

Hızlı şişen makrogözenekli hidrojenlerin donmuş çözeltilerden elde edilmesi

Mehmet Murat ÖZMEN*, Oğuz OKAY

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit sodyum tuzu'nun (AMPS) sulu ortamlarda N,N-metilenbisakrilamid (BAAm) çapraz bağlayıcısı ile kopolimerizasyonu incelenmiştir. AMPS monomeri ile BAAm çapraz bağlayıcısının sulu çözeltileri başlatıcı amonyum persülfat (APS) ile hızlandırıcı N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamin (TEMED) redoks başlatıcı sistemi ile polimerizasyon sisteminin donma noktasının altında ve üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrojenlerin şişmiş durumdaki elastik modülleri, sudaki şişme oranları, aseton ve sudaki büzülme ve şişme hızları ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskopu yardımı ile polimer ağyapılarının morfolojileri incelenmiştir. Hidrojenlerin şişme ve elastik özelliklerinin -8°C gibi bir jel hazırlama sıcaklığında belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. -8°C'nin altında sentezlenen hidrojenleri oluşturan ağyapıların gözenekli olduğu ve gözenek çaplarının 30-50 µm arasında değiştiği buna karşılık -8°C ve üzerinde sentezlenen ağyapıların gözenek içermediği görülmüştür. Hazırlanan Poli(AMPS)(PAMPS) hidrojenlerinin mikroyapısının, karnabahara benzeyen ve değişik büyüklüklerde agregatlar içeren, reaksiyona bağlı faz ayrılma mekanizmasıyla oluşan makrogözenekli ağyapılardan belirgin bir şekilde farklı oldukları ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte, -8°C'nin altında sentezlenen PAMPS hidrojenleri için, suda ve asetonda tamamen tersinir şişme-büzülme eğrileri elde edilmiştir. -8°C'nin altında oluşan jeller, denge şişme hacimlerine 30 saniyede ulaşırken, yüksek sıcaklıklarda oluşan jellerin suda denge durumlarına ulaşmaları için 1 saat gerekmiştir. Ayrıca, şişmiş PAMPS jelleri asetona daldırıldığında, -8°C'nin altında hazırlanan jeller 5 ile 10 dakika arasında büzülerek dengeye ulaşırken, yüksek sıcaklıklarda sentezlenenler ise hacim değişimlerine dayanamayarak parçalanmıştır. Böylelikle, jel hazırlama sıcaklığının -8°C'nin altına indirilmesi ile hacim değişimlerine karşı dayanıklı süper hızlı şişen PAMPS hidrojenleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, şişme, donma, makrogözenek.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mehmet Murat ÖZMEN. murat.ozmen@itu.edu.tr Tel: (212) 285 32 79.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı'nda tamamlanmış olan "Synthesis of macroporous hydrogels from frozen monomer solutions and their characterization" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 26.05.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 10.09.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Preparation of fast responsive macroporous hydrogels from frozen solutions

Extended abstract

Responsive hydrogels are smart materials, capable of changing volume in response to specific external stimuli, such as the temperature, solvent quality, pH, electric field, etc. These properties of hydrogels received considerable interest in last three decades and, a large number of hydrogel based devices have been proposed, including artificial organs, actuators, and on-off switches. Important parameters of hydrogels, which to a large extent determine their performance, are an improved mechanical property as well as a fast swelling-deswelling rate to the external stimuli. However, in some applications, such as artificial organs, the conventional hydrogel with slow response rate cannot satisfy this requirement. Therefore, the slow response rate of the hydrogels limits their technological applications.

Increasing the response rate of hydrogels has been one of the challenging problems in the last 25 years. In this regard, several strategies have been proposed. A widely used approach to obtain fast responsive hydrogels is to create voids (pores) inside the hydrogel matrix, so that the response rate becomes a function of the microstructure rather than the size or the shape of the gel samples.

A new and contradictory method to produce macroporous hydrogels and thus, increasing their response rate is conducting the polymerization reactions below the freezing point of the reaction system. This low temperature gelation so-called cryogelation was used to create an interconnected pore structure within the polymer networks. In this cryogelation process, the reaction system is partially frozen after the onset of polymerization reaction. The ice crystals formed after partial freezing, act as a template, while the dissolved monomer, cross-linker and initiator are concentrated in a small fraction of an unfrozen liquid phase. Although the frozen monomer system appears homogenous, it is composed of two phases: the solid phase and the unfrozen liquid phase where the polymerization takes place. After polymerization and after melting of ice, many pores are formed in the spaces that were originally occupied by solvent crystal.

The morphology of the networks consists of polyhedral pores and the network chains building the pore

walls. The gels formed under these conditions were named as cryogels.

In this study, by applying the cryogelation technique to the present gelling system, cryogels exhibiting superfast swelling-deswelling kinetics were obtained from 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) monomer and *N,N'*-methylenebis (acrylamide) (BAAm) crosslinker in aqueous solution at 5 w/v % initial monomer concentration. The crosslinker BAAm content in the monomer mixture was set to 17 mol %. The gel preparation temperature, T_{prep} , was varied between -22°C and 25°C . The swelling, swelling/deswelling kinetics, the morphologies as well as the elastic properties of the gels formed at various temperatures were studied.

T_{prep} was found to be a significant parameter affecting the properties of the hydrogels. Depending on T_{prep} , two different regimes were observed from the experiments. At $T_{prep} = -8^{\circ}\text{C}$ or above, Poly(AMPS) (PAMPS) gels exhibit relatively high swelling ratios V_{eq} of the order of 10^1 , and low moduli of elasticity G in the range of 10^2 – 10^3 Pa. However, decreasing T_{prep} below -8°C results in a tenfold decrease in the swelling ratio and about tenfold increase in the elastic modulus of gels. Thus, the swelling and elastic properties of PAMPS drastically change as T_{prep} is decreased below -8°C . SEM images of PAMPS networks formed at various T_{prep} , indicated that all of the polymer samples formed below -8°C have a porous structure with pore sizes of 30–50 μm while those formed at or above -8°C exhibit a continuous morphology.

Completely reversible swelling-deswelling cycles were obtained using PAMPS cryogels prepared below -8°C . Gels formed below -8°C attain their equilibrium swollen volumes in less than 30 sec, while those formed at higher temperatures require about 1 h to reach their equilibrium state in water.

Moreover, if swollen PAMPS gels are immersed in acetone, those prepared below -8°C attain their equilibrium collapsed state in 5 to 10 min, while the hydrogels formed at higher temperatures are too weak to withstand the volume changes.

Thus, decreasing T_{prep} below -8°C results in the formation of superperfast-responsive PAMPS hydrogels, which are also stable against volume changes.

Keywords: Hydrogel, swelling, freezing, macroporous.

Giriş

Hidrojel­ler, kuru ağırlıklarının binlerce katı kadar suyu absorplayabilen hidrofilik polimer ağ­yapılardır. Hidrofilik özelliklerinden ötürü, biyoteknoloji ve biomedikal alanlarda geniş kullanım alanları bulmuşlardır (Okano ve Sakurai, 1990). Polimer kompozisyonlarının değiştirilmesiyle, fiziksel cevap vermelerinin de değiştirilebilmesi hidrojel­leri oldukça önemli malzemeler haline getirmiştir. Bununla birlikte, bir dış uyarıcıya karşı hacimlerini ve/veya şekillerini değiştirebilirler. Bu tür davranış gösterebilen hidrojel­lere “cevap verebilen” veya “akıllı” hidrojel­ler denir. Cevap verebilen hidrojel­ler, pH, sıcaklık, biyokimyasal ajanlar v.s gibi dış uyarıcılara karşı büyük hacim değişiklikleri göstermektedirler (Shibayama ve Tanaka, 1993).

Cevap verebilen hidrojel­ler son yıllarda oldukça önem kazanmış, yapay organlar, kontrollü ilaç salınım sistemleri, superabsorbanlar ve sensörler gibi birçok alanda kullanılmışlardır (Santulli vd., 2005). Bu tür dış uyarıcıya cevap veren sistemlerin performansını etkileyen en önemli parametre, dış etkiye cevap verme hızıdır. Ancak, yapay organ gibi bazı uygulamalarda, hızları yavaş olan geleneksel hidrojel­ler bu gereksinimi karşılayamamaktadır. Dolayısıyla bu yavaş şişme hızı hidrojel­lerin teknolojik kullanımını kısıtlamaktadır. Uygulama alanlarını genişletmek için hızlı şişme özellikleri olan yeni tip hidrojel­lerin yapılması gerekmektedir. Hızlı şişen hidrojel­ler sentezlenmesi, bilimsel ve teknolojik açıdan ilgi çeken bir çalışma konusu olmuştur. Bunun için, mikrometrenin altında büyüklüğe sahip jel parçaları, yüzeylerinde bir ucu serbest doğrusal polimer zincirleri ile kaplanmış jeller ve makrogözenekli jeller gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Yoshida vd., 1995; Oh vd., 1998; Okay, 2000). Makrogözenekli jeller elde etmek için ise, ağyapı oluşum prosesi sırasında faz ayrımı oluşturma yaygın bir yöntem olarak kullanılmıştır (Seidl vd., 1967; Kun ve Kunin, 1968).

Son zamanlarda, dıştan gelen uyarılara hızlı cevap veren makrogözenekli jeller elde etmek için yeni ve kontra bir yöntem olan kriyopolimerizasyon adı verilen düşük sıcaklıklarda polimerizasyon kullanılmıştır. Bu yöntemle, mikrometre

boyutlarında gözenekleri olan, makrogözenekli jeller elde edilir. Lozinsky ve arkadaşları suyun donma sıcaklığının altında polimerizasyon reaksiyonlarını incelemişler ve bu yolla makrogözenekli jeller hazırlamışlardır (Lozinskii vd., 1997; Lozinsky, 2002). Kullanılan çözücünün donma noktasının altındaki sıcaklıklarda reaksiyonların gerçekleşebilmesinin, monomerlerin ve başlatıcının görünürde donmuş gibi gözüken sistemin, donmamış bölgelerinde yoğunlaşmaları sayesinde mümkün olduğunu göstermişlerdir. Reaksiyon sadece bu donmamış bölgelerde ilerler ve makrogözenek kanalları olan bir polimer ağyapının oluşmasına yol açar. Bu şekilde sentezlenen ve makrogözenekleri olan bu hidrojel­leri “kriyojel” olarak adlandırılmışlardır.

Bu kriyojelleşme sistemlerinde, ağyapı oluşması esnasında faz ayrımı olmamasına rağmen, reaksiyon sisteminin donmuş bölgeleri (buz kristalleri) jelleşme boyunca bir kalıp görevi görür, oda sıcaklığında kristallerin erimesiyle mikron boyutlarında gözenekleri olan bir yapı oluşur (Lozinsky, 2002).

Bu çalışmada, kriyojelleşme tekniği, 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit sodyum tuzu (AMPS) monomeri kullanılarak poli (AMPS) (PAMPS) hidrojel­lerinin sentezlenmesi için kullanılmıştır. AMPS monomeri ile N,N-metilenbisakrilamid (BAAm) çapraz bağlayıcısının kopolimerizasyonu sulu ortamlarda gerçekleştirilmiştir. İki fazlı morfolojiye sahip hidrojel­leri hazırlarken en uygun sentez sıcaklığını bulmak için jel hazırlama sıcaklığı değiştirilmiştir. Jel sentezleri, polimerizasyon sisteminin donma noktasının altında ve üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Aşağıda da görüleceği gibi, -8°C'nin altında sentezlenen jellerin bir dış uyarıcıya çok hızlı cevap verdikleri bulunmuştur. Hidrojel­lerin, boyutlarından bağımsız olarak, suda ve asetonda süper hızlı şişme-büzülme kinetiği göstermelerinin, hacim değişimlerine karşı dayanıklı gözenek yapılarından dolayı olduğu ortaya konulmuştur.

Deneysel çalışmalar

Kimyasallar

Monomer olarak kullanılan (AMPS-H⁺, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulma-

dan stok çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır. Bunun için 20 g AMPS-H⁺'nin 40 mL distile su içinde çözünmesi sağlanmıştır. Soğutma altında bu çözeltiliye 10 mL ağırlıkça %30'luk NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözelti pH'i 7.00 olana kadar 1M NaOH ile titre edilmiştir ve distile su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır. AMPS stok çözeltisinin 1 mL si 0.966 mmol AMPS içermektedir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan BAAM (Merck), başlatıcı olarak APS (Merck) ile hızlandırıcı TEMED (Carlo Erba), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır. Jellerin sentezinde ve şişme denemelerinde distile su kullanılmıştır.

Hidrojellerin sentezi

PAMPS hidrojelleri, AMPS'nin BAAM (17 mol %) ile suda -22°C ile 25°C arasında değişen çeşitli jel hazırlama sıcaklıklarında gerçekleştirilen serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile hazırlanmışlardır. APS (3.51 mM) ile TEMED (0.25 mL / 100 mL) redoks başlatıcı sistemi olarak kullanılmıştır. Başlangıç monomer konsantrasyonu (AMPS + BAAM) % 5 w/v' de sabit tutulmuştur. Yapılan denemelerde önce AMPS, BAAM ve TEMED'in sulu çözeltisi hazırlanmış, çözeltiliden su-buz banyosu içerisinde 15 dakika süre ile N₂ gazı geçirilmiş ve ardından başlatıcı APS stok çözeltisinden eklenmiştir. Hemen ardından reaksiyon sistemi 4 mm iç çaplı tüplere aktarılarak bir kriyostat içerisinde istenilen polimerizasyon sıcaklığında 1 gün süreyle tutulmuştur. Reaksiyon sonunda tüpler kırılarak alınan jel örnekleri su içerisinde bekletilmiştir.

Elastisite ölçümleri

Hidrojellerin mekanik özellikleri laboratuvarımızda geliştirilen tek eksenli sıkıştırma test cihazında ve oda sıcaklığında incelenmiş olup jel örneklerine etki eden kuvvet ve buna bağlı olarak jel örneğinin uzunluğundaki değişim %20 deformasyona kadar izlenmiştir (Sayil ve Okay, 2001).

Elastisite cihazında elastik modülü ölçülecek jel, elektronik hassas terazi üzerine yerleştirilerek PTFE kaplı olan bir piston yardımıyla tek eksenli olarak sıkıştırılmaktadır. Bu şekilde jelle

düşey ekseninde uygulanmış olan kuvvet teraziden okunan m değerinden $F=m.g$ olarak hesaplanır ($g = 9.80 \text{ m/s}^2$). Jele uygulanan kuvvet sonucu jelde düşey eksen boyunca oluşan deformasyon (Δl) dijital komparatör yardımıyla 0.001 mm. hassasiyetle ölçülmekte olup (Δl) jelin başlangıç uzunluğu (l_0) ile jelin deformasyona uğradıktan sonraki uzunluğu (l) arasındaki farka eşittir. Her bir ölçümde jelle piston ile bir kuvvet uygulayıp 20 saniye beklenildikten sonra kuvvet ve deformasyona ait değerler kaydedilmiş olup jelin başlangıç uzunluğunun yaklaşık %20'si deforme edilene kadar ölçümlere devam edilmiştir. f , jel örneğinin birim bozulmamış yüzeyine etki eden basınç ve α deformasyon oranı olmak üzere jellerin sentez sonrası durumdaki elastik modülü G , $f = G (\alpha - \alpha^2)$ lineer bağıntısının eğiminden hesaplanmıştır (Treloar, 1975).

Şişme ölçümleri

Jellerin şişme ölçümleri volumetrik olarak yapılmıştır. Suda yaklaşık 2-3 hafta bekletilerek termodinamik şişme dengesine gelmiş olan jel örneklerinin çapları kumpas (Mitutoyo Digimatic Caliper, Series 500) ve/veya Mikroskop-Görüntü Analiz Sistemi yardımı ile (XSZ single Zoom microscope + image analyzing system Image-Pro Plus) ölçülmüştür. Jellerin şişme dereceleri, şişmiş jellerin normalize edilmiş denge hacimleri V_{eq} , $V_{eq} = (D/D_0)^3$ denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte D_0 ve D , sırasıyla jelin sentez sonrası ve şişmiş çapları'dır.

Jellerin şişme ve büzülme hızlarının belirlenmesi

Hidrojellerin şişme ve büzülme kinetiklerini incelemek amacıyla jeller iyi bir çözücü (su) içerisinde denge konumuna kadar şişirilmiş, ardından kötü bir çözücü (aseton) içerisine atılarak büzülmeleri sağlanmış ve büzülme prosesi gravimetrik olarak izlenmiştir. Bu amaçla, belli zaman aralıklarında jel örnekleri kötü çözücünden çıkarılarak tartılmıştır. Asetonda denge konumuna kadar büzülen jel örnekleri daha sonra tekrar suya aktarılmış ve yine belli zaman aralıklarında çıkarılarak tartılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ($q_w = m/m_{dry}$) denklemi yardımı bulunan bağıl jel ağırlığı q_w ile ifade edilmiştir. Bu denklemde, m jel örneğinin t anındaki ağırlığı, m_{dry} ise jelin kuru ağırlığı'dır.

Jellerin morfolojileri

Polimer ağyapılarının morfolojileri taramalı elektron mikroskop (SEM, Jeol 5600 LV) yardımı ile incelenmiştir. SEM ölçümleri öncesi numuneler 3 dakika boyunca Emscope SC-500 Instrument cihazı ile altınla kaplanmıştır.

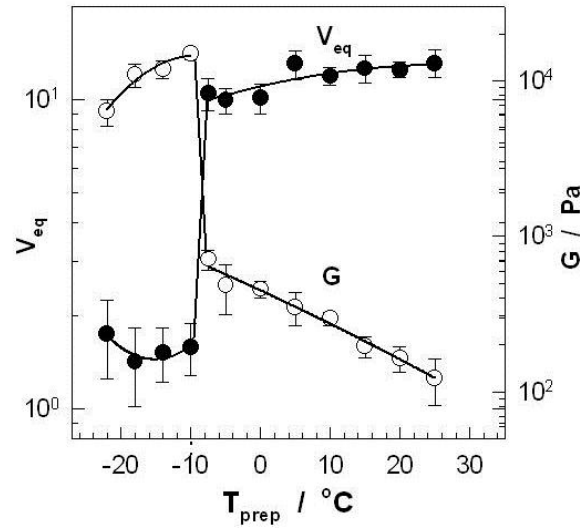
Sonuçlar ve tartışma

PAMPS hidrojelleri, %5 w/v başlangıç monomer konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Monomer karışımındaki çapraz bağlayıcı BAAm içeriği %17 mole ayarlanmıştır. Jel hazırlama sıcaklığı T_{prep} , -22°C ve 25°C arasında değiştirilmiştir. T_{prep} 'in, reaksiyonların yürütüldüğü termostatlı su banyosunun sıcaklığı olduğuna dikkat edilmelidir. Monomer çözeltisine APS başlatıcısının eklenmesi 0°C 'de olduğundan, reaksiyonlar APS eklenme anından reaksiyon sıcaklığının T_{prep} 'e gelmesi anına kadar izotermal olmayan şekilde ilerler. Tekrar üretilebilir ısıtma, soğutma veya donma koşulları elde etmek için, aynı hacim ve şekildeki reaksiyon karışımları kullanılmıştır. APS eklenmesi ve reaksiyon sisteminin termostat aktarılması arasındaki zaman periyodu da hassas şekilde kontrol edilmiştir.

Bir günlük reaksiyon süresinden sonra gravimetrik ölçümler, monomer AMPS'nin polimer ağyapıya dönüşümünün %85'in üzerinde olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının donmuş ortamlarda da hızla ilerlediği bulunmuştur. Jellerin denge şişme ve elastik ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 1'de toplanmış olup jellerin denge hacimleri V_{eq} (içi dolu semboller) ve elastik modülleri G (içi boş semboller) jel hazırlama sıcaklığı T_{prep} 'in bir fonksiyonu olarak görülmektedir.

T_{prep} 'e bağlı olarak, Şekil 1'de, iki farklı davranış görülebilir. $T_{prep} = -8^{\circ}\text{C}$ veya üstünde, PAMPS jelleri 10^1 mertebesinde yüksek şişme oranı V_{eq} ile, 10^2 - 10^3 Pa oranlarında düşük elastik modül G göstermiştir. Ancak, T_{prep} 'in -8°C 'nin altına düşürülmesi, jellerin şişme oranlarında 10 kat azalma ve elastik modüllerinde 10 kat artmaya yol açmıştır. Sonuç olarak, PAMPS jellerinin şişme ve elastik özelliklerinin T_{prep} 'in -8°C 'nin altındaki sıcaklıklara indirilmesiyle belirgin bir şekilde değiştiği görülmüştür. Kuru-

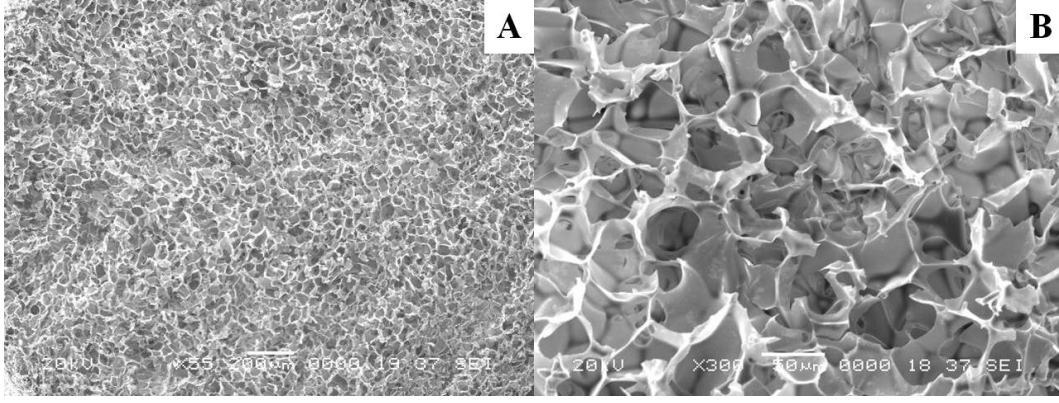
tulmuş jel numunelerinin morfolojileri SEM ile incelenmiştir. SEM analizleri, -8°C 'nin altında hazırlanan PAMPS ağyapılarının gözenekli morfolojiye sahip olduklarını göstermiştir. Şekil 2A'da $T_{prep} = -22^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanmış bir ağyapının mikroyapısı verilmektedir ve Şekil 2B'de aynı ağyapının daha yüksek büyütmedeki gözenekleri görülmektedir.



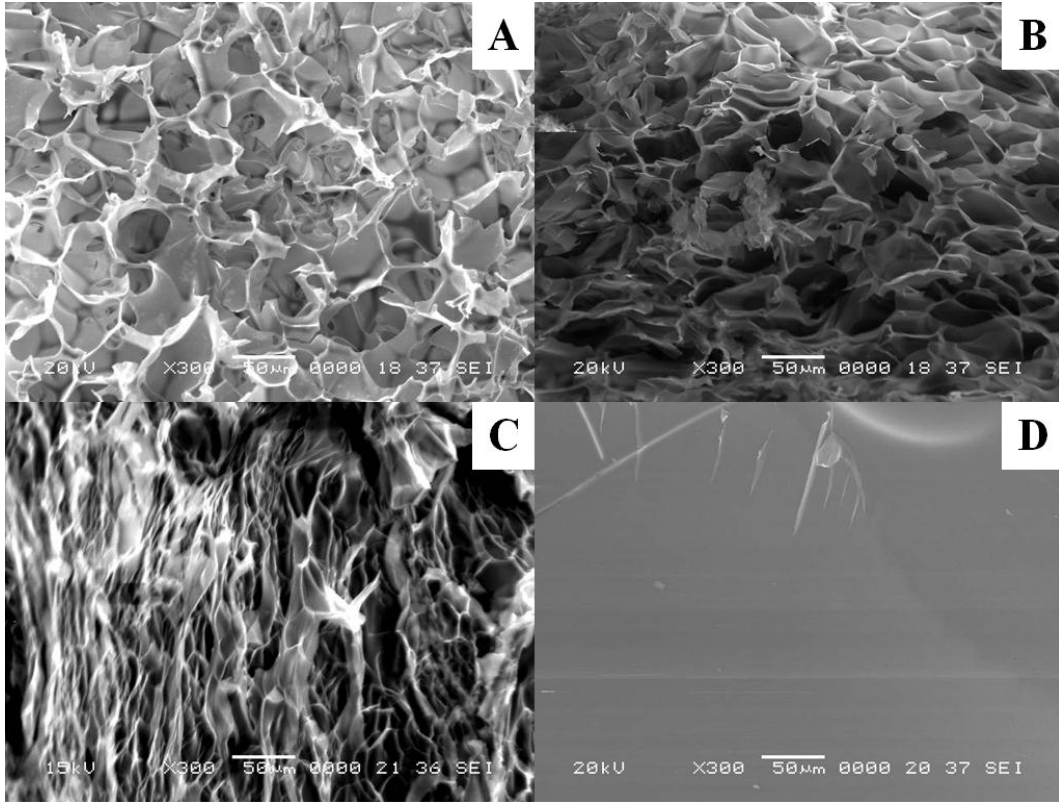
Şekil 1. PAMPS hidrojellerinin jel hazırlama sıcaklığı T_{prep} 'in bir fonksiyonu olarak gösterilen şişme V_{eq} ve elastik modül G değerlerinin değişimi

Şekil 2A'da, gözeneklerin geometrisi ve büyüklükleri oldukça düzensiz olmasına rağmen, yaklaşık 120° açılarla birbirine bağlı polihedral gözeneklerin düzenli oluşumu görülebilir. Bu tip bir mikroyapı, karnıbahara benzeyen ve değişik büyüklüklerde agregatlar içeren, reaksiyona bağlı faz ayrılma mekanizmasıyla oluşan makrogözenekli ağyapılardan belirgin bir şekilde farklıdır.

Şekil 3'te farklı jel hazırlama sıcaklıklarında sentezlenen PAMPS ağyapılarının SEM fotoğrafları gösterilmektedir. -8°C 'nin altında sentezlenen ağyapıların makrogözenekli olduğu ve gözenek çaplarının 30 - 50 μm arasında değiştiği, buna karşılık -8°C ve üzerinde sentezlenen ağyapıların gözenek içermediği görülmektedir. -10°C 'de sentezlenen jellerin gözenek duvarlarının dayanıksız olması nedeniyle, kurutma sırasında gözenek yapının çöktüğü düşünülmektedir.



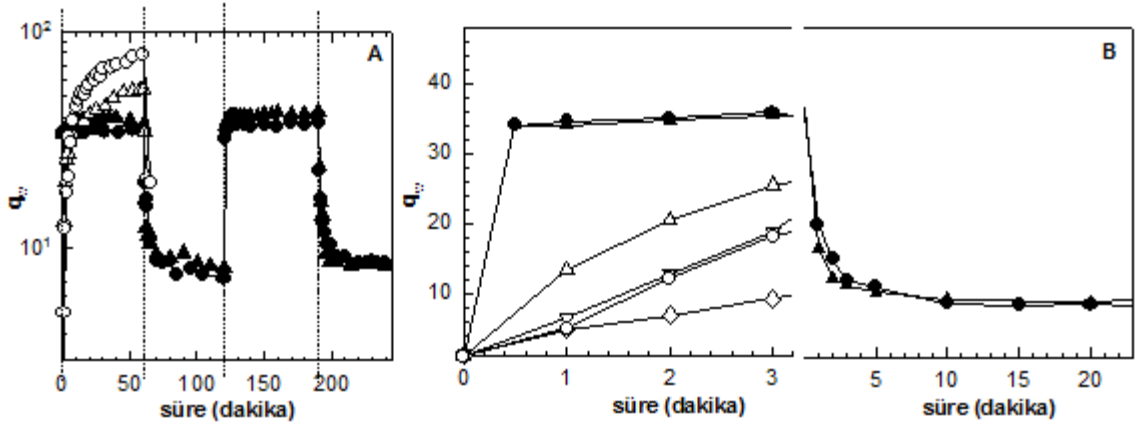
Şekil 2. $T_{prep} = -22^{\circ}\text{C}$ 'de sentezlenen PAMPS ağyapılarının x55 (A) ve x300 (B) büyütmelerde SEM görüntüleri



Şekil 3. Jel sentez sıcaklığı T_{prep} 'e bağlı olarak PAMPS jellerinin morfolojilerinin değişimi ($T_{prep} = -22^{\circ}\text{C}$ (A), -18°C (B), -10°C (C) ve -8°C (D))

Çeşitli T_{prep} 'lerde hazırlanan PAMPS hidrojel-leri sırasıyla suda ve asetonunda şişme ve büzülme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla kuru polimer ilk önce suya daldırılmış ve jelin ağırlık değişimi şişme süresinin fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Suda denge haline ulaştıktan sonra şişmiş hidrojel asetona daldırılmış ve büzülme

işlemi sırasındaki ağırlık azalması zamana bağlı olarak gözlenmiştir. Jel numunesinin hacim değişikliklerine karşı dayanıklılığını ölçmek için bu şişme-büzülme döngüsü iki kez tekrarlanmıştır. Tipik sonuçlar Şekil 4A'da gösterilmiştir ve bağlı şişme oranı q_w , şişme veya büzülme süresine karşı görülmektedir. Şekil 4A'da büzülme



Şekil 4. (A): PAMPS hidrojenlerinin suda şişme ve asetonda büzülme kinetikleri. Şekilde bağıl jel ağırlığı q_w , şişme veya büzülme süresinin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir (B): Hidrojellerin şişme ve büzülme proseslerinin başlangıçtaki periyodu. . $T_{prep} = -22$ (●), -18 (▲), -8 (◇), 0 (△), 15 (▽), ve 25°C (○))

ve şişme sürelerine bağlı olarak bazı jellerdeki q_w değerindeki değişim görülüyor. Tamamen tersinir şişme büzülme davranışı, -8°C 'nin altında sentezlenen tüm jel örnekleri kullanılarak elde edilebilmiştir. Ancak 21°C 'de sentezlenen jel örneği ise, asetonda büzülmesinden sonra, tekrar başlangıçtaki suda şişmiş ağırlık değerine ulaşmadan parçalanmaktadır. Şekil 4B, jellerin sırasıyla sudaki ve asetondaki başlangıçtaki şişme ve büzülme davranışlarını göstermektedir. -8°C 'nin altında oluşturulan jeller dengedeki şişmiş ve büzülmuş hacimlerine sırasıyla 30 saniye ve 5-10 dakikadan kısa bir sürede ulaşırken, daha yüksek sıcaklıklarda oluşturulan jellerin sudaki şişme denge hallerine ulaşmaları için yaklaşık bir saat süre gerekmektedir. (Şekil 4A). $T_{prep} = -8^\circ\text{C}$ altında sentezlenen jellerin, hızlı şişme büzülme davranışı göstermelerinin, hacim değişimlerine karşı dayanıklı gözenekli yapılarından dolayı olduğu ortaya konulmuştur.

Hidrojenlerin özelliklerindeki bu iyileşmelere karşın, geleneksel iyonik hidrojenlerle karşılaştırıldıklarında, makrogözenekli hidrojenler daha düşük hacimce şişme oranları göstermişlerdir.

Donmuş sistemlerde reaksiyonların ilerlemesi şu şekilde açıklanabilmektedir: Sulu bir monomer çözeltisi oda sıcaklığından itibaren örneğin -10°C ye kadar soğutulduğunda, 0°C 'de su donmaya ve buz kristalleri ayrılmaya başlar. Donmakta olan su, içinde çözünmüş monomeri

donmamış olan bölgelere doğru atarak bu bölgelerin monomer konsantrasyonunu artırır. Buz kristallerinin miktarının artışı ile giderek donmamış bölgedeki monomer konsantrasyonu ve dolayısıyla bu bölgelerin viskozitesi artar ve donmaları zorlaşır. Diğer yandan donmamış bölgelerde oluşmaya başlayan polimer zincirleri de yüzeylerinde hidrate, bağlı su moleküllerini donmadan tutabilirler. Yapılan hesaplamalar -20°C sıcaklıklarda bile "görünür olarak donmuş" sulu çözeltilerde %10 oranında donmamış halde çözeltinin kalabildiğini göstermektedir (Arvidsson vd., 2003). Sonuç olarak polimerizasyon reaksiyonları sadece donmamış bölgelerde ilerlemekte ve reaksiyon sonunda donmuş bölgelerin eritilmesi sonucu mikrometre boyutlarında gözenekler içeren ve dış etkenlere çok hızlı şişen jeller (kriyojenler) elde edilmektedir.

Sonuçlar

- Uygulama alanlarında, hidrojenlerin dışarıdan gelen uyarılara cevap hızı çok önemlidir. Bu hızın düşük olması, bilim dünyasını farklı jel tasarımları için araştırmalara yöneltmiştir. Bu amaç doğrultusunda, reaksiyon sisteminin donma noktasının altında ve üstündeki sıcaklıklarda (-25°C ile 25°C arasında) çok sayıda PAMPS hidrojenleri sentezlenmiş ve elde edilen jeller karakterize edilmiştir.
- Yapılan çalışmalarda, monomerin polimer ağyapıya dönüşümünün % 85'in üzerinde ol-

duğu saptanmıştır. Dolayısıyla, polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının donmuş ortamlarda da hızla ilerlediği bulunmuştur. PAMPS hidrojellerinin -8°C'nin altında sentezlenmesi ile içerisinde 30-50 µm boyutlarında gözenekler içeren ağyapılar elde edilmiştir.

- PAMPS hidrojellerinin gözenekli ağyapıları, onların dıştan gelen uyarılara anında cevap verebilmelerini sağlamıştır.

Kaynaklar

- Arvidsson, P., Plieva, F.M., Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., (2003). Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent, *Journal of Chromatography A*, **986**, 2, 275-290.
- Kun, K.A. ve Kunin, R., (1968). Macroreticular Resins .3. Formation of Macroreticular Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, **6**, 10PA, 2689-2701.
- Lozinskii, V.I., Kalinina, E.V., Grinberg, V.Y., Grinberg, N.V., Chupov, V.V. ve Plate, N.A., (1997). Thermoresponsible cryogels based on cross-linked poly (N,N'-diethylacryl-amide), *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya a & Seriya B*, **39**, 12, 1972-1978.
- Lozinsky, V. I. (2002). Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: Preparation, properties and application. *Russian Chemical Reviews* **71**, 6, 489-511.
- Oh, K.S., Oh, J.S., Choi, H.S. ve Bae, Y.C., (1998). Effect of cross-linking density on swelling behavior of NIPA gel particles, *Macromolecules*, **31**, 21, 7328-7335.
- Okano, T. ve Sakurai, Y., (1990). Organic polymer gels, Yamauchi, A., eds, Gakkai Shuppan Center, Tokyo, 66.
- Okay, O. (2000). Macroporous copolymer networks, *Progress in Polymer Science*, **25**, 6, 711-779.
- Santulli, C., Patel, S.I., Jeronimidis, G., Davis, F.J. ve Mitchell, G.R., (2005). Development of smart variable stiffness actuators using polymer hydrogels, *Smart Materials & Structures*, **14**, 2, 434-440.
- Sayil, C. ve Okay, O., (2001). Macroporous poly(N-isopropyl)acrylamide networks: Formation conditions, *Polymer*, **42**, 18, 7639-7652.
- Seidl, J., Malinsky, K., Dusek, K. ve Heitz, W., (1967). Makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographie und zur Darstellung von Ionenaustauschern, *Advances in Polymer Science*, **5**, 113-213.
- Shibayama, M. ve Tanaka, T., (1993). Volume phase-transition and related phenomena of polymer gels, *Advances in Polymer Science*, **109**, 1-62.
- Treloar, L. R. G. (1975). The physics of rubber elasticity, 3rd Edition, Clarendon Pres, Oxford.
- Yoshida, R., Uchida, K., Kaneko, Y., Sakai, K., Kikuchi, A., Sakurai, Y. ve Okano, T., (1995). Comb-type grafted hydrogels with rapid deswelling response to temperature-changes, *Nature*, **374**, 6519, 240-242.