklılığı gözle görülmenin dışında ESEM fotoğrafları ile tespit edildi. ESEM sonuçlarına göre kriyojellerin makro gözenekli yapılar oluşturduğu, suyu emme ve verme hızının çok hızlı olduğu gözlenmiştir. Kriyojeller tipik sünger gibi şişmeye hızlı cevap vermektedir. Hidrojeller ise çok daha yavaş bir şişme davranışı sergilediler. Ayrıca sentezlenen kriyojellerin hızlı şişme-büzülme özelliğinin tekrarlanabilir olduğu da basma testinden sonra alınan kriyojelin su içine daldırıldıktan çok kısa bir süre sonra tekrar eski haline dönmesi ile tespit edildi. Diğer yandan nanosilika içeren kriyojellere artan oranda MPTMS katılmasıyla mekanik dayanımının artmasına karşılık kriyojelin şişme özelliğinin düştüğü görüldü. Bunun sebebi artan MPTMS varlığında yapıda çapraz bağlanmaların artmasıdır. Mekanik olarak ise nanosilika içemeyen jellerin daha zayıf oldukları basma testinden de görüldü. Modifiye nanosilika ve MPTMS birleştirme ajanı içeren kriyojellerin hem termal dayanımı hem de mekanik dayanımı oldukça arttı. Bu sonuçlar projenin hedeflerine ulaştığını gösterdi.

6. REFERANSLAR

[1] **Sergei Panyukov, Yitzhak Rabin**,1996,Physics Reports 269,1-131.

[2] **Tanaka, T.**,1992, Phase Transition of Gels, ACS Symposium .

[3] **Hoffman A.S.**, 2012, Hydrogels for biomedical applications, Advanced Drug Delivery.

[4] **V I Lozinsky** 2002, Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers preparation, Russian Chemical Reviews 71 (6) 489-511.

[5] **Davis K.A, Anseth K.S,** 2002,Controlled release from crosslinked degradable networks, Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst. 19,385–423 .

[6] **Jindřich Kopeček and Jiyuan Yang** ,2007,Hydrogels as smart biomaterials, , Polym Int ,56,1078–1098 .

[7] **James A,** 2006,Smart Materials, Harvey Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design, Volume 1, Third Edition .

[8] **A.Kumara, A.Srivastava, I.Y. Galaev, B. Mattiasson**,2007,Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications, Prog. Polym. Sci., 32, 1205–1237.

[9] **Kim, S.W., Ed, Ogata,N. Kim, S.W. Feijen, J. Okano**,T.1996,Temperature Sensitive Polymers for Delivery of Macromolecular, Drugs in Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery Systems, Springer, Tokyo, 125-133.

[10] **Yuanqing Xiang, Dajun Chen**, 2007,European Polymer Journal 43, 4178–4187.

[11] **Ilmain, F., Tanaka, T., and Kokufuta, E.,**1991, Volume Transition in a Gel Driven by Hydrogen-Bonding, Nature, 349, 400-40.

[12] **Nagasawa, H., Gong, J.P., and Osada, Y**., 2002,Intelligent gels, Actualite Chimique, 175-181.

[13] **Daganl, R.**,1997,Intelligent gels, Chemical & Engineering News, 75, 26-37.

[14] **Fleer, G.J.,Stuart, M.A.C.,Scheutjens, J.M.H.M., Cosgrove, T.,and Vincet, B**.,1993, Polymers at Interfaces, Chapman & Hall, London.

[15] **Chase, H.A**., 1994,Purification of proteins by adsorption chromatography in expanded beds. Trends Biotechnol. 12, 296–303.

[16] **Shibayama, M. and Tanaka, T.**, 1993, Volume Phase-Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, Advances in Polymer Science, 109, 1-62.

[17] **Jen AC, Wake MC, Mikos AG.**,1996,Biotechnol Bioeng., 50,357-64.

[18] **Worster, M.G. and Wettlaufer, J.S.**, 1997, Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater, Journal of Physical Chemistry B, 101, 6132-6136.

[19] **Deville, S., Saiz, E., Nalla, R.K., and Tomsia, A.P.**, 2006, Freezing as a path to build complex composites, Science, 311, 515-518.

[20] **Arvidsson, P., Plieva, F.M., Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B.** ,2003, Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent, J. Chromatogr A, 986, 275-290.

[21] **Ivanov, R.V., Babushkina, T.A. and Lozinsky, V.I.**, 2005, Specifics of acrylamide cryopolymerization at temperatures above and below the eutectic point of the frozen reaction system Polym. Sci. Ser. A, 47, 791-799.

[22] **Lozinsky, V.I., V.I., Kalinina, E.V., Grinberg, V.Y., Grinberg, N.V., Chupov, V.V., and Plate, N.A.**,1997, Thermoresponsible cryogels based on cross-linked poly(N,N'-diethylacrylamide), Vysokomolekulyarnye Soedineniya Ser. A & Ser. B, 39, 1972-1978.

[23] **Lozinsky, V.I.,Galaev, I.Y.,Plieva,F.M.,Savina, I.N., Jungvid, H.and Mattiasson, B**., 2003, Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest, Trends Biotechnol., 21, 445-451.

[24] **X. Zheng- Zhang and C-C. Chu**, 2003, Synthesis of temperature sensitive PNIPAAm cryogels in organic solvent with improved properties, , J. Mater. Chem., 13, 2457–2464.

[25] **P.Perez, F.Plieva, A. Gallardo, J.San Roman, M. Rosa Aguilar, I.Morfin, F. Ehrburger- Dolle, F. Bley, S. Mikhalovsky, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson**,2008, Bioresorbable and Nonresorbable Macroporous Thermosensitive Hydrogels Prepared by Cryopolymerization. Role of the Cross-Linking Agent,Biomacromolecules 9, 66–74.

[26] **Akshay Srivastava, Era Jain, Ashok Kumar**,2008,The physical characterization of supermacroporous poly(N-isopropylacrylamide) cryogel: Mechanical strength and swelling/de-swelling kinetics Materials Science and Engineering: A, 464 ,93–100.

[27] **Z. Cao, B.Du, T. Chen, H. Li, J. Xu, and Z. Fan**,2008,Fabrication and Properties of Thermosensitive Organic/Inorganic Hybrid Hydrogel Thin Films, Langmuir , 24, 5543-555.

[28] **Wei-Jen Huang, Han-Hsueh Tsai, Wen-Fu Lee**, 2010, Preparation and Properties of Thermosensitive Organic-Inorganic Hybrid Gels,Containing Modified Nanosilica, Polymer Composites ,31, 1712–1721.

[29] **Ke Zeng,Yuan Fang, Sıxun Zheng,** 2009,Journal of Polymer Science, 47, 504–516.

[30] **Guillaume Miquelard-Garnier, Dominique Hourdet, Costantino Creton**,2009, Large strain behaviour of nanostructured polyelectrolyte hydrogels,Polymer,50,481- 490.

[31] **Jun Lin, Junaid A. Siddiqui, Raphael M. Ottenbrite**, 2001, Polym.Adv.Technol., 12,285.

[32] **Lars Nothdurft, Tobias Glu¨ck, Wibke Dempwolf, Gudrun Schmidt-Naake**,2008, Macromol. Mater. Eng., 293, 132–139.

[33] **Sun Hee Lee, Dae Su Kim**,2012, Polym. Adv. Technol. Vol 23(3), 414-417.

[34] **Minhui Du, Ying Zheng**, 2007,Polymer Composites, 28(2), 198-207.

[35] **Mir Mohammad Alavi Nikje and Zahra Mazaheri Tehrani**, 2010,Journal Of Cellular Plastics, 46, 159-172.

[36] **Oğuz Türünc¸ Nilhan Kayaman-Apohan M. Vezir Kahraman Yusuf Menceloğlu, Atilla Güngör**,2008, J Sol-Gel Sci Technol, 47,290–299.

[37] **Jun Lin, Junaid A. Siddiqui, Raphael M. Ottenbrite,**2001, Polym.Adv.Technol., 12,285.

[38] **Sun Hee Leea and Dae Su Kima**,2011,UV-cured polyester-acrylate nanocomposite films with silane-grafted silica nanoparticles, , Polym. Adv. Technol,23,414-417.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NİLHAN KAYAMAN APOHAN
Proje No:	211T153
Proje Başlığı:	Organik-İnorganik Hibrit Hidrojellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu
Proje Türü:	Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	SUZAN ABDURRAHMANOĞLU
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	MARMARA Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2012 - 01/04/2013
Onaylanan Bütçe:	25000.0
Harcanan Bütçe:	24997.88
Öz:	Dış ortam koşullarına duyarlı cevap verebilen akıllı polimerik malzemeler son yıllarda artan bir ilgiyle araştırmalara konu olmaktadır. Dış ortam koşullarındaki küçük değişikliklere hacimsel geçişler ile tepki göstermelerinin yanı sıra yapılarında gerçekleşen bu makroskopik değişimlerin tersinir olması bu malzemeleri üstün kılan özellikleridir. Sıcaklık değişimi, polimer sistemlerinde en çok kullanılan fiziksel değişimdir. Sıcaklık değişimleri sadece kontrol kolaylığı sağlamanın yanı sıra in vitro ve in vivo olarak da uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Sıcaklığa duyarlı faz geçişi gösteren polimerler arasında en sık kullanılan poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA)?in alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) 32?C?dir. Bu sıcaklığın altında hidrofilik olan PNIPA, bu sıcaklığın üzerinde ise hidrofobik özellik taşımaktadır. Sahip olduğu bu eşsiz özellik nedeni ile de biyomoleküllerin ayrılmasında, ilaç salınım sistemlerinde ve hücre adhezyonlarının kontrolünde, hızlı cevap veren yüzeyler oluşturmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Akıllı jeller, uyarana karşı hızlı tepki göstermelerine rağmen zayıf mekanik mukavemete sahiptirler. Monomer ve başlatıcı içeren reaksiyon çözeltisinin donma sıcaklığının altında gerçekleştirilmesi olarak tanımlanan kriyojelasyon yöntemi ile sentezlenen jeller, makro gözenekli, daha hızlı cevap veren ve daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Organik-inorganik hibrit hidrojeller ise sahip oldukları üstün mekanik özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Bu projenin amacı sıcaklığa duyarlı poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPA) hidrojellerinin mekanik dayanımını arttırmak ve aynı zamanda çevresel uyarılara daha hızlı cevap vermesini sağlamaktır. Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde 3-(metakriloksi)propil trimetoksisilan (MPTMS) ile Aerosil®200 nanosilika yüzeyi modifiye edildi. İkinci bölümünde ise modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş nanosilika içeren PNIPA kriyojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Modifiye edilmiş nanosilikaların modifikasyon verimi Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile, partikül boyutu ise Dinamik Işık Saçılımı (DLS) metodu ile belirlendi. Jeller morfoloji,şişme oranı, ve mekanik özeliklerine göre karakterize edildi. Modifiye nanosilika katkısıyla jellerin mekanik özellikleri arttı.
Anahtar Kelimeler:	N-isopropilakrilamid, kriyojel, hidrojel, nanosilika
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK